

ՀԱՅ ԴՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ Թ.Օ. ՉԱԲԿՅԱՆ

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ԴԱՍԸՆԹԱՅ



ԵՐԵՎԱՆ, 2011

Վ.Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Թ.Օ. ՉԱՔՐՅԱՆ

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԴԱՍԸՆԹԱՑ

ԵՐԵՎԱՆ
ՀՊԱՀ
2011

ՀՏԴ 547(07)
ՊՄԴ 24.2y7
Դ 801

Աշխատանքը հավանության է արժանացել ՀՊԱՀ-ի գիտական խորհրդի կողմից (25.02.2011թ, արձանագրություն 6)

- Մասն. խմբագիր՝ ՀՊԱՀ-ի պետիցիոնների սինթեզի և փորձարկման պրոբլեմային լաբորատորիայի ավագ գիտաշխատող, քիմ. գիտ. թեկնածու՝ Կ.Ա.Էլիազյան
- Գրախոսներ՝ ՀՊՏՀ-ի բնական գիտությունների և տեխնոլոգիայի ամբիոնի պրոֆեսոր, ք.գ.դ.՝ Մ.Գ.Զալինյան
ԵՊՀ-ի օրգանական քիմիայի ամբիոնի դոցենտ, ք.գ.թ.՝ Ի.Լ.Ալեքսանյան
ՀՊԱՀ-ի կենսաքիմիայի ամբիոնի վարիչ, կ.գ.դ., պրոֆեսոր՝ Ռ.Գ. Քամայան
- Խմբագիր Ս.Մ. Սուքիասյան

Դ 801

Դոկլայթյան Վ.Վ. Զաքրյան Թ.Օ.

Օրգանական քիմիայի դասընթաց/Վ.Վ. Դոկլայթյան, Թ.Օ. Զաքրյան; Խմբ.՝ Ս.Մ. Սուքիասյան. - Եր.: ՀՊԱՀ, 2011. – 496 էջ:

Դասագիրքը կազմված է դասական օրգանական քիմիայի սկզբունքներին համապատասխան, այսինքն, նախ դասակարգված են ածխաջրածիններն ըստ ածխածնի ատոմների միջև եղած կապերի տեսակների, ապա նկարագրված են դրանց ֆունկցիոնալ ածանցյալների ալիֆատիկ, կարբոցիկլիկ և հետերոցիկլիկ շարքերը:

Լուսաբանված են օրգանական քիմիայի տեսության հիմնական հարցերը, կարևորագույն օրգանական ռեակցիաների մեխանիզմի ժամանակակից տեսակետները: Տրված է բոլոր դասերի միացությունների էկոլոգիական նկարագիրը:

Հաշվի առնելով մայրենիով նման դասագրքերի պակասը, այն կարող է որպես ձեռնարկ ծառայել ոչ քիմիական մասնագիտությունների բուհերի առկա ինչպես նաև հեռակա ուսուցման ուսանողների համար:

ISBN 978-9939-54-396-3

ՀՏԴ 547(07)
ՊՄԴ 24.2y7

© Վ.Վ. Դոկլայթյան, Թ.Օ Զաքրյան, 2011
© Հայաստանի պետական ագրարային համալսարան, 2011

ԱՌԱՋԱԲԱՆ

Դասագիրքը կազմված է ագրոնոմիական և տեխնոլոգիական մասնագիտությունների համար նախատեսված ծրագրին համապատասխան:

Օրգանական քիմիայի հիմնական բաժինները լուսաբանված են ժամանակակից տեսական և գործնական մակարդակով, որն անհրաժեշտ է գյուղատնտեսության և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման բնագավառում աշխատող մասնագետներ պատրաստելու համար, քանի որ օրգանական քիմիան հանդիսանում է գյուղատնտեսական բուհում դասաանդվող առարկաների՝ բույսերի և կենդանիների ֆիզիոլոգիա, կենսաքիմիա, ագրոքիմիա, մանրէակենսաբանություն, հողագիտություն, բույսերի և կենդանիների պաշտպանության միջոցների քիմիա, ագրոէկոլոգիա և այլնի հիմքը:

Համարյա բոլոր մասնագիտական առարկաները՝ հողագիտություն, բուսաբուծություն (այդ թվում՝ բանջարաբուծություն, պտղաբուծություն, մարգագետնաբուծություն, անտառագիտություն, անասնաբուծություն, անասնաբուծություն և այլն) կիրառում են բույսերի և կենդանիների մեջ առկա օրգանական նյութերի բաղադրության, կառուցվածքի և հատկությունների վերաբերյալ գիտելիքները:

Այս առումով նշված մասնագիտությունների համար շատ կարևոր բաժինները (լիպիդներ, ածխաջրեր, ամինաթթուներ, սպիտակուցներ և այլն) շարադրված են ծավալուն: Առանձին գլուխ է նվիրված կենսաբանորեն ակտիվ միացություններին և գյուղատնտեսությանը:

Համառոտ տեղեկություն է տրված ՀՊԱՀ-ում ընդհանուր քիմիայի ամբիոնին կից պեստիցիդների սինթեզի և փորձարկման լաբորատորիայում վերջին 50 տարում սինթեզված և երաշխավորված կարևորագույն պեստիցիդների կիրառության մասին:

Հաշվի առնելով արդի պայմաններում բնության պաշտպանության խիստ կարևոր խնդիրը, համապատասխան բաժիններում տրված է տվյալ դասի միացությունների էկոլոգիական բնութագիրը:

ԳԼՈՒԽ I

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ՆԱԽԱՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

§1.1 Օրգանական քիմիա առարկան

Օրգանական միացությունների բաղադրության մեջ մտնող հիմնական տարրը հանդիսանում է ածխածինը: Դրա համար էլ Ա.Մ.Բուտլեբովը օրգանական քիմիան բնորոշում է որպես **ածխածնի միացությունների քիմիա**: Սակայն ածխածնի որոշ միացություններ (CO , CO_2 , CS_2 , H_2CO_3 և այլն) ուսումնասիրվում են անօրգանական քիմիայում: Նշանակում է անօրգանական և օրգանական քիմիաների միջև խիստ սահմանազատում դնել չի կարելի, երկու առարկաներն էլ ունեն շփման կետեր: Հաշվի առնելով այդ, ավելի ճշգրիտ, օրգանական քիմիան բնութագրում են որպես **ածխաջրածինների և դրանց ածանցյալների քիմիա**: Օրգանական քիմիան կապված է ոչ միայն անօրգանական քիմիայի, այլև կենսաբանության հետ: Յուրաքանչյուր բուսական և կենդանական բջիջ հիմնականում կազմված է օրգանական նյութերից, իսկ նյութափոխանակությունը, որ կենսագործունեության հիմքն է համարվում, գլխավորապես օրգանական միացությունների փոխարկումների արդյունք է: Ահա թե ինչու օրգանական քիմիան ընկած է այնպիսի գիտությունների հիմքում ինչպիսիք են կենսաքիմիան, բույսերի և կենդանիների ֆիզիոլոգիան և այլն:

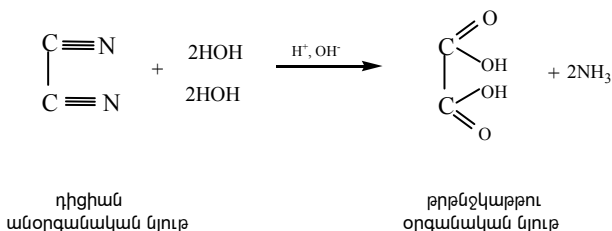
Օրգանական քիմիան, համեմատաբար երիտասարդ գիտություն է, մինչդեռ օրգանական նյութերի հետ մարդը շփվել է շատ վաղ ժամանակներում: Այսպես, նա դեռ քաղաքակրթության արշալույսին կարողացել է ստանալ քացախ, դաբաղել է կենդանիների կաշին, բույսերից անջատել է զանազան դեղամիջոցներ և այլն: Բայց այդ ժամանակներում մարդիկ չէին կարողանում անջատել օրգանական միացությունները, այլ գործածում էին դրանց բնական խառնուրդները:

Օրգանական քիմիան որպես գիտություն ձևավորվել է XIX դարի սկզբին: Այդ ժամանակաշրջանում շվեդացի քիմիկոս Բերցելիուսը քի-

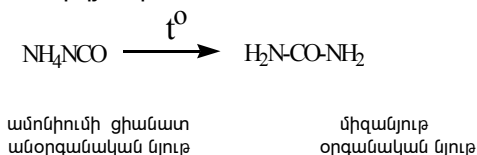
միային նվիրված դասագիրք գրեց, որտեղ նա առաջին անգամ մինչ այդ հայտնի բոլոր քիմիական միացությունները բաժանեց երկու դասի.

1) Անօրգանական միացություններ և դրանց ուսումնասիրող քիմիան՝ անօրգանական: Այս դասի մեջ ընդգրկվեցին օքսիդները, հիմքերը, թթուները, աղերը: Բերցելիուսը նկատի ուներ այդ նյութերի հանքային ծագումը, որպես անկենդան աշխարհի մի մաս:

2) Օրգանական միացություններ և դրանց ուսումնասիրող քիմիան՝ օրգանական: Դրա մեջ դասվում էին այն միացությունները, որոնք գոյանում են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում և այդ պատճառով ստացան օրգանական միացություններ անունը: Ըստ Բերցելիուսի օրգանական միացությունները գոյանում են միմիայն բույսերի և կենդանիների մեջ, այսպես կոչված «կենսուժի» շնորհիվ: Բերցելիուսի առաջ քաշած սխալ տեսակետը սկիզբ դրեց «վիտալիզմ» կոչվող իդեալիստական տեսությանը: Վիտալիզմի հակազիտական էությունը առաջին անգամ հերքվեց Բերցելիուսի աշակերտ Վյոլլերի կողմից: Նա 1824թ. դիցիանի հիդրոլիզից ստացավ թրթնջկաթթու, որը մինչ այդ անջատում էին թրթնջուկից.



իսկ 1828թ. ցիանաթթվական ամոնիումի տաքացումից ստացավ միզանյութ, մի օրգանական նյութ, որը հանդիսանում է կենդանի օրգանիզմի կենսագործունեության արդյունք.



Վյոլլերի աշխատանքները բախտորոշ նշանակություն ունեցան օրգանական քիմիայի հետագա զարգացման համար, խթանելով այն ուսումնասիրությունները, որոնք տարվում էին անօրգանական նյութերից օրգանական միացություններ ստանալու շուրջը: Հետագայում Կոլ-

բեն ելանյութ ունենալով փայտածուխ, ծծումբ, քլոր և ջուր աստիճանական փոխարկումներով ստացավ քացախաթթու: Կուչերովը կրաքարի, ածխածնի և ջրի օգնությամբ ստացավ քացախալոգեհիդ: Օրգանական սինթեզի զարգացման ընթացքում, քիմիկոսները անօրգանական նյութերից օրգանական նյութերի ստացմանը զուգընթաց, պարզագույն օրգանական միացությունները փոխարկում էին ավելի բարդերի: Այսպես, 1854թ. Բերտլոն գլիցերինը տաքացնելով բարձրակարգ կարբոնաթթուների հետ սինթեզեց ճարպ: 1861թ. Բուտլերովը մրջնալոգեհիդից ստացավ շաքարային նյութ: Այսպիսով ապացուցվեց, որ օրգանական նյութերի ստացման համար ոչ մի կենսական ուժ պետք չէ և լաբորատոր պայմաններում հնարավոր է իրականացնել թե անօրգանական և թե օրգանական նյութերի սինթեզը:

Այստեղից էլ կարելի է եզրակացնել՝

1) Անօրգանական և օրգանական միացությունների միջև չկա անջրպետ:

2) Սկզբունքորեն հնարավոր է անօրգանական նյութերից անցնել օրգանական նյութերին կամ համեմատաբար պարզ օրգանական նյութերից անցնել ավելի բարդերի:

3) Քիմիայի օրենքները կիրառելի են ինչպես անօրգանական այնպես էլ օրգանական նյութերի համար:

Զնայած այս որոշակի ընդհանրություններին, այնուհանդերձ օրգանական միացությունները իրենց ծագումով, հատկություններով, նրշանակությամբ և վերջապես բազմազանությամբ տարբերվում են անօրգանական միացություններից:

§1.2. Օրգանական միացությունների առանձնահատկությունները և տարբերիչ գծերը անօրգանական նյութերից

1. Մեր մոլորակի վրա օրգանական նյութերը գոյացել են ավելի ուշ, քան անօրգանական նյութերը:

2. Օրգանական միացությունները հանդիսանում են մատերիայի զարգացման ավելի կատարելագործված ձևեր, քան անօրգանական նյութերը: Օրգանական միացությունների շարքին պատկանող այնպիսի բարդ նյութեր, ինչպիսիք են ճարպերը, շաքարները, սպիտակուցները, ֆերմենտները ավելի բարդ էվոլյուցիայի արդյունք են, քան օքսիդները, հիմքերը, թթուները, աղերը:

3. Օրգանական միացությունները հանդիսանում են բուսական և կենդանական օրգանիզմների կենսագործունեության կրողները և բացառիկ նշանակություն ունեն ժողովրդական տնտեսության համար՝ պլաստմասսաների, ներկերի, դեղանյութերի, շարժիչային վառելանյութի, քսայուղերի, մանրաթելերի, պայթուցիկ նյութերի, լուծիչների, բույսերի պաշտպանության քիմիական միջոցների և այլնի արտադրությունը կապված է օրգանական նյութերի հետ:

4. Օրգանական միացությունները տարբերվում են անօրգանական միացություններից իրենց ֆիզիկա-քիմիական առանձնահատկություններով.

ա) Օրգանական նյութերն անկայուն են տաքացման նկատմամբ, հիմնականում մինչև 300°C տաքացնելիս հալվում են, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում ածխանում են կամ էլ այրվում՝ անջատելով ածխաթթու գազ և ջուր, իսկ անօրգանական նյութերի մեծամասնությունը կայուն է տաքացման նկատմամբ, չի այրվում, ունի բարձր հալման կետ:

բ) Օրգանական նյութերի միջև ռեակցիաները ավելի դանդաղ են ընթանում, քան անօրգանական նյութերի միջև, որովհետև ռեակցիաները օրգանական նյութերի մոտ ընթանում են մոլեկուլների միջև, իսկ անօրգանական նյութերի մոտ՝ իոնական են :

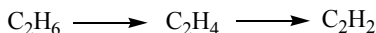
գ) Օրգանական միացություններն ավելի բազմազան են, դրանց թիվը մոտ 10 միլիոն է, իսկ պարբերական համակարգի բոլոր քիմիական տարրերից առաջացած անօրգանական միացությունները մեկ միլիոն էլ չեն կազմում:

§1.3. Օրգանական միացությունների բազմազանության պատճառը

1. Օրգանական միացությունների շարքում արտակարգ մեծ նշանակություն ունի իզոմերիայի երևույթը, որի համաձայն միևնույն քիմիական բաղադրությամբ նյութերը կարող են հանդես գալ տարբեր կառուցվածքով, հետևաբար և տարբեր հատկություններով: Անօրգանական քիմիայում իզոմերիայի եզակի օրինակների կարելի է հանդիպել (NH_4HSO_4 -ամոնիումի հիդրոսուլֆատ և $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{HSO}_3\text{H}$ – հիդրոքսիլ-ամինի հիդրոսուլֆիտ), մինչդեռ օրգանական միացությունների պարզագույն ներկայացուցիչներն անգամ առաջացնում են բազմաթիվ իզոմերներ: Օրինակ, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ բանաձևով ածխաջրածինը կարող է հանդես գալ 366319 իզոմերներով:

2. Օրգանական միացությունների բոլոր դասերը ուսումնասիրվում են հոմոլոգիական շարքերով: Շարքի յուրաքանչյուր անդամ իր նախորդից և հետնորդից տարբերվում է $(-\text{CH}_2-)$ խմբով, որը կոչվում է հոմոլոգիական տարբերություն:

3. Օրգանական միացությունները կազմում են իզոլոգիական շարքեր: Իզոլոգիական շարքի բոլոր անդամները պարունակում են նույն թվով ատոմների ատոմներ և իրարից տարբերվում են $(2\text{H})_n$ ջրածնի ատոմներով: Օրինակ՝



§1.4. Օրգանական միացությունների քիմիական կառուցվածքի տեսություն

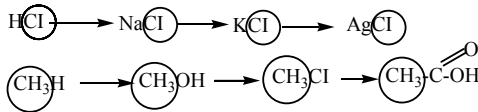
Օրգանական միացությունների կառուցվածքի տեսությունը ուսմունք է մոլեկուլներում ատոմների դասավորության, փոխադարձ կապի և փոխազդեցության մասին: 1861թ. Ա.Մ.Բուտլերովը ձևակերպեց գիտականորեն հիմնավորված և փորձնականորեն հաստատված օրգանական միացությունների կառուցվածքի տեսությունը, որը հանդիսացավ օրգանական քիմիայի հիմքը:

Մինչ այդ ստեղծվել էին այլ տեսություններ (ռադիկալների, տիպերի), որոնց կյանքը կարճ տևեց, բայց նպաստեցին բուտլերովյան կառուցվածքային տեսության կազմավորմանը:

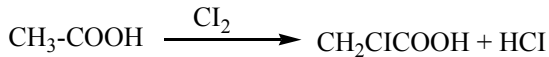
Ռադիկալների տեսություն

Այս տեսությունը կապված էր Բերցելիուսի էլեկտրաքիմիական տեսության հետ, ըստ որի բոլոր քիմիական միացությունները կազմված են դրական և բացասական մասնիկներից, որոնք ձգում են իրար: Ռադիկալային տեսությունը էլեկտրաքիմիական տեսության ձևափոխված կիրառությունն է օրգանական քիմիայում:

Ըստ ռադիկալների տեսության, օրգանական միացությունները կազմված են որոշակի խմբերից, որոնք քիմիական ռեակցիաների ժամանակ մնում են անփոփոխ և մի նյութի մոլեկուլից փոխանցվում են այլ նյութի մոլեկուլի մեջ, այնպես, ինչպես քիմիական տարրերի ատոմները մի մոլեկուլից անցնում են մյուսի մեջ: Այսպես կոչված «չփոփոխվող» ատոմների խմբերը կոչվեցին ռադիկալներ, օրինակ՝



Սակայն հետագայում պարզվեց, որ որոշ դեպքերում ռադիկալները փոփոխվում են: Այսպես, ֆրանսիացի քիմիկոս Ղյուման, քացախաթթվի քլորացումից ստացավ քլորքացախաթթու.

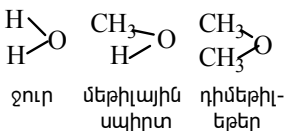


Այսպիսով, ռադիկալների տեսությունը հերքվեց իր տեղը զիջելով տիպերի տեսությանը:

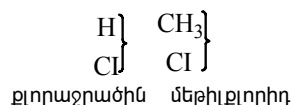
Տիպերի տեսություն

Եթե ռադիկալների տեսությունը ուշադրությունը կենտրոնացնում էր մոլեկուլի անփոփոխ մասի վրա, ապա տիպերի տեսությունը ընդգծում է մոլեկուլի փոփոխվող մասը: Առաջարկվում էր օրգանական միացությունները դիտել համապատասխան անօրգանական միացություններից առաջացած, վերջիններիս, մեկ կամ մի քանի ատոմները տեղակալված օրգանական խմբերով: Հետևաբար, օրգանական միացությունները կարելի է դիտել անօրգանական միացությունների տիպով: Տիպերի տեսության հիմնադիր Ժերարը առաջարկեց օրգանական միացությունները դասել ջրի, քլորաջրածնի, ամոնիակի տիպերին.

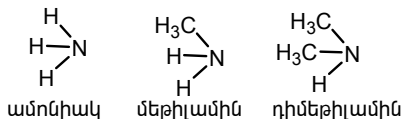
Ջրի տիպ



քլորաջրածնի տիպ



ամոնիակի տիպ

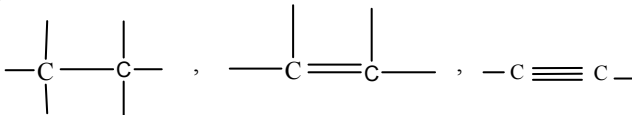


Տվյալ տիպին պատկանող միացությունները նման են նաև որոշ հատկություններով, օրինակ՝ մետաղական նատրիումը ռեակցվում է և՛ սպիրտի և ջրի հետ:

Օրգանական քիմիայի զարգացման ընթացքում սինթեզվում էին այնպիսի միացություններ, որոնց բանաձևերը անհնար էր տիպերի տեսությամբ բացատրել, այդ պատճառով էլ այն մերժվեց:

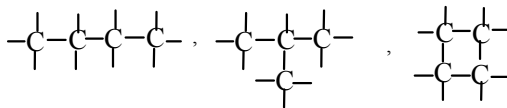
Օրգանական քիմիայի առաջընթացը պահանջում էր պարզաբանել՝ մոլեկուլները ատոմների պատահական կուտակումներ են, թե՞ որոշակի կառուցվածքով մասնիկներ: Այդ ժամանակահատվածում հավաքվել էին բավականին մեծ թվով տվյալներ, որոնք կարող էին հիմք հանդիսանալ մոլեկուլների կառուցվածքի հարցի պարզաբանմանը: Որոշիչ դեր խաղաց տարրերի վալենտականության հայտնաբերումը 1853թ. Ֆրանկլանդի կողմից: Պարզ դարձավ, որ ատոմները մոլեկուլներում կարող են միանալ որոշակի հարաբերությամբ իրենց վալենտականությանը համապատասխան: Մասնավորապես ապացուցվեց ածխածնի քառավալենտությունը (Կեկուլե, Կուպեր, 1858թ.):

Կեկուլեն և Կուպերը մշակեցին նաև օրգանական միացությունների կառուցվածքային համակարգ (համարյա ժամանակակից) գրծիկների օգնությամբ (մեկ գծիկը հավասար վալենտականության մեկ միավորի)։

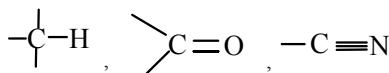


ուշադրություն դարձնելով այն փաստի վրա, որ ածխածնի ատոմները միանում են

ա) իրար հետ առաջացնելով բաց և փակ շղթաներ.

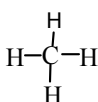


բ)այլ տարրերի հետ.

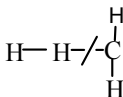


Չնայած այս բոլորին, մինչ Բուտլերովը, որոշ գիտնականներ գտնում էին, որ օրգանական միացությունների քիմիական կառուցվածք առհասարակ չկա, մոլեկուլում ատոմների միջև կապ չկա, քառսային վիճակ է և ոչ մի բանաձև չի արտահայտում նյութի կառուցվածքը: *Բուտլերովը առաջինը քիմիայում ներմուծեց քիմիական կառուցվածք հասկացությունը և իր տեսությունը ձևակերպեց հետևյալ դրույթներով.*

1. Մոլեկուլներում ատոմները դասավորված են որոշակի հաջորդականությամբ իրենց վալենտականությանը համապատասխան.

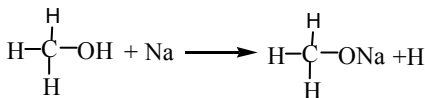
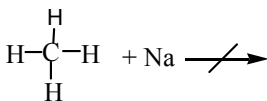


ճիշտ



սխալ

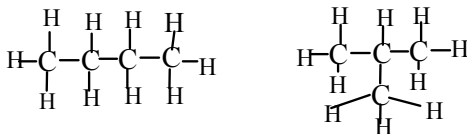
2. Մոլեկուլն առաջացնող ատոմներն ու ատոմների խմբերը փոխադարձաբար ազդում են մեկը նյութի վրա, որից էլ կախված է մոլեկուլի ակտիվությունը ու ռեակցիոնունակությունը.



3. Նյութի հատկությունները կախված են, ոչ միայն մոլեկուլում եղած ատոմների քանակից ու տեսակից, այլև դրանց միացման հաջորդականությունից, այսինքն քիմիական կառուցվածքից: Դրանով Բուտլերովը լուծեց *իզոմերիայի առեղծվածը*, այսինքն նա ցույց տվեց, որ միևնույն մոլեկուլային բանաձևով կարող են հանդես գալ տարբեր նյութեր, որոնք իրարից կտարբերվեն քիմիական կառուցվածքով, հետևապես և ֆիզիկա-քիմիական հատկություններով: Սրանից հետևում է, որ իմանալով նյութի հատկությունները կարելի է որոշել քիմիական կառուցվածքը կամ ելնելով կառուցվածքից կարելի է դատել նյութի հատկությունների մասին:

Այսպես, երեք ածխածնից կազմված շղթային ածխածնի չորրորդ ատոմը կարող է միանալ երկու ձևով. ա) ծայրային ատոմներից որևէ

մեկին կամ բ) կենտրոնական ածխածնին: Հետևաբար C_4H_{10} բանաձե-
վով միացության մեջ հնարավոր է ատոմների երկու տիպի դասավո-
րություն.



Այսպիսով C_4H_{10} մոլեկուլային բանաձևով կարող է հանդես գալ
երկու միացություններ, որոնք ունեն միևնույն որակական ու
քանակական բաղադրությունը և միաժամանակ միևնույն մոլեկուլային
զանգվածը: Երկու այսպիսի նյութերը կոչվում են *իզոմերներ*:

Բուտլերովի կառուցվածքային տեսության դրույթները մինչև օրս
չեն կորցրել իրենց նշանակությունը նոր տեսությունների զարգացման
գործում և ուժի մեջ են Բուտլերովի հետևյալ խոսքերը նախորդող տե-
սությունների վերաբերյալ.

*Հին տեսությունները այս կամ այն ձևով հանդես են գալիս նոր
տեսությունների ձևով: Դրանց առաջ քաշած օրինաչափությունները
ընդարձակվում և բացատրվում են ավելի լավ՝ նոր տեսություններով,
իսկ այն հայտնագործությունները, որոնց հանգեցրին հին տեսությու-
նները, հանդիսանում են դրանց ծառայությունների հուշարձանները:*

XIX դ վերջին կառուցվածքային տեսությունը համալրվեց մոլե-
կուլներում ատոմների տարածական դասավորության տեսությամբ
(ստերեոքիմիական տեսություն, Վանտ-Հոֆ, Լեբել):

Ներկայումս օրգանական միացությունների կառուցվածքի որոշ-
ման և հաստատման համար կիրառում են ինֆրակարմիր սպեկտրո-
սկոպիան, էլեկտրոնոգրաֆիան, միջուկային և էլեկտրոնային պարա-
մագնիսական ռեզոնանսը, մասսպեկտրոսկոպիան, քրոմատոգրա-
ֆիան և այլն: Ժամանակակից մարդու կյանքը դժվար է պատկերացնել
առանց օրգանական քիմիայի նվաճումների. նավթից, գազից, ածխից
հսկայական քանակությամբ սինթեզվում են բազմաթիվ օրգանական
նյութեր՝ կաուչուկներ, պլաստմասսաներ, մանրաթելեր, օրգանական
ապակի, լուծիչներ, ներկանյութեր, դեղամիջոցներ, բույսերի պաշտպա-
նության միջոցներ (հերբիցիդներ, ինսեկտիցիդներ, ֆունգիցիդներ,
բույսերի և կենդանիների աճը կարգավորող միջոցներ), որոնք կիրառ-
վում են ժողովրդական տնտեսության բոլոր բնագավառներում:

§1.5. Քիմիական կապ

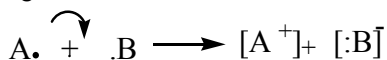
Օրգանական միացությունների մեծամասնությունը հիմնականում բաղկացած է մի քանի տարրերից՝ ածխածին, ջրածին, ազոտ, թթվածին, ծծումբ, իսկ դրանց բազմազանությունը որոշվում է մի կողմից միացությունների որակական և քանակական բաղադրությամբ, մյուս կողմից՝ ատոմների միացման կարգով և բնույթով:

Ատոմների միջև կապն իրագործվում է դրանց էլեկտրոնների փոխազդեցությամբ, հետևաբար քիմիական կապի տեսությունը պետք է լինի էլեկտրոնային տեսություն:

Քիմիական կապի հիմնական տեսակներն են՝ իոնական և կովալենտ:

Իոնական (էլեկտրավալենտ կամ հետերոպոլյար) կապ

Իոնական կապն առաջանում է այն ատոմների միջև, որոնք իրենց էլեկտրաբացասականությամբ խիստ տարբերվում են: Այս կապի առաջացման ժամանակ էլեկտրոնները մի ատոմից անցնում են մյուսին, առաջանում են տարանուն լիցքով իոններ, որոնք փոխադարձաբար ձգում են միմյանց:



Իոնական կապը բնորոշ է անօրգանական միացություններին, որով պայմանավորված է դրանց հալման և եռման բարձր կետերը, լավ լուծելիությունը պոլյար լուծիչներում, ռեակցիաների արագ ընթացքը, լուծույթների լավ էլեկտրահաղորդականությունը օրգանական նյութերի համեմատությամբ:

Կովալենտ (հոմեոպոլյար) կապ

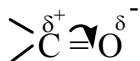
Երբ կապն առաջանում է էլեկտրաբացասականությամբ հավասար կամ իրարից քիչ տարբերվող ատոմների միջև, էլեկտրոնների փոխանցում մեկ ատոմից մյուսին տեղի չի ունենում: Այս դեպքում կապն առաջանում է չզույգված էլեկտրոնների ընդհանրացումով (երկու, չորս կամ վեց), որոնք մինչև կապի առաջացումը պատկանում են առանձին ատոմներին: Էլեկտրոնային զույգից յուրաքանչյուրն առաջացնում է մեկ կովալենտ կապ, որը նշանակում են գծիկով:



Կովալենտ կապը օրգանական քիմիայում ամենատարածված կապն է: Այն առաջանում է, երբ մեկ ատոմի էլեկտրոնային օրբիտալը

վերածածկվում է երկրորդ ատոմի օրբիտալով: Դրա արդյունքում առաջանում են կայուն էլեկտրոնային թաղանթներ (օկտետներ) էլեկտրոնների ընդհանրացումով և ոչ թե փոխանցումով:

Կովալենտ կապով մոլեկուլը կարող է լինել ոչ պոլյար եթե առաջանում է նման էլեկտրաբացասականությամբ ատոմների (օրինակ ջրածնի մոլեկուլը), կամ ատոմների խմբերի միջև ($H_3C : CH_3$): Եթե ատոմներից մեկը էլեկտրոնի նկատմամբ ունի ավելի մեծ խնամակցություն, ապա էլեկտրոնային ամպի խտությունը տեղաշարժվում է դեպի այդ ատոմը և մոլեկուլը կամ կապը դառնում է պոլյար: Օրինակ կարբոնիլային խմբի մեջ՝

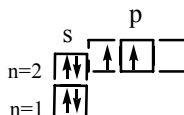


δ^+ և δ^- նշանները ցույց են տալիս, որ թթվածնի ատոմի վրա էլեկտրոնային ամպի խտությունը ավելի մեծ է (մասնակի բացասական լիցք), համապատասխանաբար ածխածնի ատոմի վրա ավելի փոքր (մասնակի դրական լիցք): Այսպիսով որքան մեծ է կովալենտ կապով ատոմների էլեկտրաբացասականության տարբերությունը, այնքան մոլեկուլը կամ կապը պոլյար է: Սակայն օրգանական միացություններում կապի պոլյարությունը հաստատուն մեծություն չէ: Այն հաճախակի փոփոխվում է մի շարք գործոնների ազդեցությամբ՝ գրոհող ռեագենտ, լուծիչի բնույթ և այլն: Բևեռացումը շատ կարևոր հատկանիշ է և շատ դեպքերում բացատրում է օրգանական միացությունների ֆիզիկա-քիմիական հատկություններն ու վարքագիծը: Բացի բևեռացումից, որը բնութագրում է քիմիական կապը ստատիկ վիճակում, յուրաքանչյուր կապ կարող է օժտվել նաև բևեռայնությամբ, այսինքն՝ արտաքին էլեկտրամագնիսական դաշտի ազդեցության տակ բևեռացումը փոփոխելու հատկությամբ:

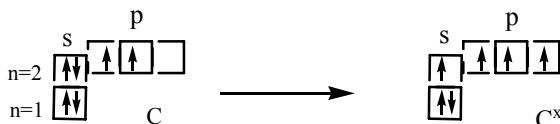
§1.6. Ածխածնի ատոմի կառուցվածքը և առանձնահատկությունները

Օրգանական միացությունների առանձնահատկությունները հիմնականում պայմանավորված են ածխածնի ատոմի կառուցվածքով: Ըստ էլեկտրոնային տեսության, ածխածինը գտնվելով քիմիական տարրերի պարբերական համակարգի երկրորդ պարբերության չոր-

րորդ գլխավոր ենթախմբում, ունի երկու էլեկտրոնային թաղանթ, կարգաթիվը 6 է: Էլեկտրոնային բանաձևը՝ $1s^2 2s^2 2p^2$

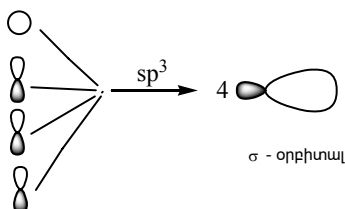


Ըստ բերված բանաձևի ածխածինը պետք է լինի երկվալենտ, սակայն պետք է հաշվի առնել նաև, որ քիմիական ռեակցիայի ժամանակ ածխածնի ատոմը գրգռվելով հանդարտ վիճակից ($1s^2 2s^2 2p^2$) անցնում է գրգռված վիճակի՝ $1s^2 2s^1 2p^3$ (C^x): Այդ ժամանակ երկրորդ մակարդակի 2 s էլեկտրոններից մեկը տեղափոխվում է ազատ p օրբիտալ.

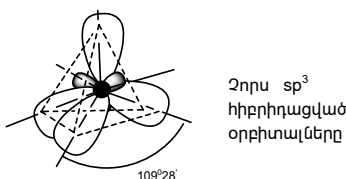


Այս տեղափոխության շնորհիվ առաջանում են չորս չզույգված էլեկտրոններ (մեկ s և երեք p): Դա հնարավոր է, որովհետև 2s և 2p վիճակները էներգետիկ առումով իրար մոտ են և ծախսված էներգիան չորս կապերի առաջացման ժամանակ փոխհատուցվում է (կոմպենսացվում): Հաշվի առնելով գրգռված վիճակի ածխածնի ատոմի կառուցվածքը, կարելի է դատել, որ, օրինակ մեթանի (CH_4) մոլեկուլի չորս վալենտական կապերը իրար համարժեք չեն (մեկ s-s և երեք s-p): Սա հակասում է փորձնական տվյալներին, որոնց համաձայն ածխածնի սիմետրիկ կառուցվածքի միացություններում (մեթան, քառաքլորաածխածին և այլն) բոլոր կապերը (C-H կամ C-Cl) համարժեք են: Այս փաստի տեսական բացատրությունը տալիս է, այսպես կոչված, ատոմական օրբիտալների հնարավոր հիբրիդացումը (միախառնումը) [Պոլինգ, Սլեյտեր, 1931թ.]: Հաստատված է, որ օրբիտալները չեն կարող գոյություն ունենալ մեկուսացված «մաքուր» ձևով, դրանք անպայման ազդում են իրար վրա: Մինիմում էներգիայով օժտված են միայն միախառնված, հիբրիդային օրբիտալները: Ածխածնի ատոմի համար հնարավոր է երեք վալենտական վիճակ հիբրիդացման տարբեր տիպերով:

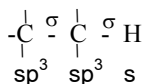
sp^3 -հիբրիդացում: Այս հիբրիդացման ժամանակ միախառնվում են մեկ $2s$ - և երեք $2p$ - օրբիտալները, արդյունքում առաջանում են չորս նույնանման հիբրիդային օրբիտալներ (σ -օրբիտալ), որոնց մեջ s - էլեկտրոնի բաժինը կազմում է 25%, իսկ p -ինը՝ 75%.



կամ



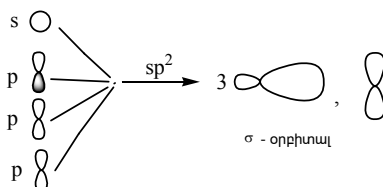
Բոլոր չորս հիբրիդային σ -օրբիտալները տարածության մեջ ունեն որոշակի ուղղվածություն, առաջացնում են կանոնավոր քառանիստ, իրար նկատմամբ կազմելով $109^\circ 28'$ մեծությամբ անկյուն: Մեթանի մոլեկուլում ածխածնի չորս հիբրիդային օրբիտալները վերածածկվելով ջրածնի s - էլեկտրոնների օրբիտալների հետ առաջացնում են չորս σ -կապեր՝ $C-H$, էթանի մոլեկուլում կա այդ ձևով առաջացած վեց sp^3 - s σ -կապ և երկու ածխածինների sp^3 -օրբիտալների վերածածկումից առաջացած մեկ σ - կապ՝



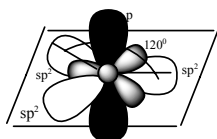
sp^3 -հիբրիդային օրբիտալներով ածխածնի ատոմի վիճակը կոչվում է *առաջնային վալենտական վիճակ* և այն բնորոշ է սահմանային ածխաջրածիններին կամ առհասարակ սահմանային հագեցած միացություններին:

sp^2 -հիբրիդացում: Այս հիբրիդացումը մեկ $2s$ - և երկու $2p$ - օրբիտալների միախառնման արդյունք է, որի դեպքում առաջանում են

երեք հիբրիդային օրբիտալներ և որոնց մեջ s- էլեկտրոնի բաժինը կազմում է 33,3%, իսկ p-ինը՝ 66,6%.

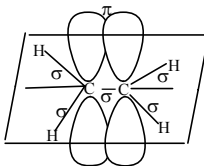


կամ



sp^2 - հիբրիդացված երեք օրբիտալները: Այդ օրբիտալներով անցնող հարթությանը փոխադրահայաց մեկ «մաքուր» p օրբիտալն է

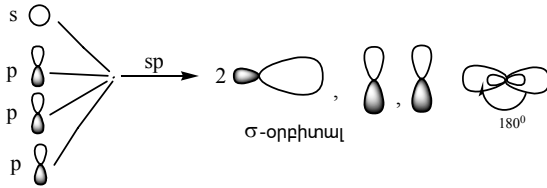
Այս հիբրիդային օրբիտալները մեկը մյուսի նկատմամբ կազմում են 120° մեծությամբ անկյուն: Հիբրիդացմանը չմասնակցած երրորդ՝ p - օրբիտալը պահպանում է իր նախկին ձևը և հարևան ածխածնի նման օրբիտալի հետ վերածածկվելով առաջացնում է մի կապ, որի հարթությունը ուղղահայաց է σ կապի հարթությանը: Հիբրիդացմանը չմասնակցած p-էլեկտրոնների վերածածկումից առաջացած կապը կոչվում է π -կապ.



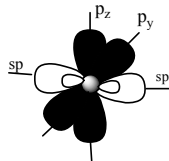
π -կապի առաջացումը էթիլենի մոլեկուլում.

sp^2 - հիբրիդային օրբիտալներով ածխածնի ատոմի վիճակը կոչվում է *երկրորդային վալենտական վիճակ* և այն բնորոշ է կրկնակի կապով միացած ածխածնին:

sp-հիբրիդացում: Մեկ 2s- և մեկ 2p- օրբիտալների միախառնումից առաջանում են երկու հիբրիդային օրբիտալներ, որոնք դասավորված են մեկ ուղղի վրա իրար նկատմամբ կազմելով 180° մեծությամբ անկյուն: Այս օրբիտալներում s- և p- էլեկտրոնների բաժինները հավասար են՝ 50-ական %.

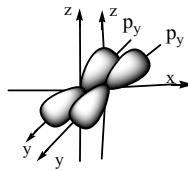
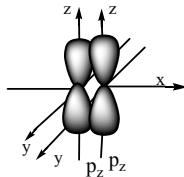


կամ



sp- հիբրիդացված երկու օրբիտալներ: Այդ օրբիտալների հարթությանը փոխադրահայաց երկու «մաքուր» p օրբիտալներ

Հիբրիդացմանը չմասնակցած երկու 2p-օրբիտալները դասավորված են իրար նկատմամբ ուղղահայաց հարթության վրա և այդ ձևով վերածածկվելով երկու նման օրբիտալների հետ առաջացնում են երկու π -կապեր.



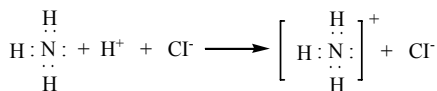
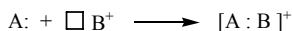
π -կապերի առաջացումը ացետիլենի մոլեկուլում

մեկ π -կապի առաջացումը երկու ածխածնի ատոմների «մաքուր» $2p_z$ -օրբիտալների կողմնային վերածածկի շնորհիվ

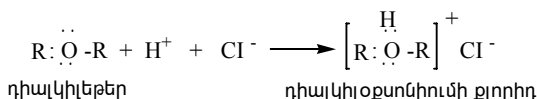
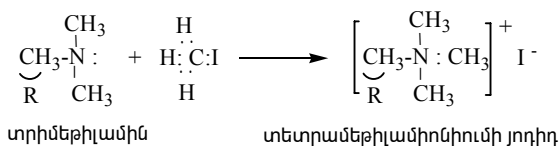
երկրորդ π -կապի առաջացումը երկու ածխածնի ատոմների «մաքուր» $2p_y$ -օրբիտալների կողմնային վերածածկի շնորհիվ

sp- հիբրիդային օրբիտալներով ածխածնի ատոմի վիճակը կոչվում է *երրորդային վալենտական վիճակ* և այն բնորոշ է եռակի կապով միացած ածխածնին:

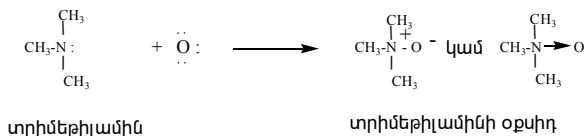
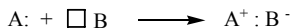
Կոորդինացիոն կապ: Սա կովալենտ կապի այն մասնավոր դեպքն է, որն առաջանում է մի ատոմի չօգտագործված էլեկտրոնային զույգի և արոտոնի կամ չափարտված էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող ատոմի փոխազդեցությունից, որի արդյունքում էլեկտրոնային զույգը ընդհանուր է դառնում երկու ատոմների համար: Էլեկտրոններ տրամադրող ատոմը կոչվում է դոնոր, ընդունողը՝ ակցեպտոր, իսկ կապը դոնորա-ակցեպտորային կամ կոորդինացիոն.



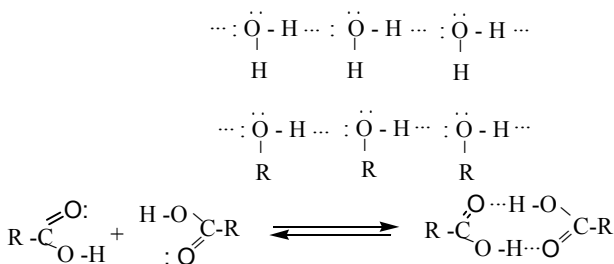
Նոր առաջացած կովալենտ կապը մոլեկուլում եղած կապերից տարբերվում է միայն առաջացման բնույթով, բայց ֆիզիկական և քիմիական հատկություններով համազոր է մնացած կապերին: Օրգանական միացություններից դոնորա-ակցեպտորային կապով առաջանում են ալկիլամոնիումի աղերը, օքսոնիումային միացությունները և այլն.



Կոորդինացիոն կապի տարատեսակը հանդիսանում է սեմիպոլյար կապը, որը նույնպես առաջանում է ատոմներից մեկի չօգտագործված էլեկտրոնային զույգի հաշվին, այն տարբերությամբ, որ էլեկտրոնային զույգ տրամադրող ատոմը ձեռք է բերում դրական լիցք, իսկ մյուսը՝ բացասական: Հետևաբար այդ կապը կարելի է դիտել, որպես երկու տիպի կապերի միաժամանակյա դրսևորում՝ կովալենտ (էլեկտրոնային զույգի ընդհանրացման շնորհիվ) և իոնական (տարանուն լիցքերի փոխազդեցության շնորհիվ), օրինակ՝



Ջրածնական կապ: Այս կապն առաջանում է ազատ էլեկտրոնային զույգ ունեցող ատոմների (O, N, F հազվադեպ Cl, Br, S) և ջրածնի այնպիսի ատոմի միջև, որը կապված է բևեռացած կապով ($O^{\delta-} - H^{\delta+}$): Այդպիսի դեպքում ջրածինն օժտված է մեծ շարժունակությամբ և առաջացնում է ազատ էլեկտրոնային զույգ ունեցող ատոմների հետ ջրածնական կապ, օրինակ՝



Ջրածնական կապերի առկայությամբ է պայմանավորված սպիրտների, կարբոնական թթուների եռման, հալման բարձր կետերը: Ջրածնական կապը հսկայական դեր է կատարում բնության մեջ: Դրանով է պայմանավորված սպիտակուցների երկրորդային, երրորդային կառուցվածքը, ՌՆԹ-ի պարույրների կապը և այլն:

§1.7. Օրգանական ռեակցիաների դասակարգումը և մեխանիզմը

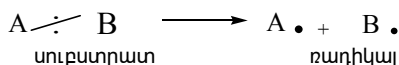
Օրգանական միացությունները ենթարկվում են բազմապիսի փոխարկումների, որոնք ստորաբաժանվում են չորս հիմնական տիպերի.

1. Տեղակալման
2. Միացման
3. Էլիմինման /պոկման/
4. Վերախմբավորման /իզոմերման/

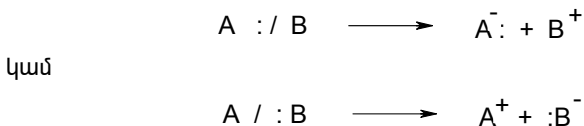
Մինչև ռեակցիաների տիպերի պարզաբանումը մեկնաբանենք մի քանի հասկացություններ. ռեակցիային մասնակցող այն նյութը, որը կրում է փոփոխություն կոչվում է «սուբստրատ» (հիմնանյութ), իսկ այդ փոփոխությունը առաջացնող միացությունը՝ «ռեագենտ» (ազդանյութ): Այն ուղին, որը ցույց է տալիս, թե ինչ փուլերով է ընթանում

ելանյութերից վերջնանյութի առաջացումը կոչվում է ռեակցիայի մեխանիզմ:

Ռեակցիան ընթանում է կովալենտ կապի տրոհումով /սուբստրատի մեջ/: Ըստ կովալենտ կապի տրոհման տիպի ռեակցիաները լինում են *հոմոլիտիկ* և *հետերոլիտիկ*. Հոմոլիտիկ ռեակցիայի ժամանակ կովալենտ կապն առաջացնող էլեկտրոնային զույգը համաչափորեն է բաշխվում սուբստրատի առանձին մասերի միջև և առաջանում են ռադիկալներ /չզույգված էլեկտրոններ ունեցող մասնիկներ/.



Հետերոլիտիկ ռեակցիայի ժամանակ կովալենտ կապն առաջացնող էլեկտրոնային զույգն անհամաչափորեն է բաշխվում սուբստրատի առանձին մասերի միջև և առաջանում են լիցքավորված մասնիկներ (իոններ).

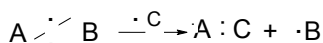


Այժմ քննարկենք ռեակցիայի տիպերը, որոնց անվանումը պարզաբանում է ռեակցիայի բնույթը:

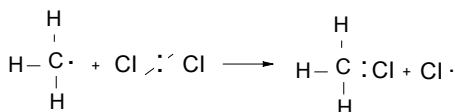
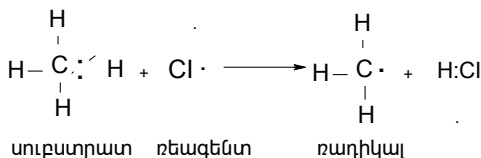
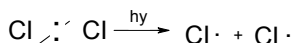
1. Տեղակալման ռեակցիաներ

Տեղակալման ռեակցիաները կարող են ընթանալ և հոմոլիտիկ և հետերոլիտիկ ձևով, կախված նրանից թե էլեկտրոնային ամպը ինչպես է բաշխված սուբստրատի մեջ, դրա վրա ինչ բնույթի ռեագենտ է ազդում, ինչպես նաև ռեակցիայի միջավայրից և այլ գործոններից:

Եթե ռեագենտը ռադիկալային մասնիկ է, տեղակալման ռեակցիան կոչվում է ռադիկալային և նշանակում են S_R (Substitution-տեղակալում) նշանով.

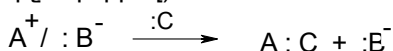


Ռադիկալային տեղակալման ռեակցիայի օրինակ է սահմանային ածխաջրածինների հալոգենացման ռեակցիան (էջ 41).



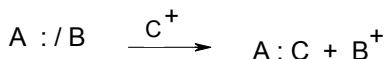
Եթե ռեագենտը լիցքավորված մասնիկ է, ռեակցիան կոչվում է իոնական: Իոնական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները կարող են լինել երկու տիպի.

ա/ նուկլեոֆիլ (միջուկ սիրող) .



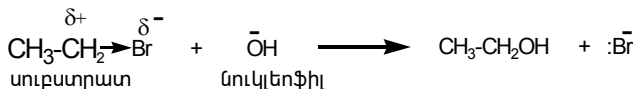
Ունեն S_{N} (Nucleus—միջուկ) տառային նշանակում:

բ/ էլեկտրոֆիլ (էլեկտրոն սիրող).

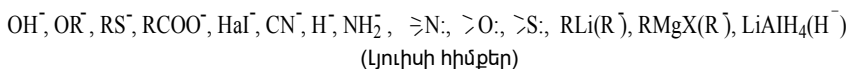


Ունեն S_{E} տառային նշանակում:

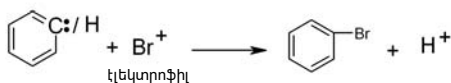
Նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի օրինակ է հալոգենի տեղակալման ռեակցիան հիդրօքսիլով.



Որպես նուկլեոֆիլ ռեագենտներ օգտագործվում են՝

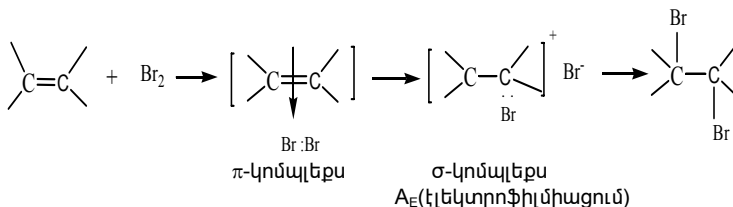


Էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի օրինակ է բենզոլի փոխարկումը բրոմբենզոլի.

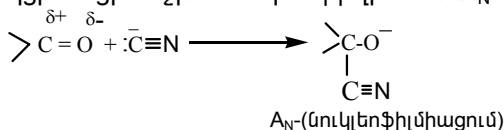


$\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+, \text{HNO}_3(\text{NO}_2^+), \text{H}_2\text{SO}_4(\text{SO}_3^+), \text{HNO}_2(\text{NO}^+), \text{R}_3\text{C}^+, \text{RC}^+=\text{O}, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{ZnCl}_2$
(Linhuh pənlətə)

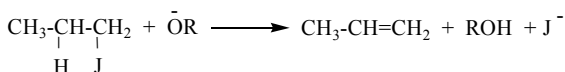
Այս ռեակցիաները բնորոշ են չհագեցած միացություններին և ընթանում են π -կապերի տրոհման հաշվին: Ռեակցիաները կարող են ընթանալ և ռադիկալային և իոնական մեխանիզմով ու նշանակում են A տառով: Միացման ռեակցիաներին ավելի բնորոշ է իոնական մեխանիզմը: Էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիայի օրինակ կարող է ծա. ռալել ալկենների միացման ռեակցիան հալոգենների հետ՝ A_E (էջ 64):



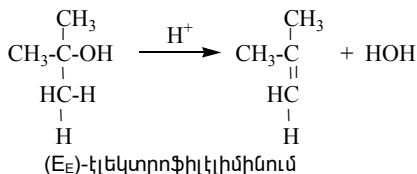
Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիայի օրինակ կարող է ծառայել ալդեհիդների միացման ռեակցիան ցիանջրածնական թթվի հետ՝ A_N (էջ 169)



Էլիմինման ռեակցիաները (E) կարող են հանգեցնել լրացուցիչ կապերի առաջացմանը, կարող են ընթանալ նուկլեոֆիլ կամ էլեկտրոֆիլ մեխանիզմով.



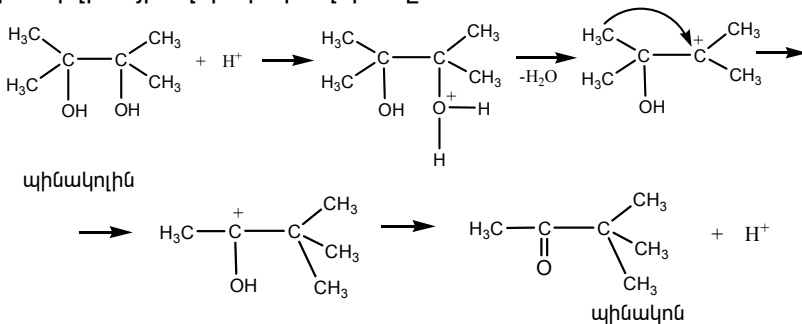
(E_N)-նուկլեոֆիլ էլիմինում



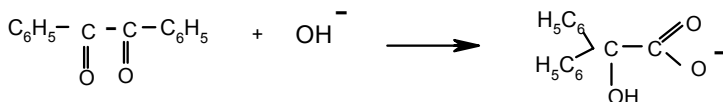
4. Վերախմբավորման ռեակցիաներ

Վերախմբավորման ռեակցիաները հիմնականում ընթանում են նուկլեոֆիլների կամ էլեկտրոֆիլների առկայությամբ, երբեմն էլ կրում են ռադիկալային բնույթ:

Էլեկտրոֆիլային վերախմբավորման օրինակ կարող է ծառայել պինակոլինային վերախմբավորումը.



Նուկլեոֆիլային վերախմբավորման օրինակ է հանդիսանում դիբենզոլիլ վերախմբավորումը դիֆենիլօքսիքացախաթթվի.

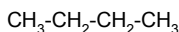


Որպես կանոն վերախմբավորման ժամանակ տեղի է ունենում պոկում կամ միացում, որը հանգեցնում է կայուն միացության առաջացմանը:

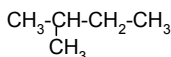
§1.8. Օրգանական միացությունների դասակարգումը

Բոլոր օրգանական միացությունները կախված ածխածնային շղթայի (կմախքի) կառուցվածքից դասակարգվում են հետևյալ ձևով.

1. Ացիկլիկ /ալիֆատիկ/ միացություններ. կմախքը կազմված է անմիջապես իրար հետ կապված ածխածնի ատոմներից՝ չճյուղավորված և ճյուղավորված բաց շղթայի ձևով.

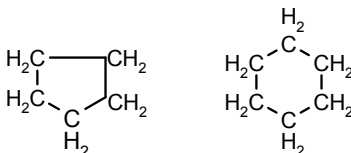


չճյուղավորված շղթա

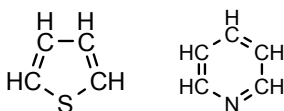


ճյուղավորված շղթա

2. Օղակավոր միացություններ, որոնք բաժանվում են երկու խմբի. ա/ կարբոցիկլիկ՝ ածխածնի ատոմներով կազմված օղակներ.



բ/ հետերոցիկլիկ՝ ածխածնի ատոմներից բացի օղակի մեջ մտնում են այլ տարրերի ատոմներ (հետերոատոմներ՝ O, N, S).



Բաց և փակ շղթայով միացությունների ամենապարզ ներկայացուցիչները հանդիսանում են ածխաջրածինները, որոնց մոլեկուլները կազմված են միայն երկու տարրերից՝ C և H: Օրգանական քիմիայի ուսումնասիրությունն սկսվում է հենց այդ միացություններից:

Ածխաջրածինների մոլեկուլներում ջրածնի ատոմները փոխարինելով այլ ատոմներով և ատոմների խմբերով /ֆունկցիոնալ խմբեր/

առաջանում են օրգանական միացությունների բազմաթիվ դասերը, օրինակ՝

Ածխաջրածիններ	R^x-H	Բարդ եթերներ (էսթերներ)	$RCOOR$
Հալոգեն ածանցյալներ	$R-Hlg$	Նիտրոմիացություններ	$R-NO_2$
Սպիրտներ	$R-OH$	Ամիններ	$R-NH_2$
Ալդեհիդներ	$R-CHO$	Սուլֆոթթթուներ	$R-SO_3H$
Կետոններ	$R-CO-R$	Մետաղօրգանական	
Կարբոնաթթուներ	$R-COOH$	միացություններ	$R-Me, R-Me-Hlg$
Պարզ եթերներ	$R-O-R'$		(Me ՝ մետաղ)

$x=R, R'$ - ածխաջրածնային ռադիկալներ /մնացորդ/

Այս շարքից երևում է, որ ռադիկալի հետ կապված ֆունկցիոնալ խումբը որոշում է միացության դասը:

Երկու և ավելի ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող միացությունները կոչվում են բազմաֆունկցիոնալ միացություններ, ընդ որում ֆունկցիոնալ խմբերը կարող են լինել իրար նման և տարբեր: Այս դասերից յուրաքանչյուրը կախված ածխածինների միջև եղած կապի բնույթից բաժանվում են երկու խմբերի՝ սահմանային(հագեցած) և ոչ սահմանային(չհագեցած): Յուրաքանչյուր դաս ուսումնասիրվում է հետևյալ հաջորդականությամբ.

1/ տվյալ դասի բնորոշումը և ընդհանուր բանաձևը, 2/կառուցվածքը, 3/իզոմերիան և անվանակարգը, 4/ստացման եղանակները, 5/ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները, 6/առանձին ներկայացուցիչները և դրանց գործնական կիրառությունը:

ԳԼՈՒԽ II

ԲԱՑ ՇՐՁԱՅԱՎՈՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐ

§ 2.1. ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐ /ԱԼԿԱՆՆԵՐ/

Ալկաններ կոչվում են այն ածխաջրածինները, որոնց մոլեկուլում ածխածնի ատոմները միմյանց և ջրածնի ատոմների հետ միացած են σ -կապով: Այդ պատճառով կոչվում են նաև սահմանային կամ հագեցած ածխաջրածիններ: Ալկաններում ածխածնի ատոմները գտնվում են Sp^3 - հիբրիդացված վիճակում:

Գաղափար հոմոլոգիական շարքի և իզոմերիայի մասին

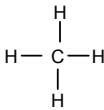
Ալկանների ընդհանուր բանաձևն է՝ C_nH_{2n+2} որտեղ $n \geq 1$, n -ին տալով 1 և 1-ից մեծ արժեքներ կարելի է ածանցել ալկանների հոմոլոգիական շարքը:

$n = 1$	CH_4	մեթան	
$n = 2$	C_2H_6	էթան	
$n = 3$	C_3H_8	պրոպան	
$n = 4$	C_4H_{10}	բուտան	
$n = 5$	C_5H_{12}	պենտան	
$n = 6$	C_6H_{14}	հեքսան	
$n = 7$	C_7H_{16}	հեպտան	
$n = 8$	C_8H_{18}	օկտան	
$n = 9$	C_9H_{20}	նոնան	
$n = 10$	$C_{10}H_{22}$	դեկան	և այլն

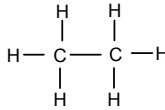
Շարքի յուրաքանչյուր անդամ իր նախորդից և հետնորդից տարբերվում է $-CH_2-$ խմբով: Նույնատիպ կառուցվածքով իրար ազգակից օրգանական միացությունների շարքը, որի անդամները ցուցաբերում են նման քիմիական հատկություններ և միմյանցից տարբերվում են $-CH_2-$ խմբերի թվով կոչվում է հոմոլոգիական շարք, անդամները՝ հոմոլոգներ, իսկ $-CH_2-$ խումբը՝ հոմոլոգիական տարբերություն:

Օրգանական քիմիայում հոմոլոգիայի գաղափարի ներմուծումը հնարավորություն տվեց համակարգել գոյություն ունեցող միացությունների հսկայական քանակը և դյուրացնել դրանց ուսումնասիրությունը:

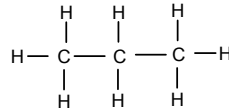
Ալկանների հոմոլոգիական շարքը առաջին անդամի անունով կոչվում է մեթանի հոմոլոգիական շարք: Այդ շարքի առաջին երեք անդամները իզոմերներ չունեն.



մեթան

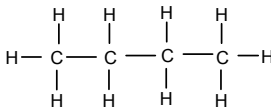


էթան

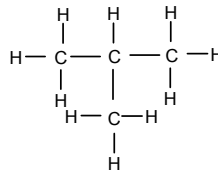


պրոպան

Բուտանից սկսած, նկատվում է իզոմերիայի երևույթը, այսինքն միևնույն բաղադրությամբ (ատոմների միևնույն տեսակով, քանակով և միևնույն մոլեկուլային զանգվածով) մի քանի նյութերի գոյությունը: Բուտանի կառուցվածքը կարելի է արտահայտել երկու բանաձևով.

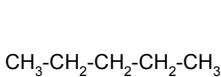


ն-բուտան

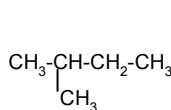


իզոբուտան

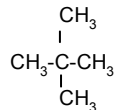
Օրգանական քիմիայի դասընթացի մեջ կհանդիպենք նաև իզոմերիայի այլ տեսակների հետ: Տվյալ դեպքում իզոմերիան **շղթայական է**, բուտանի և ընդհանրապես ալկանների իզոմերները միմյանցից տարբերվում են ածխածնային շղթայի կառուցվածքով: Առաջին դեպքում ածխածնի չորս ատոմները կազմում են չճյուղավորված կամ նորմալ շղթա, իսկ երկրորդ դեպքում՝ ճյուղավորված կամ իզո- կառուցվածքի շղթա: Ալկանների մոլեկուլում ածխածնի ատոմների ավելացումը առաջ է բերում իզոմերների քանակի աճ. այսպես՝ C_5H_{12} ածխածնի համար կարելի է գրել իզոմերների հետևյալ երեք բանաձևերը



ն-պենտան



իզոպենտան



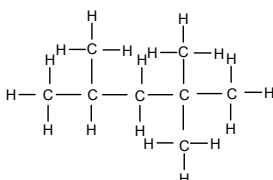
մեթպենտան

Հեքսանը՝ (C_6H_{14}) ունի 5 իզոմեր, դեկանը՝ ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) 75, էլկոզանը՝ ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) 336319 իզոմեր:

§2.2. Կառուցվածքային բանաձևեր, գաղափար ածխածնի առաջնային, երկրորդային, երրորդային և չորրորդային ատոմների մասին

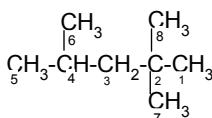
Վերևում բերված ածխաջրածինների բանաձևերը կոչվում են կառուցվածքային: Դրանք ցույց են տալիս տվյալ միացության մեջ մտնող ատոմների քանակը, տեսակը, ինչպես նաև ատոմների միացման կարգը և կապի բնույթը: Տարբերում են լրիվ և կրճատ կառուցվածքային բանաձևեր.

լրիվ՝



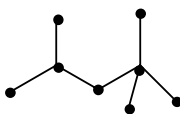
իզոկտան

կրճատ՝



իզոկտան

Վերջին ժամանակները սկսել են օգտագործել կառուցվածքային բանաձևերի արտահայտման ավելի կրճատ ձև, որի դեպքում ցույց են տրվում միայն ածխածնի ատոմները միացնող կապերը.



իզոկտան

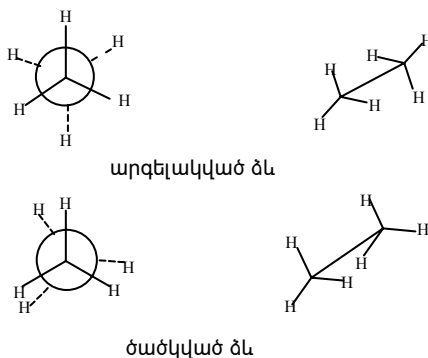
Իզոկտանում առկա են ածխածնի չորս տիպի ատոմներ. 1,5,6,7,8 ածխածնի ատոմները անմիջականորեն միացած են միայն մեկ ածխածնի ատոմի հետ և կոչվում են առաջնային, 3-ը՝ երկու ածխածնի ատոմի հետ, կոչվում է երկրորդային, 4-ը՝ երեք ածխածնի ատոմի հետ, կոչվում է երրորդային, 2-ը չորս ածխածնի ատոմի հետ, կոչվում է չորրորդային:

§2.3. Գաղափար կոնֆորմացիայի մասին

Ալկանների, ինչպես նաև այլ օրգանական միացությունների մոլեկուլներում, ենթադրվում է ատոմական խմբերի ազատ պտտումը σ -կապի շուրջը: Օրգանական միացությունների մոլեկուլները ջերմային շարժման շնորհիվ անընդհատ փոխում են իրենց ձևը: Առանձին վիճակները, որոնց միջով անցնում են այդ մոլեկուլները կոչվում են **կոնֆորմացիաներ**: Այն իզոմերները, որոնք առաջանում են σ -կապի շուրջը ատոմական խմբերի արգելակված պտտման շնորհիվ, կոչվում են **պստոտղական** իզոմերներ կամ կոնֆերմերներ: Դրանք արտահայտում են միևնույն նյութը և ունեն միևնույն կառուցվածքային բանաձևը: Ալիֆատիկ շարքում, ցածրամոլեկուլային միացությունների դեպքում այդպիսի կոնֆորմացիոն իզոմերների տարանջատումը անհնար է:

Սակայն պարզ կապի, ինչպես նաև առանցքի շուրջը ազատ պտտման ընթացքում առաջացող կոնֆորմացիաներն ունեն տարբեր կայունություն: Պստոտղական իզոմերներից ոմանք էներգիապես ավելի շահավետ են և այդպիսի վիճակում մոլեկուլները մնում են ավելի երկար ժամանակ: Հետևապես, մենք դիտում ենք ոչ կատարյալ ազատ պտտում, այն առավել հավանական վիճակում թվում է արգելակված:

Էթանի համար, բազմաթիվ վիճակներից, մեթիլ խմբերի համար հնարավոր են հետևյալ երկու դիրքերը, որոնք պատկերվում են տարածական կամ Նյումենի պրոեկցիոն բանաձևերով՝ մոլեկուլին դիմացից նայելով.



Այսպես կոչված, «ծածկված» կոնֆորմացիան պակաս կայուն է, քանի որ մեթիլային խմբերի ջրածնի ատոմները գտնվում են դեմ դիմաց և վանում են իրար, արդյունքում ծածկված կոնֆորմացիան ձևա-

փոխվում է վերածվելով ավելի կայուն կոնֆորմացիայի, որի մեջ մեկ մեթիլային խմբի ջրածինները մյուս խմբի ջրածիններից գտնվում են առավելագույն հեռավորության վրա: Այս կոնֆորմացիան կոչվում է «արգելակված», քանի որ մեթիլային խմբերի ազատ պտտման ժամանակ էթանի մոլեկուլն ավելի երկար է մնում այդ կոնֆորմացիայով:

Այսպիսով էթանի մակրոսկոպիկ նմուշը կոնֆորմացիաների խառնուրդ է, որի մեջ գերակշռում է արգելակվածը և դրան համանուն կոնֆորմացիաները:

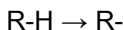
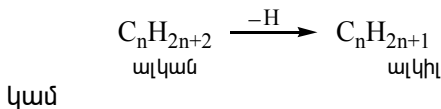
Արգելակված ձևի անցումը ծածկվածի, էթանի դեպքում պահանջում է մոտ 12,6 կՋոուլ/մոլ էներգիա, որը կատարվում է սովորական ջերմաստիճանում:

Կոնֆորմացիաները իզոմերներից տարբերվում են նրանով, որ առաջանում են ինքնաբերաբար, առանց ատոմները միացնող կապերի խզման:

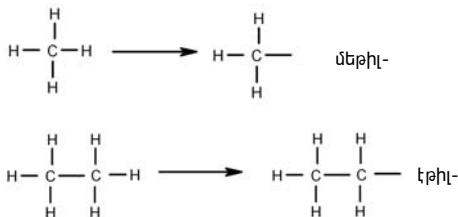
Պտտումից առաջացող իզոմերների յուրահատկությունների և դրանց գոյության պայմանների ուսումնասիրությունը ստացել է **կոնֆորմացիոն անալիզ** անունը:

§2.4. Ալկիլային ռադիկալներ

Ալկանների մոտ մեկ ջրածնի ատոմ կորցրած մնացորդները կոչվում են ալկիլային ռադիկալներ.

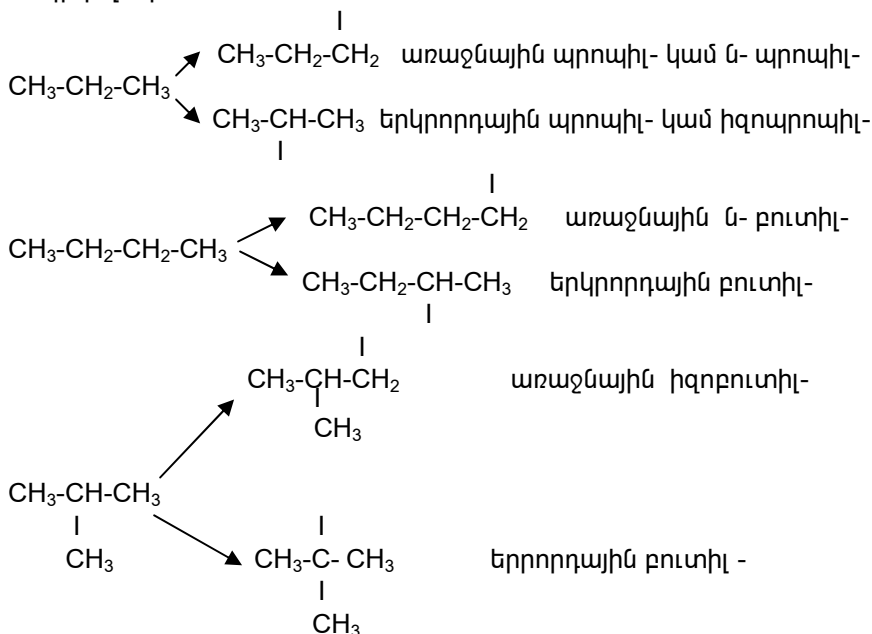


Միավալենտ ռադիկալները կարողալու համար ալկանի «ան» վերջածանցը փոխարինում են «իլ»-ով: Մեթանի և էթանի մոլեկուլներում ջրածնի ատոմները իրար համարժեք են, որի հետևանքով այդ ատխաջրածիններն ունեն մեկական միավալենտ ռադիկալ.



Կախված նրանից, թե ջրածինը ո՞ր ածխածնի ատոմից է անջատվել, տարբերվում են առաջնային, երկրորդային և երրորդային ռադիկալներ:

Այսպես՝ պրոպանից կարելի է ածանցել երկու, բուտանից՝ չորս ռադիկալներ.



§2.5. Սահմանային ածխաջրածինների անվանակարգը

Գոյություն ունի օրգանական միացությունները կարդալու երեք տիպի անվանակարգ՝ տրիվիալ (պատմական), ռացիոնալ և սիստեմատիկ (միջազգային):

Տրիվիալ անվանումները սովորաբար կապված են նյութերի ստացման աղբյուրների, ստացման առաջին եղանակների, գիտնականների անունների հետ կամ կրում են պատահական բնույթ: Ներկայումս այդպես են անվանում մեծ գործածություն ունեցող մի շարք նյութեր՝ ացետոն, քացախաթթու և այլն:

Ռացիոնալ անվանակարգը միացությունները դիտում է որպես տվյալ հոմոլոգիական շարքի պարզագույն/ տիպիկ/ ներկայացուցիչ

ածանցյալ, որն առաջանում է ջրածնի ատոմը այլ խմբերով տեղակալելիս: Այդ անվանակարգով կարդում են համեմատաբար պարզ կառուցվածք ունեցող օրգանական միացությունները:

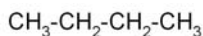
Տվյալ դեպքում ալկանները դիտվում են մեթանի ածանցյալներ:

Ամենահարմարը, որը հնարավորություն է տալիս կարդալու ցանկացած միացությունը, հանդիսանում է օրգանական միացությունների սիստեմատիկ անվանակարգը, որը ընդունվել է 1892թ. ժնևում: Վերջին փոփոխությունները և լրացումները կատարվել են 1957թ. և 1965թ. Փարիզում կայացած քիմիկոսների համագումարում (IUPAC-ի անվանակարգ- Տեսական և կիրառական քիմիայի միջազգային միություն):

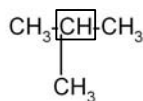
Ալկանների առաջին չորս ներկայացուցիչները կրում են պատահական անուն (մեթան, էթան, պրոպան, բուտան): Հաջորդ ածխաջրածինների անունները առաջանում են հունական թվերի անունով. պենտան(C_5H_{12}), հեքսան(C_6H_{14}), հեպտան(C_7H_{16}), օկտան(C_8H_{18}), նոնան(C_9H_{20}), դեկան($C_{10}H_{22}$), ուդեկան($C_{11}H_{24}$), դոդեկան($C_{12}H_{26}$) և այլն: Ճյուղավորված շղթայով ալկանները կարդալու համար, դրանք դիտվում են նորմալ շղթա ունեցող ածխաջրածինների ածանցյալներ, որտեղ ջրածնի ատոմների մի մասը տեղակալված է համապատասխան ռադիկալներով: Այդպիսի ալկանները կարդալու համար համարակալում են ամենատերկար ածխածնային շղթան, այն ծայրից, որին ավելի մոտ է տեղակալիչը /ռադիկալը/: Թվի օգնությամբ ցույց են տալիս տեղակալիչի տեղը / փոքրից մեծը/, ապա կարդում համարակալված շղթայով ածխաջրածնի անունը: Եթե մեկից ավելի նման ռադիկալներ կան կարդում են դի-, տրի-, տետրա- և այլն, իսկ ռադիկալների անվանումից առաջ գրում են դրանց տեղը ցույց տվող թվերը իրենց աձման կարգով:

Ներքևում բերված են մի քանի ածխաջրածինների անվանումները սիստեմատիկ, ռացիոնալ և տրիվիալ անվանակարգերով.

Բուտաններ՝

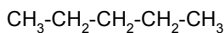


ն-բուտան

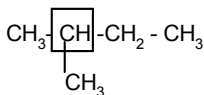


2-մեթիլպրոպան
տրիմեթիլմեթան
իզոբուտան

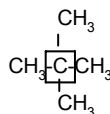
Պենտաններ՝



ն-պենտան

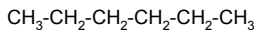


2-մեթիլբուտան
դիմեթիլէթիլմեթան
իզոպենտան

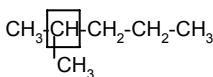


2,2-դիմեթիլպրոպան
տետրամեթիլմեթան
նեոպենտան

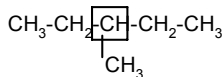
Հեքսաններ՝



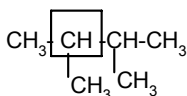
ն- հեքսան



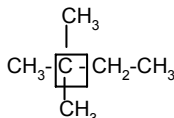
2-մեթիլպենտան
դիմեթիլն-պրոպիլմեթան



3-մեթիլպենտան
մեթիլդիէթիլմեթան

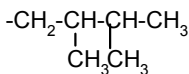


2,3-դիմեթիլբուտան
դիմեթիլիզոպրոպիլմեթան

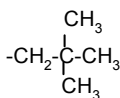


2,2-դիմեթիլբուտան
տրիմեթիլէթիլմեթան
նեոհեքսան

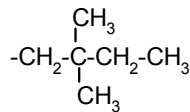
Ճյուղավորված շղթա ունեցող ռադիկալները դիտվում են որպես տեղակալիչներ ունեցող նորմալ կառուցվածքի ռադիկալներ.



2,3-դիմեթիլ-
առաջնայինբուտիլ

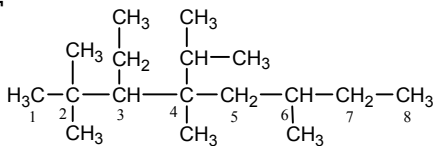


2,2-դիմեթիլ առաջնային -
պրոպիլ (նեոպենտիլ)



2,2-դիմեթիլ-
առաջնայինբուտիլ

Հետևյալ կառուցվածքով ակկանը սիստեմատիկ անվանակարգով կարդացվում է՝

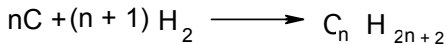


2,2,4,6-տետրամեթիլ-3-էթիլ-4-իզոպրոպիլօկտան

§2.6. Բնական աղբյուրները և ստացման եղանակները

Ալկանները լայն տարածում ունեն բնության մեջ՝ նավթի, բնական և ուղեկից գազերի կարևոր բաղադրամասերն են: Ցածրակարգ ալկաններից մեթանը, էթանը և պրոպանը բնական գազերի հիմնական բաղադրամասերն են, ընդ որում մեթանի պարունակությունը կազմում է 97-98%: Բարձր հալման կետ ունեցող բարձրակարգ պինդ ալկանների խառնուրդը բնության մեջ հանդիպում է օգոկերիտ հանքանյութի ձևով, որը հատուկ վերամշակումից հետո վեր է ածվում մոմանման նյութի և կիրառվում է արդյունաբերության մեջ ցերեզին անվան տակ: 20-30 ածխածին պարունակող ալկանների խառնուրդը մտնում է պտուղների, սերմերի, տերևների մոմային ծածկույթի բաղադրության մեջ:

Ալկանների արդյունաբերական ստացման հումք են ծառայում նավթը, բնական և ուղեկից գազերը, քարածուխը, թերթաքարերը, պինդ պարաֆինները, ինչպես նաև դրանց քիմիական վերամշակման արգասիքները: Նավթից ալկաններն անջատում են կոտորակային թորումով, քարածխից՝ հիդրումով: Սովորաբար օգտագործում են ցածրորակ գորշ ածուխ, որը մանրացնում են, խառնում ծանր յուղի հետ և ենթարկում ջրածնի ներգործությանը 400-600°C-ում 200-300 մթն. ճնշման տակ, կատալիզատորի ներկայությամբ/ երկաթի օքսիդների/ Տեղի է ունենում հետևյալ ռեակցիան.



Առաջանում է ածխաջրածինների խառնուրդ, որի վերամշակումից ստանում են բենզին, քսայուղեր և այլ կարևոր նյութեր:

Վերջին տարիներին, հատկապես նավթով աղքատ երկրներում, ածխաջրածիններ ստանում են ածխածնի մոնօքսիդից և ջրածնից: Հումք է ծառայում գեներատորային գազը, ջրագազը և սինթեզ-գազը, որը ստացվում է քարածխի կամ բնական գազի վերամշակումից: Ալկանների սինթեզն իրագործում են Co-Th-Mg կամ Fe-Mg կատալիզատորների ներկայությամբ 170-320°C-ում.



Առաջացած ալկանների խառնուրդը հայտնի է «սինթին» անունով:

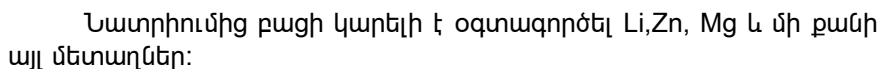
Ակկանների ստացումը պակաս ածխածնի ատոմներ պարունակող միացություններից.

$$\text{CH}_3\text{-I} + 2 \text{Na} + \text{I-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 + 2 \text{NaI}$$

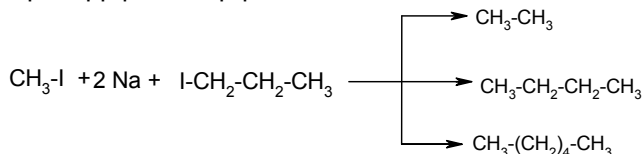
մեթիլ իոդիդ էթան

$$1. \text{CH}_3\text{-I} + 2 \text{Na} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-Na} + \text{NaI}$$

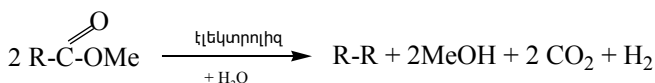
մեթիլնատրիում



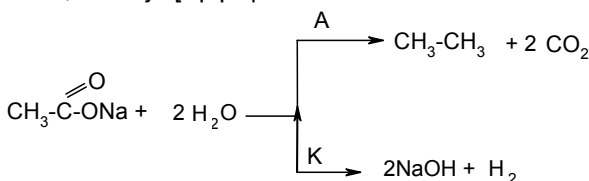
Տարբեր հալոգենածանցյալներ օգտագործելիս առաջանում է ածխաջրածինների խառնուրդ.


$$R-I > R-Br > R-Cl$$

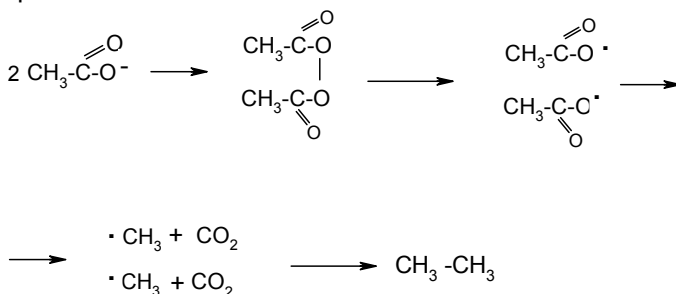
Միահիմն կարբոնական թթուների աղերի էլեկտրոլիզ: Այս եղանակը առաջարկվել է գերմանացի գիտնական Կոլբեյի կողմից 1894թ.



Այսպես, էթան կարելի է ստանալ քացախաթթվի մատրիումական աղի ջրային լուծույթի կամ հալույթի էլեկտրոլիզով: Լուծույթում ռեակցիան ընթանում է հետևյալ կերպ.



Անողի վրա, որպես միջանկյալ նյութ առաջանում են պերօքսիդային միացություններ և ազատ ռադիկալներ, որոնք էլ փոխարկվում են ալկանի.



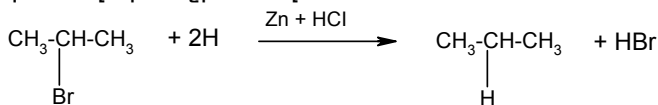
Այս եղանակով ստանում են զույգ թվով ածխածնի ատոմներ պարունակող ալկաններ:

Ալկանների ստացումը նույն թվով ածխածնի ատոմներ պարունակող միացություններից.

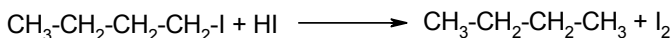
ա/Ալկանների ստացում հալոգենածանցյալների կամ մետաղ-օրգանական միացությունների վերականգնումից:

Նշված միացություններից ալկան ստանալու համար հալոգենի կամ մետաղի ատոմը փոխարինում են ջրածնով:

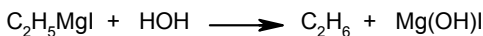
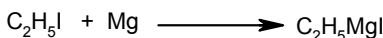
Ականների հալոգենածանցյալները կարելի է վերականգնել ջրածնով կամ հալոգենաջրածնով.



Ականների յոդածանցյալները վերականգնում են յոդաջրածնով / Բերտոլո, 1868թ./

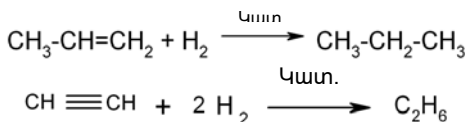


կամ հալոգենածանցյալից ստանում են մագնեզիումօրգանական միացություն, ապա ստացվածը փոխազդում են ջրի հետ.



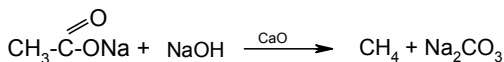
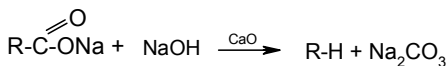
բ/Չհագեցած ածխաջրածինների հիդրում:

Ականներ կարելի է ստանալ չհագեցած ածխաջրածիններին կատալիզատորի /պլատին, պալադիում, նիկել/ ներկայությամբ ջրածին միացնելիս՝



Ականների ստացումը ավելի շատ ածխածնի ատոմներ պարունակող միացություններից.

Այս դեպքում կարբոնաթթուների նատրիումական աղերը հալեցնում են ալկալիների կամ նատրոնակրի հետ / Դյումա/



§2.7. Ֆիզիկական հատկությունները

Ալկանների, ինչպես և մյուս օրգանական միացությունների ֆիզիկական հատկությունները, պայմանավորված են միացությունների բաղադրությամբ և կառուցվածքով: Ալկանների առաջին չորս ներկայացուցիչները գազեր են, հաջորդ ներկայացուցիչները հեղուկներ են, տասնվեց և ավել ածխածնի ատոմներ պարունակողները պինդ նյութեր են: Հոմոլոգիական շարքում մոլեկուլային զանգվածի մեծացմանը զուգընթաց նկատվում է եռման ջերմաստիճանի և հալման ջերմաստիճանների աճ, ընդ որում նորմալ շղթայով իզոմերների եռման ջերմաստիճանները ավելի բարձր են, քան համապատասխան ճյուղավորված շղթայով ածխաջրածիններինը: Բոլոր ալկանները ջրից թեթև են, դրանց խտությունը $0,8 \text{ գ/սմ}^3$ -ից չի գերազանցում: Ալկանները գործնականորեն ջրում չեն լուծվում, բայց լավ լուծվում են օրգանական լուծիչներում: Մեթանը, էթանը և բարձրակարգ ածխաջրածինները անհոտ են, միջին ներկայացուցիչները ունեն բենզինի հոտ: Ալկանների մոլեկուլներում ածխածնի ատոմները միացած են միմյանց հետ կեռմանաձև, կազմելով $109^\circ 28'$ մեծությամբ անկյուն: Ածխածնի ատոմների միջուկների միջև հեռավորությունը կազմում է $0,154 \text{ նմ}$, իսկ ածխածնի և ջրածնի միջուկների հեռավորությունը $0,111 \text{ նմ}$ է:

§2.8. Քիմիական հատկությունները

Ալկանները սովորական պայմաններում քիմիապես իներտ միացություններ են, միացման ռեակցիաներ ընդհանրապես չեն տալիս, քանի որ դրանց մոլեկուլներում բոլոր կապերը հագեցած են: Շատ ռեագենտների հետ կամ չեն ռեակցվում, կամ ռեակցիայի մեջ են մտնում դանդաղ: Այսպես, կոմցենտրիկ ծծմբական թթուն ածխացնում է շատ օրգանական միացությունների, բայց ալկանների վրա չի ազդում սենյակային ջերմաստիճանում: Ուժեղ օքսիդիչները/ կալիումի պերմանգանատը, քրոմական խառնուրդը/ նույնպես սենյակային ջերմաստիճանում չեն ազդում ալկանների վրա: Այստեղից էլ ալկաններին անվանում են նաև «պարաֆիններ», լատիներեն «parum affinis» բառից, որը նշանակում է խնամակցությունից զուրկ:

Ալկանների քիմիական պասիվությունը պայմանավորված է դրանց մոլեկուլների կառուցվածքով: Ածխածին-ածխածին և ածխածին-ջրածին կապերը σ կապեր են, որոնք քիչ բևեռացված են և դժվար են բևեռանում: Այդ պատճառով ալկանների համար բնորոշ են ռադիկալային մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները, որոնք ընթանում են

որոշակի պայմաններում: Չնայած C-C կապի տրոհման համար պահանջվում է 341.9 Կջոուլ/մոլ, իսկ C-H կապի համար 414,8 Կջոուլ/մոլ էներգիա, ռեակցիաները ավելի հաճախ ընթանում են C-H կապի տրոհումով, որովհետև վերջինս ռեագենտների համար ավելի մատչելի է: Այսպիսով ալկանների ռեակցիաները բաժանվում են երկու խմբի.

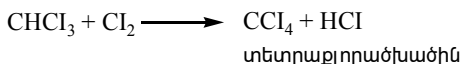
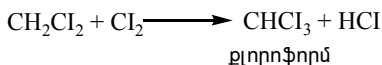
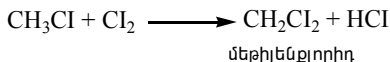
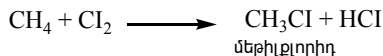
1. Տեղակալման ռեակցիաներ (C-H կապի տրոհում)
2. Խորը փոխարկման ռեակցիաներ (C-C, C-H կապերի տրոհում)

I. Տեղակալման ռեակցիաներ

Հալոգենացում: Ալկանների համար ամենաբնութագրական ռեակցիաներից է նրանց մոլեկուլների ջրածնի ատոմների տեղակալումը հալոգենների ատոմներով:

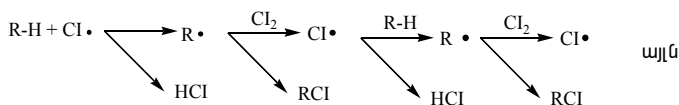
Ֆտորը ալկանների հետ ռեակցվում է պայթյունով, որի պատճառով այդ ռեակցիան իրագործում են հատուկ պայմաններում:

Քլորը փոխազդում է ալկանների հետ լույսի, կատալիզատորների ներկայությամբ կամ տաքացման (800°C) պայմաններում, ընդ որում հաջորդաբար ածխաջրածնի ջրածնի ատոմները տեղակալվում են քլորով.

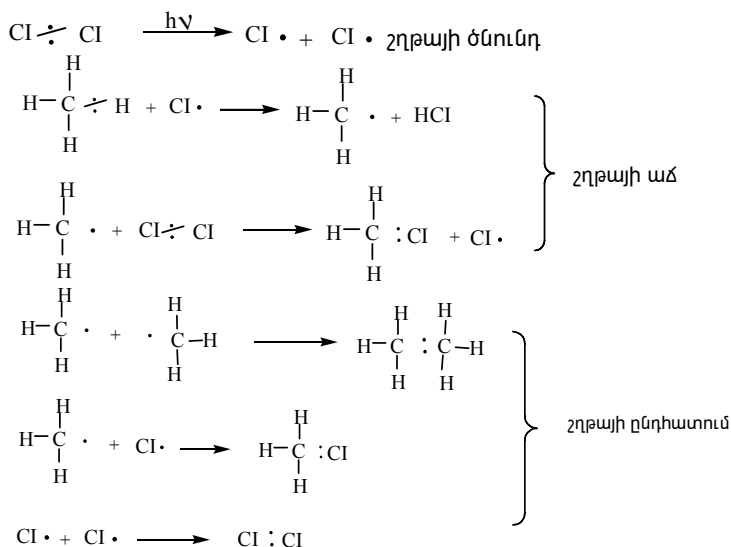


Ալկանների բրոմացումը ավելի դանդաղ է ընթանում, քան քլորացումը, իսկ յոդի ատոմների ներմուծումը գործնականորեն անիրագործելի է:

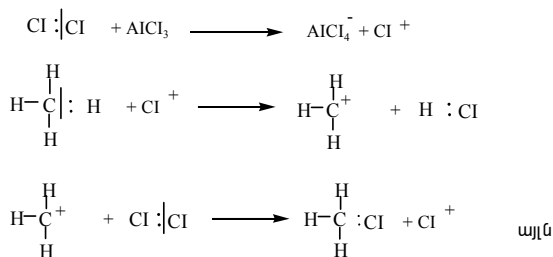
Կարևոր գործնական նշանակություն ունեն ալկանների ֆտորացման և քլորացման ռեակցիաները: Ապացուցված է, որ ալկանների քլորացման ռեակցիան լույսի ազդեցությամբ /ֆոտոքիմիական քլորացում/ կամ բարձր ջերմաստիճանում ընթանում է շղթայական ռադիկալային մեխանիզմով և հանդիսանում է ռադիկալային տեղակալման տիպիկ օրինակ (S_R).



Մեթանի քլորացման ռեակցիան կարելի է պատկերացնել հետևյալ կերպ

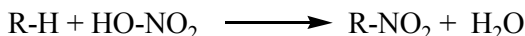


Կատալիզատորների ներկայությամբ քլորացումը կարող է ընթանալ շղթայական իոնական մեխանիզմով (S_E).



Քանի որ հալոգենացման ռեակցիայի ժամանակ առաջանում է հալոգենածանցյալների խառնուրդ, լաբորատորիայում ալկանների հալոգենացման ռեակցիան չեն օգտագործում: Արտադրության մեջ մեթանի քլորացումից ստանում են CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 և CCl_4 :

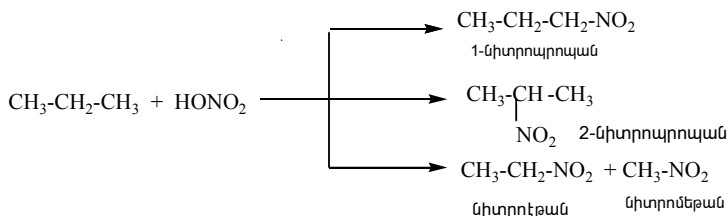
Նիտրացում: Ալկանների ջրածնի ատոմը կարող է տեղակալվել նիտրո ($-\text{NO}_2$) խմբով: Այդ ռեակցիան կոչվում է նիտրացման ռեակցիա և ընթանում է հետևյալ ձևով.



Սովորական ջերմաստիճանում ազոտական թթուն ալկանների վրա չի ազդում, իսկ բարձր ջերմաստիճանում հանդես է գալիս որպես օքսիդիչ: Կոնովալովը 1889թ. իրականացրեց ալկանների նիտրացում նոսր ազոտական թթվով $130-140^\circ \text{C}$ -ում:

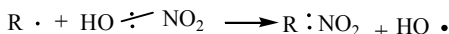
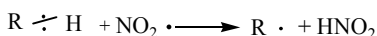
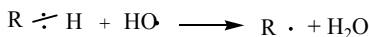
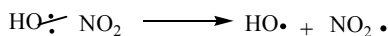
Ներկայումս գործնական նշանակություն է ստացել գազային ալկանների նիտրացումը ազոտական թթվի գոլորշիներով կամ ազոտի օքսիդներով / գոլորշի ֆազային նիտրացում/ $250-500^\circ \text{C}$ -ում: Ջերմաստիճանի ընտրությունը կախված է ելանյութային ածխաջրածնի ածխածնային շղթայի երկարությունից և կառուցվածքից: Ինչպես և հալոգենացման դեպքում, նիտրոխումբը ավելի հեշտ է տեղակալվում երրորդային ածխածնի մոտ գտնվող ջրածնին, ավելի դժվար՝ երկրորդային, այնուհետև առաջնային ածխածնի ատոմի մոտ գտնվող ջրածնի ատոմին:

Նիտրացման ռեակցիան ուղեկցվում է ածխաջրածնային շղթայի տրոհմամբ և առաջանում է նիտրոմիացությունների խառնուրդ, այսպես՝



Նիտրոմիացություններին զուգընթաց ազոտական թթվի օքսիդացնող հատկության շնորհիվ առաջանում են նաև ալկանների թթվածնավոր ածանցյալներ:

Ականոսների նիտրացման ռեակցիան ընթանում է ազատ ռադիկալային մեխանիզմով.



Նիտրոնիացությունները օգտագործվում են որպես ելանյութեր այլ օրգանական նյութերի սինթեզի համար:

Սուլֆուրացում: Ականոսների ջրածնի ատոմը սուլֆո ($-\text{SO}_3\text{H}$) խմբով տեղակալելիս առաջանում են ալկիլսուլֆոթթթուներ: Ականոսների սուլֆուրացումը իրականացվում է երկու ճանապարհով.

1) **Ուղղակի սուլֆուրացում:** ծծմբական թթուն սովորական ջերմաստիճանում չի փոխազդում ալկանների հետ, տաքացման պայմաններում հանդես է գալիս որպես օքսիդիչ: Այնուամենայնիվ ծխացող ծծմբական թթուն բարձրակարգ ալկանների հետ առաջացնում է սուլֆոթթթուներ.

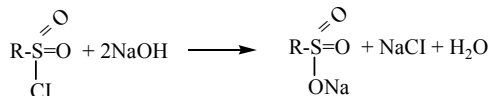
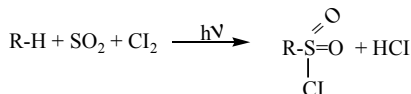


Ստացված ալկիլսուլֆոթթթուները

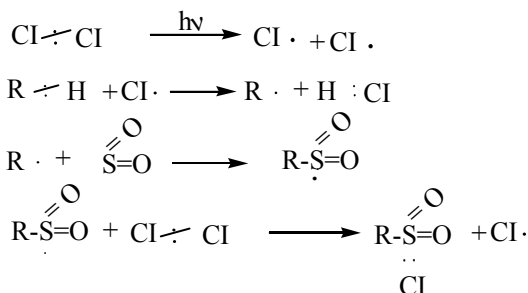
ա/ կարող են ծառայել որպես ելանյութեր օրգանական նյութերի սինթեզի համար:

բ/ Դրանց նատրիումական աղերը ($\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$) մակերեսորեն ակտիվ նյութեր են, որի պատճառով օժտված են լվացող հատկությամբ:

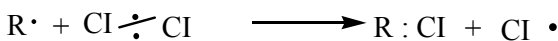
2) **Անուղղակի սուլֆուրացում:** Ալկիլսուլֆոթթթուների նատրիումական աղերը կարելի է ստանալ նավթի կերոսինային թորամասերը ենթարկելով սուլֆոքլորացման.



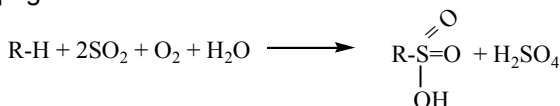
Ռեակցիան ընթանում է ազատ ռադիկալային շղթայական մեխանիզմով.



Այս ռեակցիան ունի թերություններ՝ օգտագործվում է հեղուկ քլոր, կողմնակի ռեակցիայի հետևանքով առաջանում են քլորալկաններ.



Վերջին տարիներին կիրառվում է սուլֆուրացման մի այլ եղանակ՝ սուլֆոօքսիդացում.



կամ

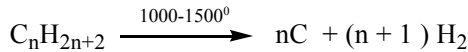


Սուլֆոօքսիդացումը ավելի նպատակահարմար է, քան սուլֆուրացումը, որովհետև բացառվում է քլորի օգտագործումը, սակայն ռեակցիան դեռևս բավարար չափով ուսումնասիրված չէ:

2. Խորը փոխարկման ռեակցիաներ

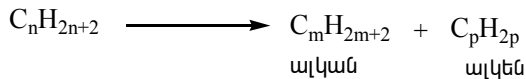
Ալկանները, ինչպես նաև օրգանական միացությունների մեծամասնությունը, կայուն են ցածր ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի բարձրացումից դրանց մոլեկուլները քայքայվում են C-C կապի տեղում (տրոհման ռեակցիաներ), ինչպես նաև C-H կապի տեղում (դեհիդրման ռեակցիաներ): Ածխաջրածինների ջերմաքայքայման ռեակցիաները հայտնի են «կրեկինգ»-ի ռեակցիաներ անունով և ունեն ժողովրդատնտեսական մեծ նշանակություն:

ա/ **Լրիվ ջերմաքայքայում:** 1000°C-ից բարձր ջերմաստիճանում բոլոր սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլները տրոհվում են առաջացնելով մուր և ջրածին.



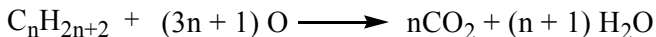
Տրոհման ջերմաստիճանը կախված է ածխաջրածնի մոլեկուլային զանգվածից և կառուցվածքից: Ինչքան մեծ է մոլեկուլային զանգվածը, այնքան դյուրին է տրոհվում ածխաջրածնի մոլեկուլը:

բ/ **Մասնակի ջերմաքայքայում:** 300-700°C-ում սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլները տրոհվում են առաջացնելով ելանյութային ալկանից ավելի փոքր մոլեկուլային զանգվածով ածխաջրածինների խառնուրդ./նայել նավթի կրեկինգ (էջ 90).

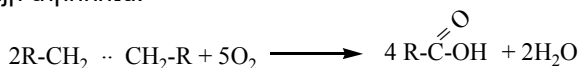


Օքսիդացում: Սովորական պայմաններում ալկանները կայուն են օքսիդիչների ներգործությանը:

ա) Բարձր ջերմաստիճանում այրվում են առաջացնելով ածխաթթու գազ և ջուր */լրիվ օքսիդացում/*.



բ) Չափավոր տաքացման դեպքում թթվածնի առկայությամբ առաջացնում են թթվածին պարունակող միացություններ */մասնակի օքսիդացում/*: Կարևոր գործնական նշանակություն ունի ալկանների օքսիդացումից բարձրակարգ կարբոնաթթուների առաջացման ռեակցիան: Ստացված կարբոնաթթուները օգտագործում են օձառի և այլ լվացող միջոցների արտադրության համար: Օքսիդացումը իրականացնում են օդի թթվածնով մանգանի միացությունների ներկայությամբ, օքսիդացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում ածխաջրածնային շղթայի տրոհում.

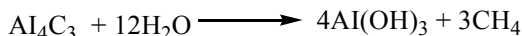


§2.9. Առանձին ներկայացուցիչները

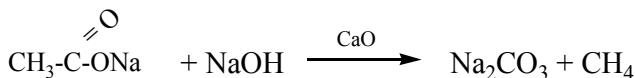
Մեթան: Մեթանը հանդիսանում է սահմանային ածխաջրածինների պարզագույն ներկայացուցիչը: Այն կոչվում է նաև ճահճագազ, որովհետև առաջանում է ճահիճների հատակում բույսերի քայքայումից.



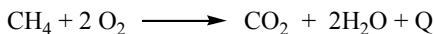
Սա բջջանյութի խմորման ռեակցիան է, որը կատարվում է *Bacillus methanicus* ֆերմենտով: Մեթանին անվանում են նաև հանքագազ, որովհետև այն առաջանում է նաև ածխահորերում: Մեթանը բնական գազի հիմնական բաղադրամասն է / մինչև 98% /: Այն անջատվում է նավթի վերամշակման ժամանակ: Մեթանի ստացման լաբորատոր հնագույն եղանակը՝ այլումինի կարբիդի և ջրի փոխազդեցությունն է.



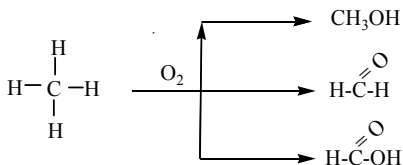
Լաբորատորիայում մեթան ստանում են նաև նատրիումի ացետատի և նատրոնակրի փոխազդեցությունից (Դյումա).

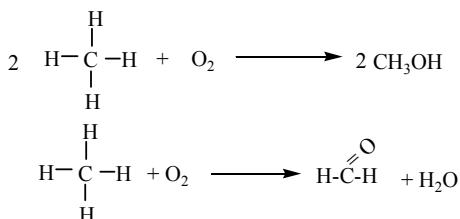


Մեթանը կենցաղում և արտադրության մեջ օգտագործում են որպես վառելանյութ.

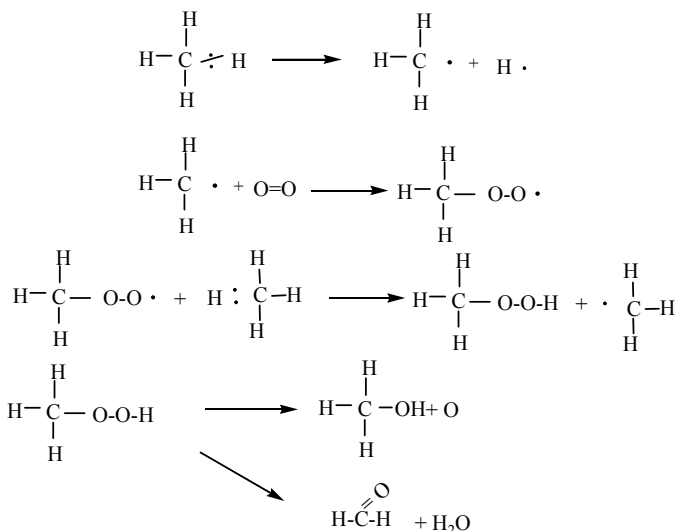


Մեթանի թերի օքսիդացումից ստանում են մեթանոլ, մրջնալիզեհիդ, մրջնաթթու.

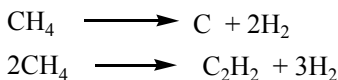




Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերացվում է հետևյալ կերպ.



Մեթանի ջերմաքայքայման ռեակցիաներն օգտագործում են մուր, ջրածին, ացետիլեն ստանալու համար.



Էթանի դեհիդրումից ստանում են էթիլեն: Պրոպանի և բուտանի խառնուրդն օգտագործվում է որպես վառելանյութ և հումք սպիրտների, ալդեհիդների, կետոնների, թթուների, նիտրոալկանների, պրոպիլենի, բուտադիենի ստացման համար:

Հեղուկ ալկաններն օգտագործվում են որպես շարժիչային վառելանյութ, իսկ բարձրակարգ ալկանները քիմիական արդյունաբերու-

թյան համար հումք են ծառայում: Վերջին տարիներին գազային, 10-20 ատխածնի ատոմներով հեղուկ ալկաններից մանրէակենսաբանական եղանակով ստանում են սպիտակուցային պատրաստուկներ, ամինաթթուներ, լիպիդներ:

§2.10. ՑԻԿԼՈԱԿԱՆՆԵՐ ԿԱՄ ՑԻԿԼՈՊԱՐԱՖԻՆՆԵՐ

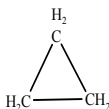
Ցիկլոալկաններ կոչվում են այն ածխաջրածինները, որոնց կառուցվածքի հիմքում ընկած է փակ շղթան, կազմված σ -կապերով իրար հետ միացած ածխածնի ատոմներից: Ընդհանուր բանաձևն է C_nH_{2n} $n=3-34$

Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը՝

$n=3$

C_3H_6

տրիմեթիլեն
ցիկլոպրոպան



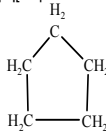
C_4H_8

տետրամեթիլեն
ցիկլոբուտան



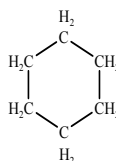
C_5H_{10}

պենտամեթիլեն
ցիկլոպենտան



C_6H_{12}

հեքսամեթիլեն
ցիկլոհեքսան

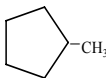


Օղակավոր համակարգերը բնորոշվում են իզոմերիայի և ստերեոիզոմերիայի ինքնատիպ տեսակներով: Դրանց համար բնորոշ է կառուցվածքային իզոմերիայի հետևյալ տեսակները:

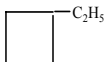
1) ըստ օղակի մեծության, օրինակ C_6H_{12} -ի համար.



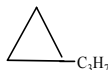
ցիկլոհեքսան



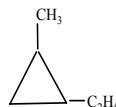
մեթիլցիկլո-
պենտան



էթիլցիկլո -
բուտան

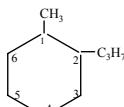


պրոպիլցիկլո-
պրոպան

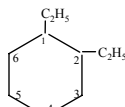


1-մեթիլ-2-էթիլ-
ցիկլոպրոպան

2) ըստ տեղակալիչների մեծության.

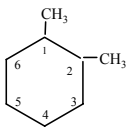


1-մեթիլ-2-պրոպիլ
ցիկլոհեքսան

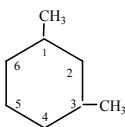


1,2-դիմեթիլցիկլոհեքսան

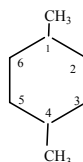
3) օղակում ըստ տեղակալիչների դասավորության.



1,2-դիմեթիլ-
ցիկլոհեքսան

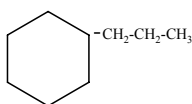


1,3-դիմեթիլ-
ցիկլոհեքսան

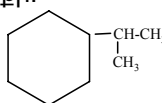


1,4-դիմեթիլ-
ցիկլոհեքսան

4) ըստ տեղակալիչների կառուցվածքի.

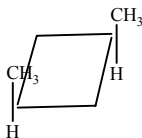


պրոպիլցիկլոհեքսան

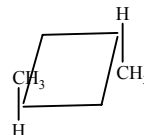


իզոպրոպիլցիկլոհեքսան

Երկրաչափական իզոմերիան ի հայտ է գալիս այն ժամանակ, երբ օղակում առկա են մի քանի տեղակալիչներ, որոնք օղակի հարթության նկատմամբ գրավում են տարբեր դիրքեր.



ցիս-ծև



տրանս-ծև

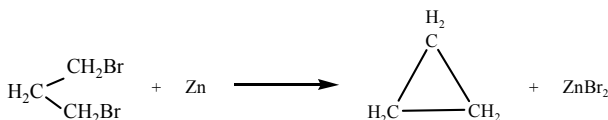
Բնական աղբյուրները և ստացումը

Ցիկլոալկանները և դրանց ածանցյալները տարածված են բնության մեջ. մտնում են նավթի, եթերային յուղերի և այլ բնական միացությունների մեջ: Հինգ և վեցանդամանի ցիկլոալկանների պարունակությունը որոշ տեղերի (Բաքու) նավթի մեջ կազմում է 50%: Այստեղից էլ ստացել են նաև «նավթեններ» անունը: Եթերային յուղերում հանդիպում ենք տաս ածխածնի ատոմներով (տերպեններ, եթերային յուղեր, սպիրտներ (էջ121,156) օղակավոր ածխաջրածինների և դրանց բազմազան ածանցյալների:

Բուսական և կենդանական հյուսվածքներում լայնորեն տարածված են հեքսաօքսիցիկլոհեքսանի ածանցյալները՝ ինոզիտները:

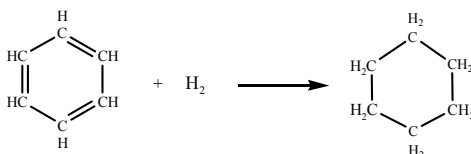
Սինթետիկ ճանապարհով ցիկլոալկաններ կարելի է ստանալ՝

1) ալկանների դիհալոգեն ածանցյալների վրա նատրիումի կամ ցինկի փոշով ազդելիս սպիրտային լուծույթում.



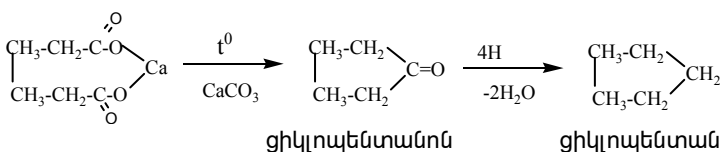
Այս եղանակով հեշտ են ստացվում երեք և չորս անդամանի ածխաջրածինները:

2 Ցիկլոհեքսանը և հոմոլոգները հարմար է ստանալ արոմատիկ ածխաջրածինների հիդրումով.



Որպես կատալիզատոր օգտագործում են Ni, Pt, Pd: Ջերմաստիճանի չափը կախված է հիդրվող միացության կառուցվածքից, կատալիզատորի տեսակից և այլն:

3. Երկհիմն կարբոնական թթուների աղերի դեկարբոքսիլումով.



Այս եղանակով ստացվում է հինգ և ավել ածխածին պարունակող ցիկլոալկաններ:

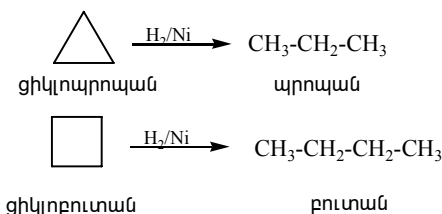
Ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները: Ցիկլոպրոպանը և ցիկլոբուտանը սովորական ջերմաստիճանում գազեր են, ցիկլոպենտանը և ցիկլոհեքսանը՝ հեղուկներ, իսկ բարձրակարգ ներկայացուցիչները՝ պինդ նյութեր: Ցիկլոալկանները ունեն ավելի բարձր եռման և հալման ջերմաստիճան, քան նույնքան ածխածնի ատոմ պարունակող ալկանները:

Կախված օդակի մեծությունից նավթենները տարբեր ձևով են իրենց դրսևորում քիմիական ռեակցիաներում:

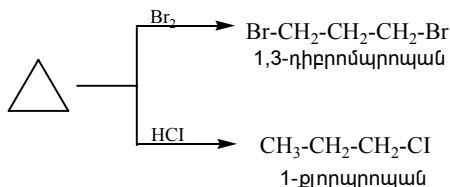
Բացառությամբ ցիկլոպրոպանի, մասամբ նաև ցիկլոբուտանի, մնացած բոլոր ցիկլոալկանները իրենց քիմիական ակտիվությամբ չեն տարբերվում ալկաններից:

Այսպես, ցիկլոպրոպանը և ցիկլոբուտանը կարող են ցուցաբերել չհագեցած ածխաջրածիններին բնորոշ հատկություններ և որոշ ռեագենտների հետ փոխազդելիս տալիս են միացման ռեակցիաներ, որոնք ուղեկցվում են օդակի տրոհմամբ: Օրինակ, ցիկլոպրոպանը 80°C -ում, իսկ ցիկլոբուտանը 120°C -ում հիդրվում են Ni կատալիզատորի ներկայությամբ C-C կապերի տրոհումով.

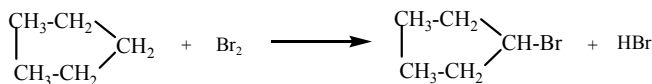
1.



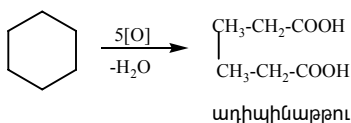
Ցիկլոպրոպանի օդակը տրոհվում է նաև հալոգենների, հալոգենաջրածինների ներգործությունից.



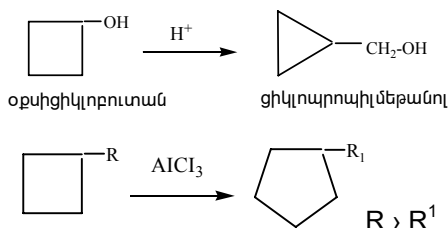
2. Հինգ և ավելի ածխածիններ պարունակող ցիկլոալկանների համար բնորոշ են տեղակալման ռեակցիաները.



3. Ցիկլոալկանները ուժեղ օքսիդիչների ազդեցությամբ օքսիդանում են, արդյունքում տրոհվում է օդակը և առաջանում են նույն ածխածին թվով երկհիմն կարբոնաթթուներ.



4. Ցիկլոալկանները կարող են իզոմերվել: Իզոմերումը կարող է ուղեկցվել օդակի փոքրացումով կամ մեծացումով: Ռեակցիայի համար հաճախ օգտագործում են ոչ թե ածխաջրածիններ այլ դրանց ածանցյալները, օրինակ.



Բերված ռեակցիաներից ակնհայտ է, որ օդակների քիմիական վարքը խստորեն կապված է դրանց չափերի հետ: Գերմանացի քիմիկոս Բայերը օդակների տարբեր կայունության պատճառները բացատրելու համար առաջադրեց այսպես կոչված «լարվածության տեսությունը», ըստ որի որքան մեծ է օդակում վալենտական անկյան շեղումը կանոնավոր քառանիստի վալենտական անկյան ($109^{\circ}28'$) մեծությունից, համապատասխանաբար, այնքան մեծ է լարվածությունը և փոքր է օդակի կայունությունը:

Ըստ օդակների մեծության վալենտական անկյունների շեղումները հետևյալն են.

ատոմների թիվը	օդակում	շեղումը
3		$24^{\circ}44'$
4		$9^{\circ}44'$
5		$0^{\circ}44'$
6		$-5^{\circ}16'$
7		$-9^{\circ}33'$

Շեղումները հաշվում են հետևյալ կերպ.

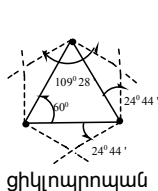
Հավասարակողմ եռանկյան անկյունը 60° է, քանի որ նորմալ վալենտական անկյան շեղումը կատարվում է երկու վալենտական կապերի շեղման պատճառով, ապա ցիկլոպրոպանի համար $109^{\circ}28' -$

60° տարբերությունը բաժանելով 2-ի ստացվում է յուրաքանչյուր վալենտական անկյունը կազմող կապերի շեղումը՝ $(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) : 2 = 24^{\circ}44'$:

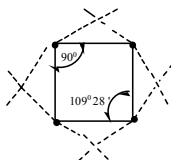
Ուղղանկյան անկյունը 90° է, քառանդան օղակի առաջացման շեղումը կկազմի՝ $(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) : 2 = 9^{\circ}44'$:

Հնգանկյան անկյունը 108° է, իսկ վեցանկյունինը՝ 120°, համապատասխանաբար շեղումները կկազմեն՝ $(109^{\circ}28' - 108^{\circ}) : 2 = 0^{\circ}44'$ և $(109^{\circ}28' - 120^{\circ}) : 2 = -5^{\circ}16'$:

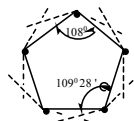
Վալենտական անկյունների շեղումը տարբեր օղակներում ըստ քառանիստային պատկերացումների.



ցիկլոպրոպան



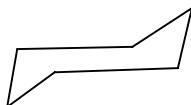
ցիկլոբութան



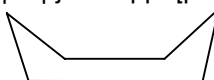
ցիկլոպենտան

Բայերի տեսությունը բավարար չափով բացատրում է 5 և 6 անդամանի օղակների կայունությունը և 3 ու 4-անդամով օղակների անկայունությունը: Սակայն, այդ տեսությունը ժխտում է ավելի շատ ածխածին պարունակող օղակների գոյությունը, մինչդեռ իրականում բազմանդամանի օղակները բավականին կայուն են: Օրինակ, ցիկլոհեպտադեկանոնը անփոփոխ է մնում մինչև 400°C:

Լարվածության տեսությունից առաջացած հակասությունները հարթվեցին Սակսի և Մորի կատարած աշխատանքների շնորհիվ: Նրանք ապացուցեցին, որ վեցանդամանի և ավելի շատ ածխածնից կազմված օղակները գոյություն ունեն առանց լարվածության, քանի որ դրանց մոլեկուլում ածխածնի ատոմները դասավորված չեն մեկ հարթության վրա ինչպես ենթադրում էր Բայերը: Այսպես, ցիկլոհեքսանի օղակի համար հնարավոր են «բազկաթռի» և «նավակի» երկու կոնֆորմացիոն մոդելներ, որտեղ ածխածնի ատոմները դասավորված են իրար զուգահեռ, երկու հարթությունների վրա.



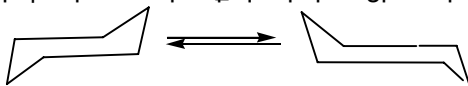
«բազկաթռի» ձև



«նավակի» ձև

Վալենտական անկյունները $109^{\circ}28'$ են: «Նավակ» կոնֆորմացիան մոտավորապես 28,9 Կջուլ/մոլ-ով պակաս կայուն է, քան բազկաթռչի կոնֆորմացիան:

Ինչպես ալկանների, այնպես էլ այս դեպքում կոնֆորմացիոն իզոմերիան պայմանավորված է ածխածնի շուրջը ջրածնի ատոմների ազատ պտտման, ինչպես նաև C-C կապերի ձկման հաշվին: Այսպես, ցիկլոհեքսանը, կարող է գոյություն ունենալ փոխադարձաբար իրար վերածվող բազկաթռչի համարժեք կոնֆորմացիաներով:



§2.11. ԷԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐ/ ԱԼԿԵՆՆԵՐ/

Ալկեններ կամ էթիլենային ածխաջրածիններ են կոչվում այն ածխաջրածինները, որոնց մոլեկուլներում ածխածնի ատոմներից երկուսը միացած են կրկնակապով:

Հոմոլոգիական շարքի ընդհանուր բանաձևն է՝ C_nH_{2n} , այսինքն ալկենները նույն թվով ածխածնի ատոմներ պարունակող հագեցած ածխաջրածիններից երկու ջրածնի ատոմ պակաս են պարունակում:

Ալկենների հոմոլոգիական շարքը սկսվում է էթիլենից՝ C_2H_4 : Էթիլենի մոլեկուլում ածխածնի ատոմները գտնվում են երկրորդային վալենտական վիճակում (Sp^2 - հիբրիդացում), այսինքն չորս վալենտական օրբիտալներից / մեկ -S- և երեք p- օրբիտալներ/ հիբրիդացված են միայն երեքը / S- և 2p- /: Դրա համար էլ էթիլենի մոլեկուլում կա հինգ σ -կապ, որոնք գտնվում են մեկ հարթության վրա և մեկ π -կապ, որն առաջանում է հիբրիդացմանը չմասնակցած p – օրբիտալներից, որոնց հարթությունը ուղղահայաց է σ -կապի հարթությանը: Հետևաբար կրկնակապերից մեկը σ է, իսկ մյուսը՝ π : Կրկնակապով միացած ածխածինների միջև հեռավորությունը 0,134 նմ է, վալենտական անկյունը՝ 120° : Ալկենների մոլեկուլում կրկնակապի առկայությամբ է որոշվում այդ խմբի ածխաջրածինների վարքը փոխարկումների ժամանակ:

§2.12. Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան և անվանակարգը

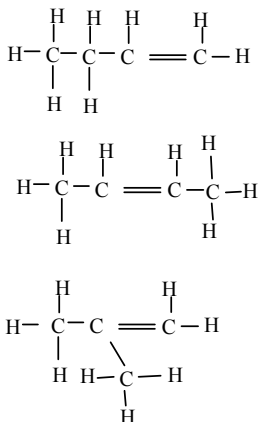
Էթիլենային ածխաջրածինների հոմոլոգիական շարքը կարելի է ածանցել ընդհանուր բանաձևից՝ C_nH_{2n} , ունի տալով 2 և 2-ից մեծ արժեքներ.

$n = 2$	C_2H_4	էթիլեն, էթեն
$n = 3$	C_3H_6	պրոպիլեն, պրոպեն
$n = 4$	C_4H_8	բուտիլեն, բուտեն
$n = 5$	C_5H_{10}	ամիլեն, պենտեն
$n = 6$	C_6H_{12}	հեքսիլեն, հեքսեն
$n = 7$	C_7H_{14}	հեպտիլեն, հեպտեն
$n = 8$	C_8H_{16}	օկտիլեն, օկտեն
$n = 9$	C_9H_{18}	նոնիլեն, նոնեն
$n = 10$	$C_{10}H_{20}$	դեցիլեն, դեցեն

Ակետների հոմոլոգիական շարքի առաջին երկու անդամները իզոմերներ չունեն.

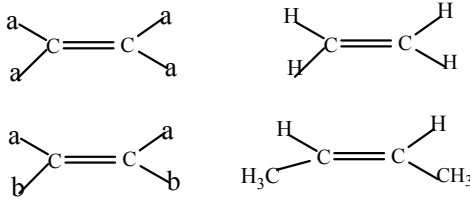


Իզոմերիան սկսվում է բուտիլենից.

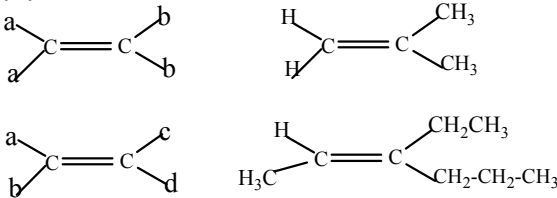


Տարբերում են կրկնակապի դիրքի և ածխաջրածնային շղթայի կառուցվածքի իզոմերիա:

Ըստ կառուցվածքի ալկենները լինում են սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ: Եթե կրկնակապով միացած ածխածնի ատոմների մոտ գտնվում են նման ատոմներ կամ ատոմների խմբեր ածխաջրածինը կլինի սիմետրիկ.



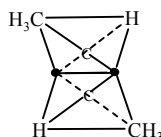
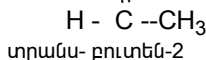
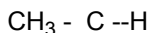
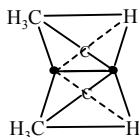
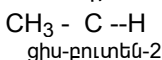
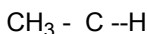
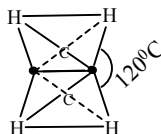
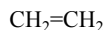
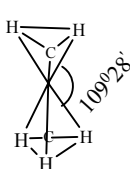
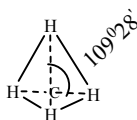
Եթե կրկնակապով միացած ածխածնի ատոմների մոտ գտնվում են տարբեր ատոմներ կամ ատոմների խմբեր, ածխաջրածինը կլինի ոչ սիմետրիկ.



Ալկենների մոտ գոյություն ունի իզոմերիայի ևս մի տեսակ՝ **երկրաչափական իզոմերիա**, որը հանդիսանում է տարածական իզոմերիայի տարատեսակներից մեկը և պայմանավորված է կրկնակապով անցնող հարթության նկատմամբ ատոմների կամ ատոմական խմբերի գրաված տարբեր դիրքերով: Երկրաչափական իզոմերիայի առաջացումը պայմանավորված է կրկնակի կապով, որի շուրջը ազատ պըտույտը խանգարված է: Ալկանների մոտ այս իզոմերիան բացառվում է: Եթե ըստ Վանը-Հոֆի մեթանի մոլեկուլը պատկերացնում ենք կանոնավոր քառանիստի ձևով, ապա էթանի մոտ այդ քառանիստերը իրար հետ միացած են գագաթներով, որոնք ազատ պտտվում են մեկը մյուսի շուրջը, խմբերը ֆիքսված չեն և իզոմերների առաջացման հնարավորություն չկա:

Կրկնակապի առաջացման ժամանակ քառանիստերը իրար հետ միանում են կողով, π - կապի առաջացման շնորհիվ ազատ պտտումը արգելակվում է, որի պատճառով խմբերի դիրքերը ֆիքսվում են և եթե կրկնակապով ածխածինները միացած են երկու տարբեր խմբերի հետ,

հնարավոր է դառնում երկու տարածական իզոմերների (ցիս-, տրանս-) գոյությունը, որը կարելի է ցույց տալ բուտեն -2-ի օրինակի վրա.



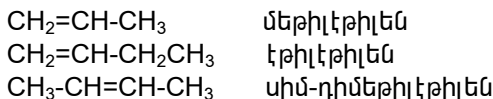
Ցիս- և տրանս- իզոմերները տարբերվում են իրենց ֆիզիկական և որոշ քիմիական հատկություններով:

Սովորաբար տրանս- իզոմերները ունեն ավելի բարձր հալման և ավելի ցածր եռման կետ, փոքր խտություն: Տրանս- ձևի դիպոլների էլեկտրական մոմենտը հավասար է Օ-ի կամ ունի շատ փոքր մեծություն, ի տարբերություն ցիս- ձևի դիպոլ մոմենտի: Այդ տարբերությունները օգտագործվում են իզոմերների տարածական կառուցվածքի հաստատման համար: Ցիս- և տրանս- իզոմերները ուլտրամանուշա-կազույն ճառագայթների, բարձր ջերմաստիճանի կամ որոշ ռեագենտների ազդեցության տակ կարող են անցնել մեկը մյուսին: Տրանս- իզոմերները սովորաբար ավելի կայուն են, քան ցիս-իզոմերները:

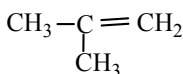
Անվանակարգը

Պատահական անվանակարգով էթիլենային ածխաջրածինները կոչվում են «Օլեֆիններ»: Ելնելով այն փաստից, որ էթիլենի և քլորի միացումից առաջանում է յուղանման հեղուկ, էթիլենին անվանեցին (gaz olefinat) յուղածին գազ լատիներեն oleum` յուղ: Ռացիոնալ

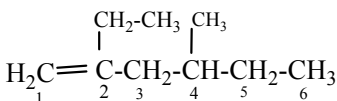
անվանակարգով օլեֆինները դիտվում են էթիլենի ածանցյալներ, որտեղ էթիլենի ջրածինը կամ ջրածնի ատոմները տեղակալված են ածխաջրածնային ռադիկալով: Օրինակ՝



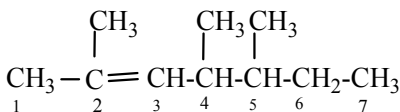
Միջազգային անվանակարգով օլեֆինները կոչվում են ալկեններ: Ճյուղավորված շղթայով ալկենները կարդալու համար ընտրում են կրկնակապ պարունակող ամենաերկար շղթան փոխելով համապատասխան ալկանի «ան» վերջավորությունը «են»-ով: Համարակալումը սկսում են ածխածնի այն ատոմից, որը ավելի մոտ է կրկնակապին նշելով կողմնային շղթայի կամ շղթաների, ապա կրկնակապի տեղը.



2-մեթիլ պրոպեն-1



4-մեթիլ-2-էթիլ-հեքսեն-1



2,4,5-տրիմեթիլ-հեպտեն-2

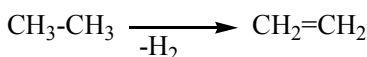
§2.13. Ստացման եղանակները

Բնության մեջ ալկենները հանդիպում են աննշան քանակությամբ: Արդյունաբերության մեջ ստացվում են գլխավորապես նավթի, բնական և ուղեկից գազերի վերամշակումից: Ալկեններն անջատվում են նաև քարածխի քիմիական վերամշակումից:

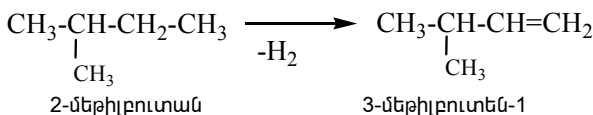
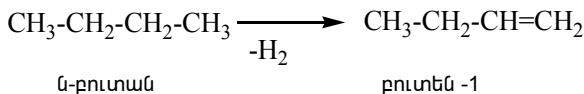
Նավթի կամ գազի վերամշակման՝ ջերմային և կատալիտիկ կրեկինգի, պիրոլիզի ժամանակ առաջանում է ածխաջրածինների բարդ

խառնուրդ /ալկան, ալկեն, ցիկլան, արեն և այլն/, որոնց բաղադրությունը կախված է ելանյութային հումքից, ջերմաստիճանից, ճնշումից, կատալիզատորից և այլն:

Ցածրակարգ ալկեններ (C_2-C_5) ստանալու համար կատարում են բնական, ուղեկից գազերից, նավթի վերամշակումից ստացված գազային ալկանների պիրոլիզ (700-800°C-ում): Հիմնականում առաջանում է էթիլեն և պրոպիլեն, որոնց ելքը հասնում է 50% -ի: Կատալիտիկ կրեկինգի ժամանակ (400-450°C-ում) հիմնականում առաջանում է պրոպիլեն և բուտիլեններ: Նավթի և գազի վերամշակման ժամանակ ընթացող պրոցեսներից մեկը դեհիդրումն է (ջրածնի անջատում և չհագեցած ածխաջրածինների գոյացում)։

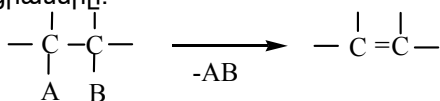


Դեհիդրումն արագ է ընթանում ընտրողաբար ազդող հատուկ կատալիզատորների (սելենիտիվ) կիրառումով, որոնք արագացնում են միայն այդ պրոցեսը: Լայնորեն կիրառում են էթանի, ն-բուտանի, իզոպենտանի դեհիդրման ռեակցիաները, համապատասխանաբար էթիլեն, ն-բուտիլեն և իզոբուտիլեն ստանալու համար:



Ձույգ ածխածնի ատոմներով բարձրակարգ ալկենները ($C_{10}-C_{20}$) ստանում են էթիլենի պոլիմերման ռեակցիայով՝ ալյումինօրգանական կատալիզատորների ներկայությամբ:

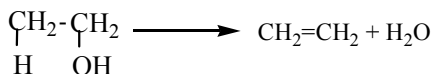
Գոյություն ունեն ալկենների ստացման մի շարք լաբորատոր եղանակներ, որոնց հիմքում ընկած են ածխաջրածինների ածանցյալների էլիմինման ռեակցիաները:



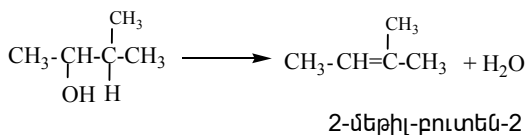
Էլիմինման ռեակցիայի մասնավոր դեպքը վերը նկարագրած դեհիդրման ռեակցիան է:

Լաբորատորիայում ալկաններ կարելի է ստանալ.

1) **Սպիրտների դեհիդրատացումով** (ջրի տարրերի պոկում): Սահմանային միատոմ սպիրտները ջուր պոկող նյութերի (ծծմբական թթու, ֆոսֆորական թթու) ներկայությամբ տաքացնելիս կամ դրանց գոլորշիները այլումինի օքսիդի, ցինկի քլորիդի վրայով անցկացնելիս կորցնում են մեկ մոլեկուլ ջուր վերածվելով օլեֆինի (E_E).

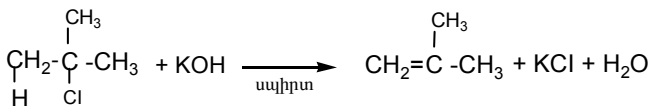


Դեհիդրատացման պայմանները կախված են սպիրտի բնույթից: Հատկապես հեշտ են դեհիդրատացվում երրորդային սպիրտները: Զրի անջատման ժամանակ ջրածինն ավելի հեշտ է անջատվում պակաս հիդրոգենացված ածխածնի ատոմի մոտից (Ջայցկի կանոն).

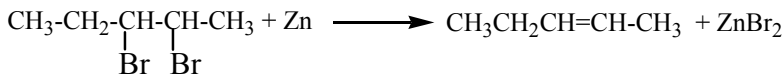


2) Հալոգենածանցյալներից

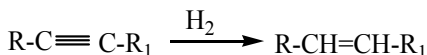
ա) Ալկեններ կարող են ստացվել ալկիլհալոգենիդների դեհիդրահալոգենացումից, որը կատարում են կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթով կամ չոր հիմքով (E_N).



բ) Ալկեններ կարող են ստացվել հարևան ածխածինների մոտ հալոգենի ատոմներ պարունակող դիհալոգեն ածանցյալներից, հալոգենի ատոմներ պոկելով որոշ մետաղների միջոցով (Zn, Mg և այլն).



3) Ալկինների մասնակի (սելեկտիվ) հիդրումից առաջանում են ալկեններ.



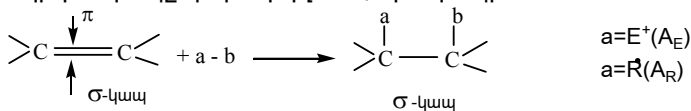
Այս ռեակցիայի յուրահատկությունը կայանում է նրանում, որ առաջանում են ցիս- և տրանս- իզոմերներ: Ընդ որում ընտրելով ռեակցիայի համապատասխան պայմաններ և կատալիզատոր այն կարելի է ուղղել ցանկացած իզոմերի առաջացման կողմը (ստերեոսելեկտիվ ռեակցիա):

§2.14. Ֆիզիկական հատկությունները

Եթիլենի հոմոլոգիական շարքի առաջին չորս անդամները գազեր են, 5-17 ատխածնի ատոմ պարունակողները՝ հեղուկներ, հաջորդ անդամները պինդ նյութեր են: Նորմալ շղթայով հոմոլոգներն ունեն ավելի բարձր եռման ջերմաստիճան, քան ճյուղավորված շղթա ունեցող համապատասխան իզոմերները: Օլեֆինները վատ են լուծվում ջրում, ունեն մեկից փոքր տեսակարար կշիռ, որը աճում է մոլեկուլային զանգվածի մեծացմանը զուգընթաց:

§2.15. Քիմիական հատկությունները

Ալկենների ֆունկցիոնալ խումբը $\text{C}=\text{C}$ կապն է, որը իրենից ներկայացնում է σ - և π - կապերի զուգորդում: Ընդ որում π - կապը ավելի թույլ կապ է, քան σ - կապը: Եթե առանձին վերցրած σ - կապի տրոհման համար անհրաժեշտ է 341.9 Կջոուլ/մոլ, իսկ կրկնակապի համար՝ 611.7 Կջոուլ /մոլ, այսինքն ավելի քիչ, քան երկու σ - կապի համար (683.8 Կջոուլ /մոլ), հետևաբար π - կապի տրոհման համար անհրաժեշտ է $611.7-341.9=269.8$ Կջոուլ/ մոլ: Դրա համար ալկենների ռեակցիաներն ընթանում են π - կապի տեղում, իսկ կրկնակապի տրոհումը, ըստ էության π - կապի տրոհումն է, որի արդյունքում ատխածնի ատոմներին միանում են նոր ատոմներ կամ ատոմական խմբեր և կրկնակապը փոխարկվում է միակապի.

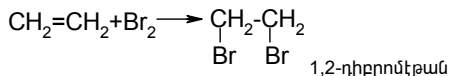
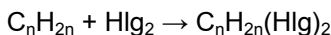


Ինչպես երևում է այս ընդհանուր սխեմայից ակտենների համար ամենաբնորոշը միացման ռեակցիաներն են, միաժամանակ դրանք նույն π կապի տեղում դյուրությամբ օքսիդանում և պոլիմերվում են: Այս վերջին պրոցեսները ըստ էության նույնպես միացման ռեակցիաներ են, դրանց մասնավոր դեպքերը:

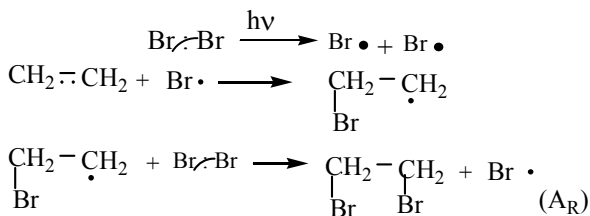
Միացման ռեակցիաներ

Կրկնակապի տեղում միացման ռեակցիաները կախված ռեագենտի բնույթից և պայմաններից կարող են ընթանալ և էլեկտրոֆիլ (A_E) և ռադիկալային (A_R) մեխանիզմով: Բնական է π -կապը կազմող էլեկտրոնները ավելի մատչելի կլինեն այն հարձակվող ռեագենտների համար, որոնք էլեկտրոֆիլ են, այսինքն բնութագրվում են էլեկտրադեֆիցիտով՝ կատիոններ են E^+ կամ ռադիկալներ $R^\cdot$: Քիմիական փոխարկումների ժամանակ ակտենները հանդես են գալիս, որպես էլեկտրոնների դոնորներ (π -հիմքեր):

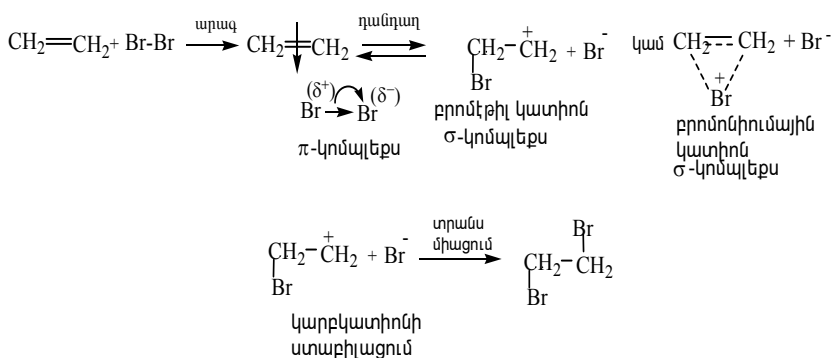
Հալոգենների միացում: Ակտենները դյուրությամբ միանում են հալոգենների հետ, առաջացնելով հարևան ածխածինների մոտ հալոգեններով դիհալոգեն ածանցյալներ (վիցինալ հալոգենածանցյալներ).



Ռեակցիայի արագությունը կախված է հալոգենի բնույթից և ակտենի կառուցվածքից: Ֆտորը ռեակցիայի մեջ է մտնում շատ բուռն (պայթյունով), յոդը՝ դանդաղ այն էլ լույսի տակ: Հալոգենի միացումը կարող է ընթանալ ռադիկալային կամ իոնական մեխանիզմով: Ռադիկալային մեխանիզմի դեպքում հալոգենի մոլեկուլը լույսի ազդեցության տակ վեր է ածվում ռադիկալի, որը միանալով ակտենի հետ առաջացնում է նոր ռադիկալ, վերջինս կայունանում է հալոգենի մոլեկուլից հալոգենի ռադիկալ անջատելով.



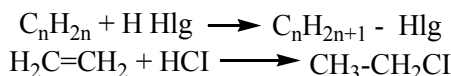
Ավելի հաճախ ռեակցիան ընթանում է իոնական՝ էլեկտրոֆիլ միացման մեխանիզմով: Հալոգենի մոլեկուլը π -կապի էլեկտրոնային զույգի հաշվին առաջացնում է, այսպես կոչված π -կոմպլեքս, որտեղ π -էլեկտրոնային ամպի ազդեցությամբ հալոգենի մոլեկուլը բևեռացած է ($\text{Br}^{+\delta} \rightarrow \text{Br}^{-\delta}$): Այնուհետև π - և $\text{Br}-\text{Br}$ կապերը հետերոլիտիկ ձևով տրոհվում են, բրոմը π - կապի էլեկտրոնային զույգի հաշվին σ - կապ է առաջացնում չհագեցած ածխածնի ատոմներից մեկի հետ, մյուս ածխածնի ատոմը, զրկվելով էլեկտրոններից, ձեռք է բերում դրական լիցք առաջացնելով կարբկատիոն (σ - կոմպլեքս) կամ բրոմոնիումային կատիոն, որին միանում է բրոմի անիոնը.



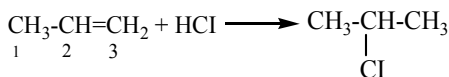
Կարբկատիոնի առաջացումը ընթանում է դանդաղ, իսկ դրա միացումը բրոմի անիոնին արագ: Ռեակցիայի արագությունը որոշվում է դանդաղ ընթացող փուլով:

Ալկենների ռեակցիան բրոմի հետ հանդիսանում է դրանց որոշման որակական և քանակական ռեակցիա: Կլանված բրոմի քանակով կարելի է որոշել ալկենի պարունակությունը:

Հալոգենաջրածինների միացում: Ալկենները միանում են հալոգենաջրածինների հետ առաջացնելով ածխաջրածինների հալոգեն ածանցյալներ.

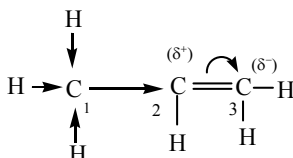


Հալոգենաջրածնի միացումը ոչ սիմետրիկ կառուցվածքով ալկենների կատարվում է ըստ Վ.Վ.Մարկովնիկովի կանոնի, այսինքն՝ ջրածինը միանում է ավելի հիդրոգենացված ածխածնի ատոմին.



Ջրածնի միացման ընտրողական բնույթը հանդիսանում է օրգանական նյութերի մոլեկուլներում ատոմների փոխադարձ ազդեցության ապացույց: Ածխածնի ատոմը ավելի էլեկտրաբացասական է, քան ջրածնի ատոմը, մեթիլխմբի C-H կապերի էլեկտրոնային խտությունը տեղաշարժված է ածխածնի կողմը, որը բնականաբար մեծացնում է էլեկտրոնային ամպի խտությունը C₁-C₂ կապի երկարությամբ (+I) ինդ.էֆ*: σ- կապն իրականացնող էլեկտրոնները ընդունակություն են ձեռք բերում փոխազդելու π-կապի էլեկտրոնների հետ: Դրա հետեւանքով π-կապի էլեկտրոնային զույգը տեղաշարժվում է դեպի C₃ ածխածնի ատոմը և π-կապը բեռանում է:

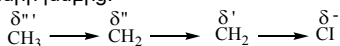
Հետևաբար C₂-ի մոտ էլեկտրոնային ամպի խտությունը պակասում է, իսկ C₃-ի մոտ՝ ավելանում: Մեթիլխումբը հանդես է գալիս որպես էլեկտրոնների դոնոր:



*էլեկտրոնային ամպի տեղաշարժը σ- կապի երկարությամբ կոչվում է ինդուկտիվ էֆեկտ (I-էֆեկտ)

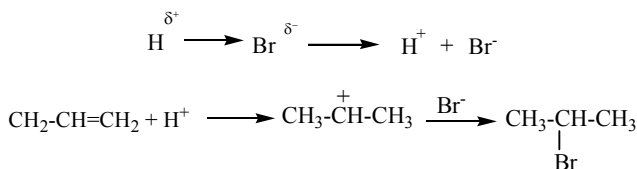
Եթե ատոմը կամ ատոմների խումբը ձգում են σ- կապի էլեկտրոնները ածխածնի ատոմից դեպի իրենց կողմը, ապա այդ ատոմի կամ ատոմների խմբի վրա առաջանում է մասնակի բացասական լիցք՝ δ⁻, իսկ ածխածնի ատոմի վրա համապատասխան դրական լիցք՝ δ⁺. C^{δ+}H₃→Cl^{δ-}: էլեկտրոնային ամպի տեղաշարժը ցույց են տալիս նաև սլաքով՝ CH₃ → Cl :

Բերված օրինակում հալոգենի ատոմի ինդուկտիվ էֆեկտը համարվում է բացասական [-I]: Եթե էլեկտրոնային ամպը տեղաշարժվում է ածխածնի ատոմի կողմը, ապա նրա վրա առաջանում է մասնակի բացասական լիցք. CH₃←Na այս դեպքում նատրիումի ինդուկտիվ էֆեկտը համարում են դրական [+I]: Ինդուկտիվ էֆեկտն ավելի լավ է դրսևորվում այն դեպքում, երբ էլեկտրոնի նկատմամբ տարբեր խնամակցության ատոմներն են միմյանց հետ անմիջապես կապված: Այն շղթայում, որի մեջ ածխածնի ատոմները կապված են σ- կապերով, էլեկտրոնային ամպի տեղաշարժը հաղորդվում է շղթայի երկայնքով և արագորեն մարում է հեռանալով ինդուկտիվ էֆեկտ առաջացնող ատոմից կամ ատոմների խմբից:

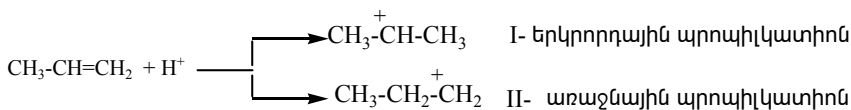


Ինդուկտիվ էֆեկտն առաջ է բերում մոլեկուլների բեռացում և դիպոլ մոմենտի դրսևորում:

Պրոպենը հալոգենաջրածնի հետ փոխազդելիս H^+ -ը առավելապես միանում է C_3 ատիսածնի ատոմին.

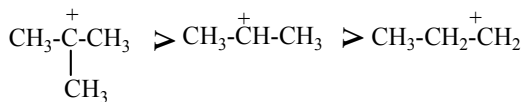


2-Բրոմպրոպանի առաջացումը մինչև(90%) կախված է I և II երկու հնարավոր կարբկատիոններից՝ առաջինի էներգետիկորեն ավելի նըպաստավոր լինելով.



I կատիոնն ավելի արագ է առաջանում և ավելի կայուն է, քանի որ դրական լիցքը կայունանում է երկու մեթիլխմբերի ինդուկտիվ էֆեկտով, իսկ II կատիոնի մոտ՝ մեկ մեթիլ ռադիկալով:

Առաջացման դյուրությամբ և կայունությամբ կարբկատիոնները դասավորվում են հետևյալ կարգով.

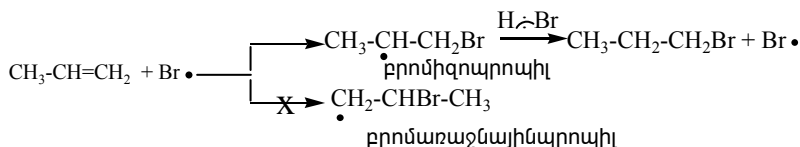
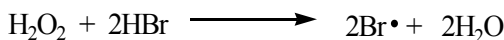


Հալոգենաջրածինները ըստ միացման դյուրության դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ.

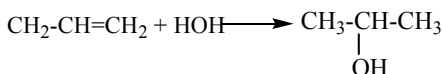
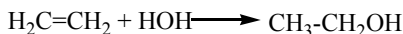


Պերօքսիդների ներկայությամբ հալոգենաջրածնի միացումը ընթանում է ոչ թե էլեկտրոֆիլ միացման մեխանիզմով, այլ ռադիկալային, այն էլ Մարկովնիկովի կանոնին հակառակ (Կարաչի էֆեկտ): Ռադիկալային մեխանիզմով (A_R) միանում է հիմնականում բրոմաջրածինը, որը փոխազդելով պերօքսիդի հետ առաջացնում է բրոմի ռադիկալներ, որոնք միանում են կրկնակապով միացած ծայրի ատիսածնի ատոմին, որովհետև այդ դեպքում առաջանում է ավելի կայուն ռադիկալ, վեր-

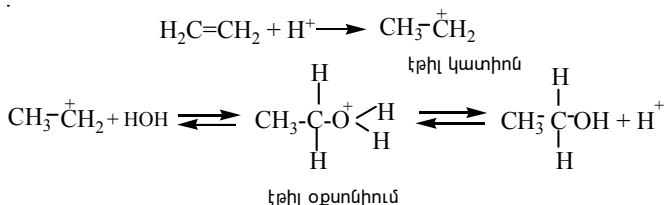
ջինս փոխազդում է HBr-ի նոր մոլեկուլի հետ առաջացնելով բրոմի նոր ռադիկալ.



Հիդրատացում: Կատալիզատորների ներկայությամբ (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3) ալկենները միանում են ջրի հետ, ընդ որում ոչ սիմետրիկ կառուցվածքով ալկեններին ջուրը միանում է ըստ Մարկովնիկովի կանոնի, արդյունքում առաջանում են սահմանային շարքի միատոմանի սպիրտներ.

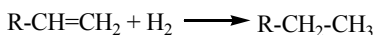


Ռեակցիան ընթանում է կարբկատիոնային մեխանիզմով.



Այս ռեակցիան շատ կարևոր է սպիրտների ստացման համար և ունի արդյունաբերական նշանակություն.

Հիդրում: Ալկենները կատալիզատորների ներկայությամբ (Pt, Pd, Ni) դյուրությամբ միացնում են ջրածին վերածվելով ալկանների.

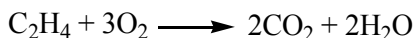


Չհագեցած կապերի հիդրումը լայնորեն կիրառվում է տեխնիկայում, լաբորատոր և անալիտիկ պրակտիկայում:

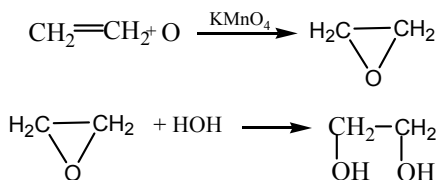
Սննդարդյունաբերության մեջ մեծ նշանակություն ունի ճարպերի հիդրումը:

Օքսիդացում: Ալկենները մեծ հակում ունեն մտնելու օքսիդացման զանազան ռեակցիաների մեջ: Տարբերում են երկու տիպի օքսիդացում՝ լրիվ և մասնակի:

ա/ Լրիվ օքսիդացումը ալկենների այրման ռեակցիան է, որի արդյունքում առաջանում է ածխաթթու գազ և ջուր.

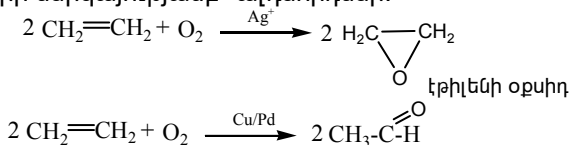


բ/ Մասնակի օքսիդացման ժամանակ առաջանում են թթվածին պարունակող տարբեր միացություններ: Այսպես, ալկենները կալիումի պերմանգանատի նոսր ջրային լուծույթով, հիմնային միջավայրում օքսիդացնելիս առաջացնում են գլիկոլներ (Վազների ռեակցիա).

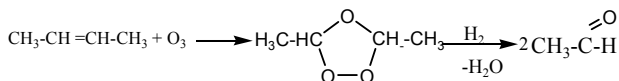
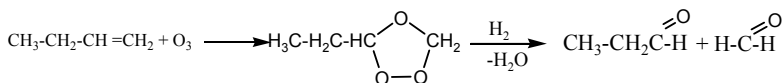


Այս ռեակցիան կրկնակապի հայտնաբերման որակական ռեակցիաներից մեկն է:

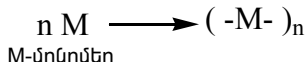
Օլեֆիններն օքսիդանում են օդի թթվածնով արծաթի աղերի ներկայությամբ, առաջացնելով օլեֆինների օքսիդներ, իսկ Cu/Pd կատալիզատորի ներկայությամբ՝ ալդեհիդներ.



Ալկենները հեշտությամբ օքսիդանում են օզոնով, առաջացնելով օզոնիդներ, որոնք ջրածնով կամ ջրով քայքայվում են վերածվելով կարբոնիլային միացությունների: Վերջիններիս անալիզով կարելի է որոշել կրկնակապի տեղը ելանյութային ալկենի մեջ.



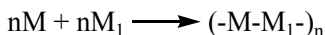
Պոլիմերում: Միևնույն մոլեկուլների (մոնոմերների) խտացումից բարձրամոլեկուլային միացության (պոլիմերի) առաջացումը կոչվում է պոլիմերում՝



-M-՝ պոլիմերի տարրական օղակ կամ պոլիմերի կառուցվածքային միավոր

n՝ պոլիմերման աստիճան

Եթե պոլիմերման ռեակցիային մասնակցում են տարբեր մոնոմերներ, պրոցեսը կոչվում է համատեղ կամ սոպոլիմերում.



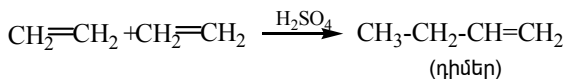
Օլեֆիններից որպես մոնոմերներ լայն կիրառություն են գտել էթիլենը, պրոպիլենը, բուտիլենները:

Կախված պայմաններից պոլիմերումը կարող է ընթանալ երկու ձևով.

ա) աստիճանական կամ միգրացիոն

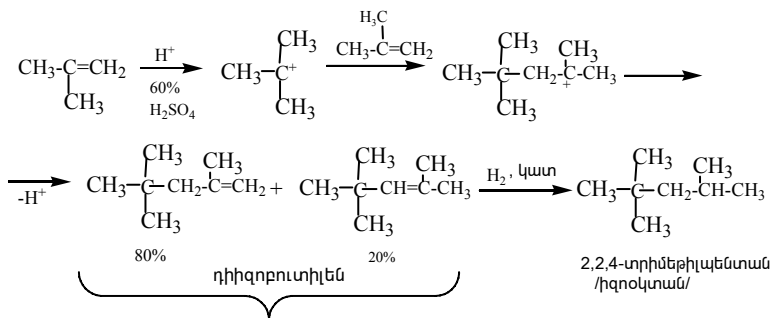
բ) գծային կամ շղթայական

ա) Աստիճանական պոլիմերման ժամանակ պոլիմերվում են սահմանափակ թվով մոլեկուլներ, առաջացած պոլիմերը կազմված է փոքրաթիվ մոնոմերներից.



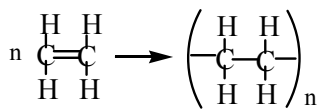
Պոլիմերումը կարելի է իրականացնել իոնական կամ ռադիկալային մեխանիզմով:

Աստիճանական իոնական պոլիմերման օրինակ կարող է ծառայել դիզոքսուլֆոնի սինթեզը (Բուտլերով).



Այս ռեակցիան գործնականում իրականացվում է բարձր օկտանային թվով շարժիչային վառելանյութ ստանալու նպատակով:

բ) Արտադրության մեջ մեծ մասշտաբներով իրականացնում են օլեֆինների շղթայական պոլիմերումը, որի դեպքում ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտները հնարավոր չէ մեկուսացնել.



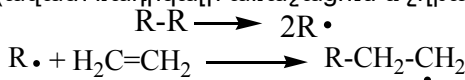
Պոլիմերումը ընթանում է ռադիկալային (հարուցված) կամ իոնական /կատալիտիկ/ մեխանիզմով:

Ռադիկալային մեխանիզմի դեպքում, պոլիմերման ռեակցիան տանում են հարուցիչների ներկայությամբ, որոնք մեծ մասամբ պերօքսիդային նյութեր են,



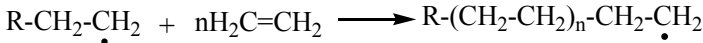
և ռեակցիայի պայմաններում վեր են ածվում ռադիկալների: Վերջիններս նպաստում են նոր ռադիկալների առաջացմանը, դրանով խթանում մեծ թվով մոլեկուլների պոլիմերմանը, որոնց հետ բախվում են: Տարբերում են պոլիմերման պրոցեսի երեք հիմնական փուլեր.

1) Հարուցում (ազատ ռադիկալի առաջացում և շղթայի ծնունդ)

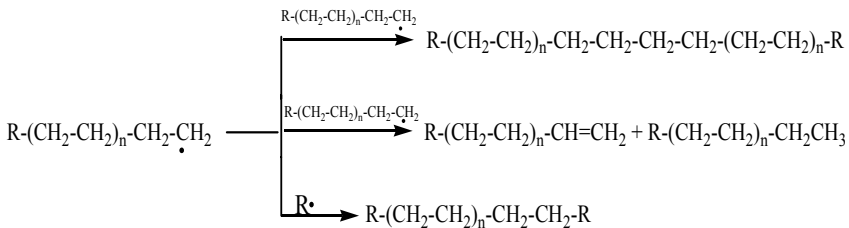


2) Շղթայի զարգացում

Առաջին փուլում առաջացած մոնոմերային ռադիկալը միանալով օլեֆինի մոլեկուլների հետ վեր է ածվում մակրոռադիկալի.



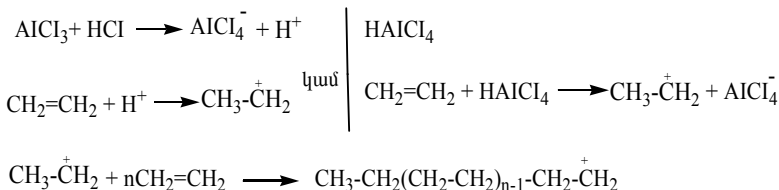
2) Շղթայի խզում. այս փուլում մակրոռադիկալը վեր է ածվում պոլիմերի մակրոմոլեկուլի: Շղթայի խզումը կարող է կատարվել ա) երկու մակրոռադիկալների փոխազդեցությամբ (ռեկոմբինացիա) բ) դիսպրոպորցիայով (մակրոռադիկալից սահմանային և ոչ սահմանային միացության առաջացում) գ) մակրոռադիկալի և հարուցիչի փոխազդեցությամբ.



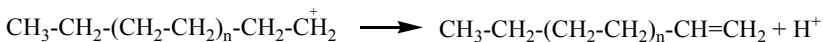
Կատալիտիկ կամ իոնական (կատիոնային և անիոնային) պոլիմերումը ընթանում է մոնոմերի մոլեկուլներից ռեակցիոնունակ իոնների առաջացման շնորհիվ:

Կատիոնային պոլիմերման կատալիզատորներ են հանդիսանում H_2SO_4 -ը կամ Լյուիսի թթուները ($\text{AlCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{TiCl}_4$):

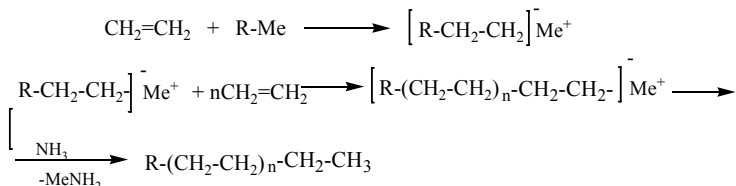
Էթիլենի կատիոնային պոլիմերման մեխանիզմը AlCl_3 -ով HCl -ի հետքերի ներկայությամբ կարելի է պատկերացնել հետևյալ կերպ.



Առաջացած մակրոկարբկատիոնը կարող է կայունանալ կամ միջավայրից անիոն միացնելով, կամ դեպրոտոնացմամբ: Հաճախ կայունացումը ընթանում է վերջին ձևով.



Անիոնային պոլիմերման կատալիզատորներ են հանդիսանում ալկալիական մետաղները, մետաղօրգանական միացությունները, ալկալիական մետաղների կարբիդները: Անիոնային պոլիմերման մեխանիզմը մետաղօրգանական միացություններով կարելի է պատկերացնել հետևյալ ձևով.



Առաջացած մակրոկարբանիոնը կայունանում է միանալով պրոտոնի հետ:

Իոնական տիպով ստացված պոլիմերները տարբերվում են իրենց լավ մեխանիկական հատկություններով, բարձր հալման կետերով, տեղակալիչների որոշակի տարածական դասավորությամբ (տարածակարգավորված պոլիմերներ), որն էապես անդրադառնում է դրանց հատկությունների վրա:

Պոլիմերման ռեակցիայի վրա մեծ ազդեցություն է թողնում մոնոմերի մեջ չնչին խառնուրդների պարունակությունը: Որոշ խառնուրդներ, օրինակ, ֆենոլները, արոմատիկ ամինները, խինոնները կարող են կանխել պոլիմերման ռեակցիաները: Վերջիններս օգտագործում են մոնոմերների պահպանման համար:

Պոլիօլեֆինները լայնորեն օգտագործվում են ժողովրդական տնտեսության մեջ:

§2.16. ԱՅԵՏԻԵՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐ (ԱԼԿԻՆՆԵՐ)

Ալկիններ կամ ացետիլենային ածխաջրածիններ են կոչվում այն ածխաջրածինները, որոնց մոլեկուլներում ածխածնի ատոմներից երկուսը միացած են եռակի կապով:

Հոմոլոգիական շարքի ընդհանուր բանաձևն է՝ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, այսինքն ալկինները նույն թվով ածխածնի ատոմներ պարունակող հագեցած ածխաջրածիններից չորս ջրածնի ատոմ պակաս են պարունակում,

իսկ էթիլենային ածխաջրածիններից՝ երկու ատոմ, միաժամանակ հանդիսանում են ալկադիենների իզոմերները:

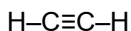
Ալկինների հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամը ացետիլենն է՝ C_2H_2 , որի մոլեկուլում, ինչպես մյուս հոմոլոգների մոտ ածխածնի չհագեցած ատոմները միմյանց հետ միացած են եռակի կապով և գտնվում են երրորդային վալենտական վիճակում /Sp-հիբրիդացում/, այսինքն ածխածնի չորս օրբիտալներից / մեկ S- և երեք p / հիբրիդացված են միայն երկուսը / մեկ S- և մեկ p- /: Եռակապերից մեկը՝ σ է, իսկ երկուսը π -կապեր են: Ացետիլենի մոլեկուլում ածխածնի և ջրածնի ատոմները դասավորված են մեկ ուղղի վրա, σ -կապերի միջև անկյունը 180° է, C—C կապի երկարությունը 0,120 նմ է, իսկ C—H —ինը՝ 0,106 նմ:

§2.17. Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան և անվանակարգը

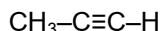
Ացետիլենային ածխաջրածինների հոմոլոգիական շարքը կարելի է ածանցել ընդհանուր բանաձևից C_nH_{2n-2} , n-ին տալով 2 և 2-ից մեծ արժեքներ.

n = 2	C_2H_2	ացետիլեն
n = 3	C_3H_4	ալլիլեն
n = 4	C_4H_6	կրոտոնիլեն
n = 5	C_5H_8	վալերիլեն
n = 6	C_6H_{10}	հեքսոիլեն
n = 7	C_7H_{12}	հեպտոիլեն
n = 8	C_8H_{14}	օկտոիլեն
n = 9	C_9H_{16}	նոնոիլեն
n = 10	$C_{10}H_{18}$	դեցոիլեն

Ալկինների հոմոլոգիական շարքի առաջին երկու անդամները իզոմերներ չունեն.

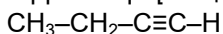


ացետիլեն
էթին

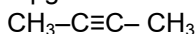


մեթիլացետիլեն
պրոպին

Իզոմերիան սկսվում է երրորդ անդամից.

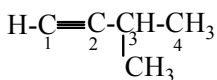


էթիլացետիլեն
բուտին-1

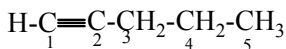


դիմեթիլացետիլեն
բուտին-2

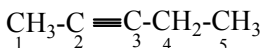
Ալկինների մոտ իզոմերիան պայմանավորված է եռակապի դիրքով կամ ածխածնային շղթայի կառուցվածքով, քանի որ, ացետիլենն ունի գծային կառուցվածք, դրանց մոտ տարածական իզոմերիան բացակայում է



իզոպրոպիլացետիլեն
3-մեթիլբուտին-1



ն-պրոպիլացետիլեն
պենտին-1



մեթիլէթիլացետիլեն
պենտին-2

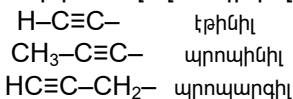
Պատահական անվանակարգը պահպանված է հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամի՝ ացետիլենի համար:

Ռացիոնալ անվանակարգով ացետիլենային ածխաջրածինները դիտվում են որպես ացետիլենի ածանցյալներ, որտեղ ացետիլենի մեկ կամ երկու ջրածնի ատոմները տեղակալված են ածխաջրածնային ռադիկալներով:

Միջազգային անվանակարգով ացետիլենային ածխաջրածինները կոչվում են ալկիններ: Ճյուղավորված շղթայով ալկինները կարդալու համար ընտրում են ամենաերկար ածխածնային շղթան, ներառելով եռակապով միացած ածխածինները, փոխելով համապատասխան ալկանի «ան» վերջավորությունը «ին»-ով:

Համարակալումը սկսում են այն ծայրից, որին մոտ է եռակապը: Մնացածն անում են այնպես, ինչպես ալկենների անվանակարգի ժամանակ:

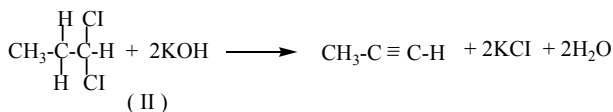
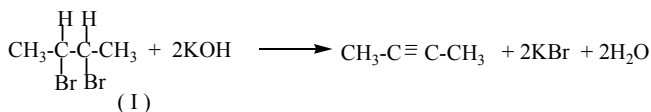
Եռակապ պարունակող ռադիկալները կոչվում են ալկինիլ խմբեր: Շատ գործածվող ռադիկալներն ունեն պատահական անուններ.



§2.18. Ստացման եղանակները

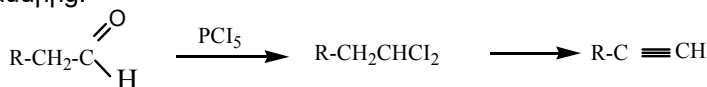
Ալկիններ կարելի է ստանալ.

1. Ալկանների վիցինալ և հեմինալ կառուցվածքի դիհալոգեն ածանցյալների դեհիդրահալոգենացումից, որը կատարվում է չոր KOH-ի կամ դրա սպիրտային լուծույթների ազդեցությամբ.

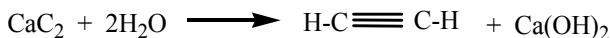


Վիցինալ(I) հալոգենալկանները սինթեզվում են ալկեններից, հետևաբար այս ճանապարհով ալկենները կարելի է վերածել ալկինների:

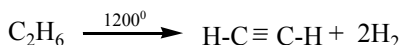
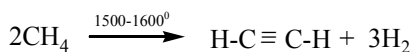
Հեմինալ(II) հալոգենալկանները ստացվում են ալդեհիդներից կամ կետոններից.



2. Ացետիլենի հոմոլոգները կարելի է ստանալ ացետիլենից, իսկ ացետիլենը արտադրության մեջ ստանում են՝
ա/ Կալցիումի կարբիդից՝



բ/ Ածխաջրածինների ջերմային քայքայումից: Այդ նպատակի համար օգտագործում են մեկից չորս ածխածին պարունակող ալկաններ կամ թեթև բենզին.

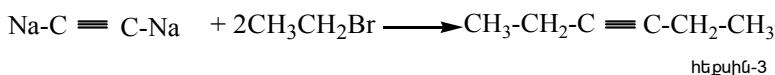
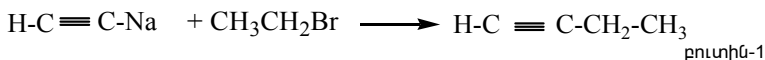
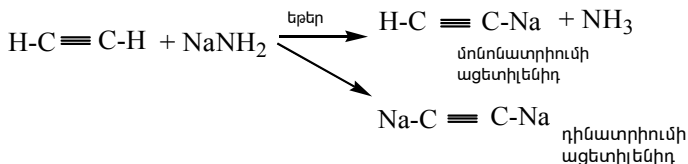


Չնայած մեթանից ացետիլեն ստանալու համար ավելի շատ էներգիա է ծախսվում, բայց այն ավելի մատչելի է: Պիրոլիզի համար անհրաժեշտ էներգիան ստանում են հումքի մասնակի այրումից.



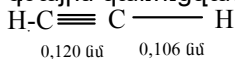
Ներկայումս մշակված է 80% ելքով ացետիլենի ստացման եղանակ պիրոլիզով, որը տարվում է 20000⁰ C-ում /ստացում «ալագմայում»/:

Ացետիլենի հոմոլոգները ացետիլենից ստանում են վերջինիս մետաղական ածանցյալները /կարբիդները/ փոխազդեցության մեջ դնելով ալկիլհալոգենիդների հետ.



§2.19. Հատկությունները

Երկուսից չորս ածխածին պարունակող ալկինները, բացառությամբ բուտին-1-ի գազեր են, $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ ատոմ պարունակողները՝ հեղուկներ, C_{15} և ավելի ատոմ պարունակողները պինդ նյութեր են: Ալկինների մոտ եռման և հալման ջերմաստիճանների նույն օրինաչափություններն են նկատվում ինչ որ ալկենների մոտ: Եռակապի դիրքը էապես ազդում է եռման ջերմաստիճանի վրա, այսպես՝ պենտին-1-ը եռում է $+39,6^\circ \text{C}$ -ում, իսկ պենտին-2-ը՝ $+56,2^\circ \text{C}$ -ում: Ալկինների քիմիական հատկությունները պայմանավորված են եռակապի առանձնահատկություններով: Ալկենների համեմատությամբ ալկինները որոշ չափով պակաս ակտիվություն են ցուցաբերում էլեկտրոֆիլմիացման ռեակցիաների ժամանակ և ավելի ակտիվորեն են միանում նուկլեոֆիլ ռեագենտների /ամինների, ալկոհոլատների, մերկապտիդների/ հետ: Ացետիլենի մոլեկուլի երկու ածխածնի ատոմները գտնվում են sp - հիբրիդացված վիճակում, էլեկտրոնները միջուկին ավելի մոտ են, քանի որ հիբրիդային օրբիտալների մեջ S -էլեկտրոնների բաժինը ավելի մեծ է, որի հետևանքով այդ էլեկտրոնները էլեկտրոֆիլների հետ համեմատաբար դժվար են մտնում փոխարկումների մեջ: Մյուս կողմից ածխածնի միջուկները ավելի մատչելի են նուկլեոֆիլ ռեագենտների նկատմամբ, քանի որ ացետիլենը ունի գծային կառուցվածք.



Ացետիլենային խմբակցության այս յուրահատկությամբ էլ բացատրվում է ացետիլենի թթվային բնույթը: Ացետիլենը 18 կարգով ավելի ուժեղ թթու է, քան էթիլենը և 6 կարգով ավելի թույլ, քան ջուրը:

$K_{\text{դիսոց.}}$	10^{-16}	10^{-22}	10^{-40}
	H_2O	C_2H_2	C_2H_4

Ացետիլենի թթվային հատկությունների պատճառը C-H կապի մեծ բևեռայնությունն է, շնորհիվ նրա, որ Sp- հիբրիդացված վիճակում ածխածնի ատոմը ավելի լավ է ձգում էլեկտրոնները, քան Sp^2 և Sp^3 - հիբրիդացված ձևերում: Հետևաբար C-H կապի էլեկտրոնային զույգը ացետիլենի մոլեկուլում, ավելի մոտ է ածխածնի միջուկին, քան էթիլենի մոտ և կապն ավելի բևեռացած է:

Ալկինների համար բնորոշ են հետևյալ տիպի ռեակցիաները.

ա/ Միացման

բ/ Օքսիդացման

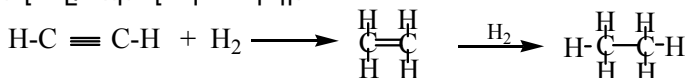
գ/ Պոլիմերման

դ/ Տեղակալման

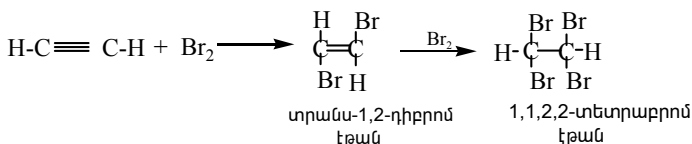
ա/ Միացման ռեակցիաներ

Ալկիններին բնորոշ են էլեկտրոֆիլ (A_E), նուկլեոֆիլ (A_N) և ռադիկալային (A_R) տիպով ընթացող ռեակցիաներ:

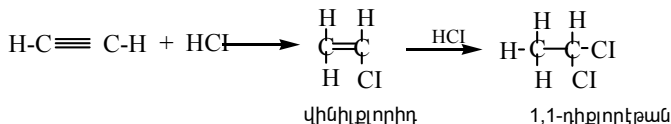
1. Հիդրում: Ջրածինը կատալիզատորների ներկայությամբ (Pt, Pd, Ni) վերականգնում է ալկիններին մինչև ալկանների: Ռեակցիայի առաջին փուլում առաջանում է ալկեն, որը հետո վերականգնվում է մինչև ալկանի, ընդ որում ալկենի առաջացումը ավելի արագ է կատարվում, քան նրա վերածումը ալկանի, որը հնարավորություն է տալիս կատարելու ընտրողական հիդրում:



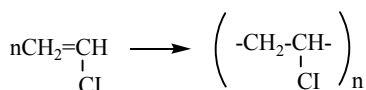
2. Հալոգենացում: Հալոգենների /քլոր, բրոմ, յոդ/ միացումը ալկիններին, ինչպես և հիդրումը, ավելի դանդաղ է ընթանում, քան ալկենների մոտ: Առաջացած տրանս-դիհալոգենալկենները դյուրությամբ կարելի է անջատել, քանի որ հալոգենի հետագա միացումը, բացառությամբ քլորի, դժվարանում է:



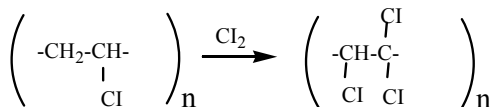
3. Հիդրոհալոգենացում: Հալոգենաջրածինների միացումը ալկիններին տեղի է ունենում Մարկովնիկովի կանոնով, սակայն պակաս ակտիվությամբ քան ալկենների մոտ: Ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով.



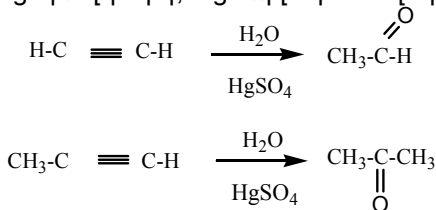
Այս ռեակցիան օգտագործում են ջերմակայուն և բարձր ամրությամբ օժտված պոլիվինիլքլորիդ պլաստմասսան ստանալու համար.



Բացի այդ պոլիվինիլքլորիդի քլորացումից ստանում են մեկ այլ պոլիմեր, որը հայտնի է «քլորին» անվան տակ և որից ստանում են մանրաթել.

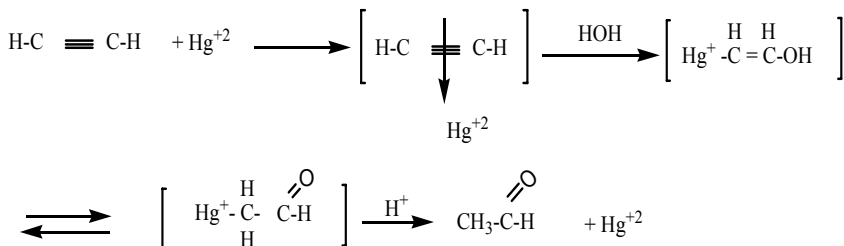


4. Հիդրատացում: Ալկինները սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ միանում են ջրի հետ /Կուլեբերովի ռեակցիա/, ընդ որում ագետիլենից գոյանում է քացախալդեհիդ, ագետիլենի հոմոլոգներից՝ կետոններ.

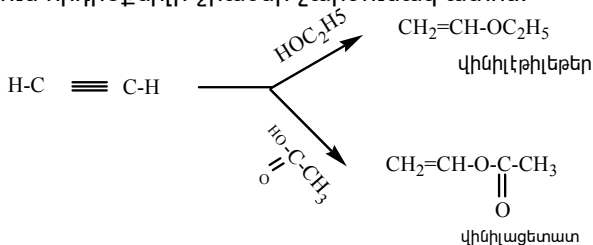


Առաջին ռեակցիան օգտագործում են արդյունաբերության մեջ քացախալդեհիդ ստանալու համար: Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերվում է հետևյալ կերպ: Ենթադրվում է, որ Hg^{+2} -ը եռակապի էլեկտրոնային ամպի հաշվին առաջացնում է π -կոմպլեքս, որն ավելի մատչելի

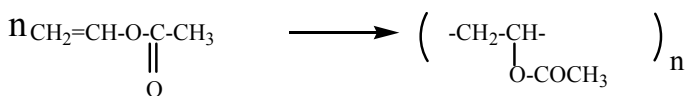
է դառնում ջրի նուկլեոֆիլ հարձակման համար, առաջանում է սնդիկվինիլային ալկոհոլ, որը որպես անկայուն էնոլ վերախմբավորվում է (*էլտեկովի կանոն*) վերածվելով սնդիկքացախալդեհիդի, իսկ վերջինս միջավայրից միացնելով պրոտոն վերածվում է քացախալդեհիդի.



5. Միացում սպիրտների և կարբոնաթթուների հետ: Ալկինները, ջրին համանման, եռակապի տեղում միացնում են սպիրտի կամ կարբոնաթթուների տարրեր, առաջացնելով համապատասխանաբար վինիլային եթերներ և էսթերներ: Ի տարբերություն վինիլային ալկոհոլի այս դեպքում առաջանում են կայուն միացություններ, որովհետև չեն պարունակում հիդրօքսիլի ջրածնի շարժունակ ատոմ.

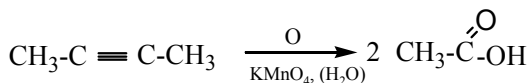
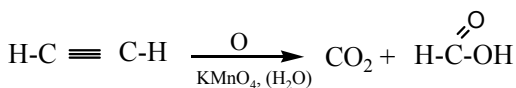


Այս նյութերը արժեքավոր մոնոմերներ են, այսպես, վինիլացետատի պոլիմերումից ստանում են պոլիվինիլացետատ, որն օգտագործում են որպես կապակցող նյութ, պոլիվինիլսպիրտ ստանալու համար և այլն.

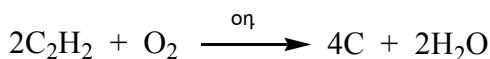


բ) Օքսիդացման ռեակցիաներ

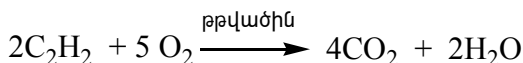
Ակկինները կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելիս, մեծ մասամբ եռակապը ճեղքվում է և առաջանում են կարբոնական թթուներ.



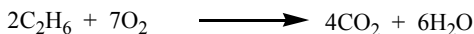
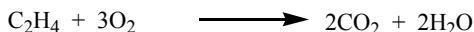
Ացետիլենը օդում մասամբ է այրվում, այդ պատճառով էլ այրման ժամանակ մուր է անջատվում:



Եթե այրումը տանում են թթվածնի միջավայրում, ապա առաջանում են լրիվ այրման արգասիքներ.



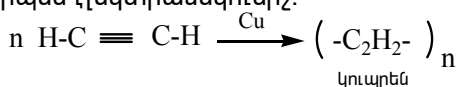
Այս ռեակցիայի ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ ջերմություն, որն օգտագործում են մետաղները զոդելու համար: Այդ առումով ացետիլենի օգտագործումը նպատակահարմար է, քան էթանի և էթիլենի օգտագործումը, որովհետև վերջիններիս այրումից ավելի շատ ջուր է անջատվում, որի գոլորշիացման համար ծախսվում է առաջացած ջերմության մի մասը.



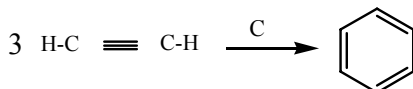
գ)Պոլիմերման ռեակցիաներ

Ակկինները շատ դյուրին պոլիմերվում են, ընդ որում կախված պայմաններից և կատալիզատորներից առաջանում են տարբեր արգասիքներ, որոնք օգտագործվում են կաուչուկի, պլաստմասսաների, մանրաթելերի արտադրության մեջ:

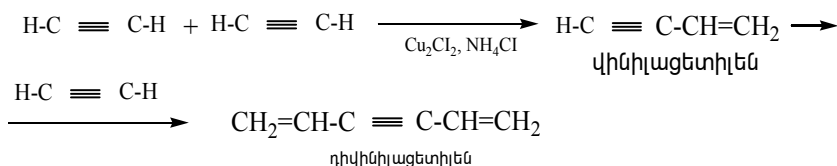
Այսպես, ացետիլենը շիկացած պղնձի վրայով անցկացնելիս, տեղի է ունենում շղթայական պոլիմերում և առաջանում է կուպրեն, որն օգտագործվում է որպես էլեկտրամեկուսիչ.



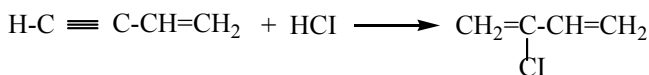
Ացետիլենը ակտիվացված ածխածնի վրայով անցկացնելիս տեղի է ունենում տրիմերում և առաջանում է բենզոլ.



Ացետիլենը միավալենտ պղնձի և ամոնիումի քլորիդների ջրային լուծույթների ներկայությամբ առաջացնում է վինիլացետիլեն և դիվինիլացետիլեն.

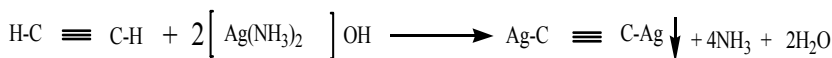


Վինիլացետիլենին քլորաջրածին միացնելիս առաջանում է քլորոպրեն, որի պոլիմերումից ստանում են քլորոպրենային կաուչուկ (էջ 90).

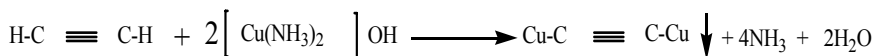


դ) Տեղակալման ռեակցիաներ

Ացետիլենի և նրա մոնոակլիհոմոլոգների եռակապին կից ջրածնի ատոմները ընդունակ են տեղակալվելու մետաղներով: Նշանակում է ացետիլենը և նշված կառուցվածքի ալկինները ցուցաբերում են թթվային հատկություններ: Այսպես՝ ացետիլենի և արծաթի օքսիդի ամոնիակային լուծույթի փոխազդեցությունից անջատվում է գորշ գույնի արծաթի ացետիլենիդի (կարբիդի) նստվածքը.



Նույն ձևով է ընթանում ռեակցիան միավալենտ պղնձի քլորիդի ամոնիակային լուծույթի հետ.



Ինչու՞մն է կայանում ալկինների թթվային հատկությունների ցուցաբերումը: Չհագեցած ածխածնի ատոմի և ջրածնի (C-H) կապն իրագործվում է ածխածնի sp - օրբիտալի և ջրածնի S - օրբիտալի վերաձայնակումից: Sp - օրբիտալում S - էլեկտրոնի բաժինը ավելի շատ է (50%), քան Sp^2 - և Sp^3 - օրբիտալներում, որի շնորհիվ մեծանում է ածխածնի ատոմի էլեկտրաբացասականությունը.



Դրա պատճառով C-H կապը ալկիններում կարող է հետերոլիտիկ ձևով տրոհվել առաջացնելով պրոտոն(C-H թթու):

Ացետիլենիդները բաժանվում են երկու խմբի՝

ա/ ծանր և ազնիվ մետաղների ացետիլենիդներ կամ կարբիդներ, որոնք կայուն են ջրում, չոր պայմաններում քայքայվում են: Դրանց թվին են պատկանում վերը ստացված արծաթի և պղնձի կարբիդները:

բ/ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կարբիդներ, որոնք կայուն են չոր պայմաններում: Դրանցից են օրինակ. նատրիումի, կալցիումի կարբիդները: Վերջինս օգտագործում են արդյունաբերության մեջ ացետիլեն ստանալու համար, իսկ նատրիումի կարբիդը՝ ացետիլենի հոմոլոգների սինթեզի համար (էջ 76)

Ացետիլենի կիրառությունը

Ացետիլենը բացառիկ կարևոր դեր է խաղում արդյունաբերության մեջ: Նրա համաշխարհային արտադրությունը հասնում է մի քանի միլիոն տոննայի: Ացետիլենի ահռելի քանակներ օգտագործում են մետաղների զոդման համար: Ացետիլենը և նրա խառնուրդները օդի հետ պայթուցիկ են: Ացետիլենը պահում և տեղափոխում են բալոններում ացետոնային լուծույթների ձևով: Քիմիական արդյունաբերության մեջ ացետիլենի կիրառությունը բազմազան է և հիմնված է այն ռեակցիաների վրա, որոնք քննարկվել են վերևում:

§2.20. ԴԻԵՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐ (ԱԼԿԱԴԻԵՆՆԵՐ)

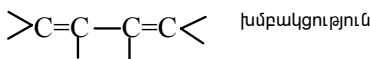
Դիենային ածխաջրածիններն իրենց մոլեկուլում պարունակում են երկու կրկնակի կապ: Ընդհանուր բանաձևն է՝ C_nH_{2n-2} :

§2.21. Դասակարգումը, անվանակարգը, իզոմերիան

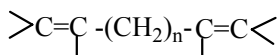
Ըստ կրկնակապերի դասավորության դիենային ածխաջրածինները բաժանվում են երեք խմբի:

1. Կոնյուգացված կրկնակապերով դիեններ, որոնց մոլեկուլներում կրկնակապերը հաջորդում են իրար, պարունակում են $>C=C=C<$ խմբակցություն (ալենը և հոմոլոգները):

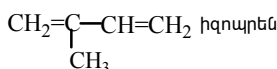
2. Ջուգորդված կամ կոնյուգացված կրկնակապերով դիեններ, որոնց մոլեկուլներում կրկնակապերը բաժանված են միմյանցից մեկ պարզ կապով, պարունակում են



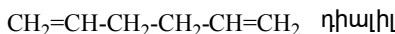
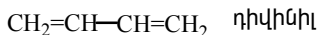
1. Իզոլացված կամ մեկուսացված կրկնակապերով դիեններ, որոնց մոլեկուլում կրկնակապերը բաժանված են միմյանցից երկու և ավելի պարզ կապերով.



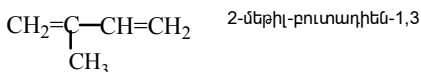
Անվանակարգը: Դիենները անվանակարգելիս երբեմն օգտվում են պատահական անուններից, օրինակ՝



Ռացիոնալ անվանակարգի դեպքում օգտվում են էթիլենային շարքի ռադիկալների անուններից, օրինակ՝



Միջազգային անվանակարգով դիենները կարդում են նույն սկզբունքով ինչ ալկենները, միայն անվան «են» վերջավորությունը դառնում է «դիեն», որը համապատասխանում է կրկնակապերի թվին, օրինակ՝



Կարևոր տեսական և գործնական նշանակություն ունեն զուգորդված կրկնակապով դիենները: Դրա համար էլ հիմնական ուշադրությունը նվիրվում է այդ խմբի միացություններին:

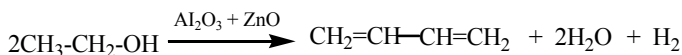
§2.22. Ստացման եղանակները

Բուտադիեն -1,3-ի ստացումը.

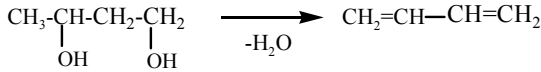
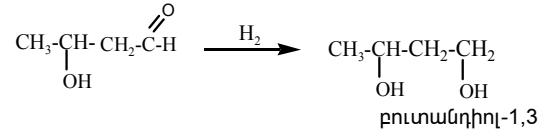
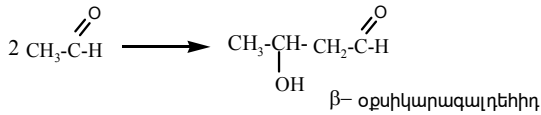
ա) էթիլ սպիրտից

1910 թ. Ս.Վ.Լեբեդևը առաջարկեց էթիլ սպիրտից բուտադիեն -1,3-ի սինթեզը խառը կատալիզատորների ներկայությամբ: 1932թ. ՍՍՀՄ-ը սկսեց արտադրել այդ ճանապարհով ստացված բուտադիենից՝ բուտադիենային սինթետիկ կաուչուկ:

Բուտադիենի սինթեզն իրականացվում է հետևյալ ձևով.

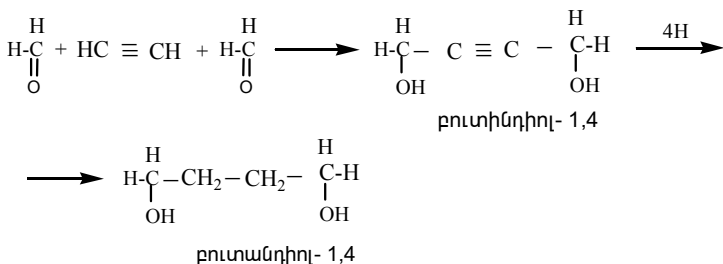


Այս ռեակցիայի մեխանիզմը ըստ Յու.Ա.Գորինի պատկերացվում է հետևյալ կերպ.


$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \text{քրտանդիոլ-1,3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

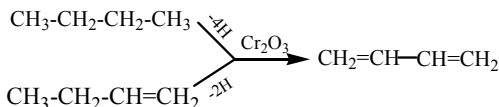
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{HO} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \text{քրտանդիոլ-1,4} \end{array}$$
[illegible]

84



գ) Բուտանից և բուտեններից

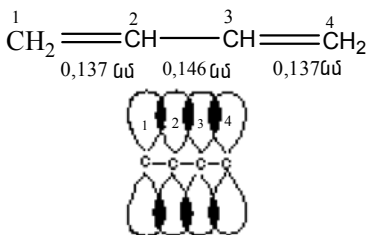
Նավթի վերամշակման արգասիքներից և ուղեկից գազերից անջատվող բուտանի և բուտենների խառնուրդը ենթարկում են դեհիդրոգենացման.



§2.23. Հատկությունները

Զուգորդված կրկնակապով դիենները ունեն մի շարք առանձնահատկություններ, որը բացատրվում է դրանց էլեկտրոնային կառուցվածքով: Այսպես բուտադիենի մոլեկուլում ածխածնի բոլոր ատոմները գտնվում են Sp^2 - հիբրիդացված վիճակում և գտնվում են մեկ հարթության վրա, իսկ իրար զուգահեռ π -կապ առաջացնող p - էլեկտրոնների ամպերը, որոնք ուղղահայաց են այն հարթությանը, որտեղ դասավորված են ածխածնի ատոմի միջուկները, առաջացնում են մեկ ընդհանուր մոլեկուլյար օրբիտալ: Դա բացատրվում է նրանով, որ զուգորդված համակարգերում 1-2 և 3-4 ածխածնի ատոմների միջև π -կապերի առաջացմանը մասնակցող էլեկտրոնային ամպերը գտնվում են մոտ հեռավորության վրա, միաժամանակ որոշ չափով վերածածկվում են նաև 2-3 ածխածնի ատոմների ուղղությամբ, այդ պատճառով առաջանում է ընդհանուր π -էլեկտրոնային ամպ, որի խտությունը ավելի մեծ է 1-2 և 3-4 և ավելի փոքր 2 և 3 ածխածնի ատոմների միջև: Կապերի յուրահատուկ բնույթը հաստատվում է ածխածնի ատոմների հեռավորության փոփոխությամբ: Այսպես, բուտադիեն-1,3-ի մոտ 1-2 և 3-4 ածխածնի ատոմների հեռավորու-

թյունը կազմում է 0,137 նմ, ավելի մեծ է քան սովորական կրկնակապինը /0,134 նմ/, իսկ 2-3 ատիսածնի ատոմների հեռավորությունը կազմում է 0,146 նմ, որը ավելի փոքր է քան սովորական միակապինը /0,154 նմ/.



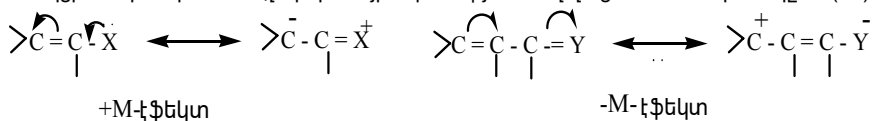
p- օրբիտալների վերածածկումը բուտադիենի մոլեկուլում

Երկու հարևան π - կապերի այսպիսի փոխազդեցությունը կոչվում է զուգորդման ստատիկ էֆեկտ.

Զուգորդման կամ մեզոմերային էֆեկտ (M) կոչվում է մոլեկուլում էլեկտրոնային ամպի վերաբաշխման էֆեկտը զուգորդված համակարգում π - օրբիտալների մասնակցությամբ:

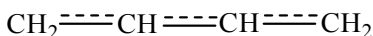
Հատկանշական է, որ, ի տարբերություն ինդուկտիվ էֆեկտի, մեզոմեր էֆեկտի դեպքում էլեկտրոնային ամպի խտությունը զուգորդված շղթայով փոխանցվելիս չի թուլանում:

Մեզոմերային էֆեկտը կոչվում է դրական (+M), եթե դրա ազդեցությունը առաջ է բերում ռեակցիոն կենտրոնում էլեկտրոնային խտության ավելացում և հակառակը (-M):



Ինդուկտիվ և մեզոմերային էֆեկտները գործում են չբեկցվող մոլեկուլում: Երբ մոլեկուլին մոտենում է բևեռացված մոլեկուլ կամ իոն, ապա այդ էֆեկտները նշանակալիորեն ուժեղանում են:

Զուգորդման էֆեկտը անդրադառնում է նաև մոլեկուլի էներգետիկ վիճակի վրա: Դիվինիլի մոլեկուլի ներքին էներգիան 14,7 Կջոուլ/մոլ-ով պակաս է, քան պետք է լիներ այդ էֆեկտի բացակայության ժամանակ: Երբեմն զուգորդված կրկնակապերով նյութերի բանաձևերը արտահայտում են հետևյալ ձևով.



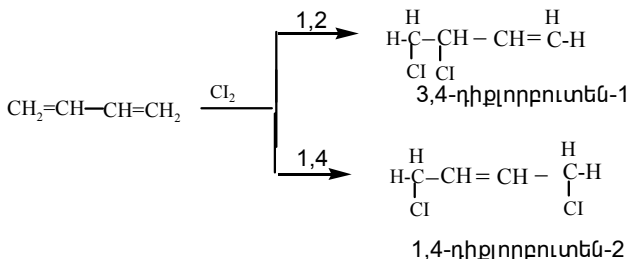
Կետագծերով փորձում են ցույց տալ էլեկտրոնային խտության համաչափ բաշխումը ածխածնի ատոմների միջև: 1,3-դիենների կառուցվածքի բերված առանձնատակությունները որոշում են դրանց հատկությունները: Հիմնականում դա արտահայտվում է նրանով, որ զրոհող ռեագենտի ազդեցության տակ առաջ է գալիս զուգորդման դինամիկ էֆեկտ՝ էլեկտրոնային ամպի վերադասավորություն:

Միացման ռեակցիաներ.

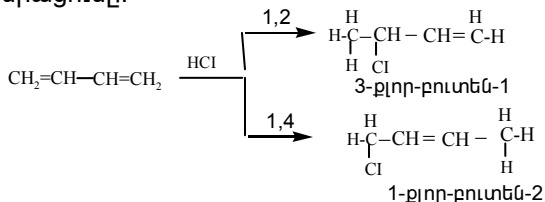
Զուգորդված կրկնակապերով դիենների մոտ միացման ռեակցիաները կարող են ընթանալ երկու ուղղությամբ.

ա) Մեկ կրկնակապի տրոհման տեղում, այսպես կոչված 1,2-միացում.

բ) Զուգորդված համակարգի առաջին և չորրորդ ածխածնի ատոմների մոտ՝ նոր կրկնակապի առաջացումով երկրորդ և երրորդ ածխածնի ատոմների միջև, այսպես կոչված 1,4-միացում.

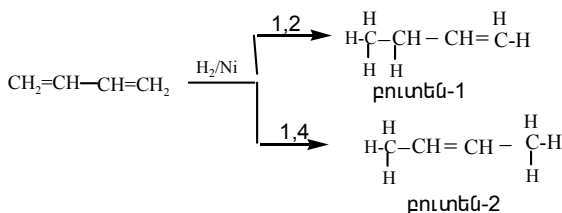


1,2 և 1,4-միացման արգասիքների ելքը կախված է միացող նյութի բնույթից և ռեակցիայի պայմաններից: Այսպես, բուտադիեն-1,3-ի և քլորի փոխազդեցությունից 1,4-իզոմերը առաջանում է 50%-ելքով, իսկ բրոմի դեպքում՝ 80%-ով: Նույն ձևով է ընթանում նաև հալոգենաջրածինների միացումը.

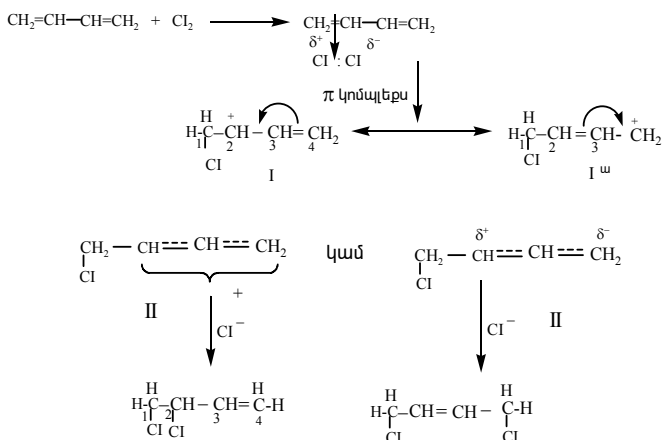


Եթե HBr-ի միացումը տարվում է 80°C-ում 80%-ելքով առաջանում է 1,2- և 20%-ելքով 1,4-միացման արգասիք, իսկ 40°C-ում ռեակցիան ընթանում է հակառակ հարաբերությամբ:

Ջրածինը «ծնման պահին» առավելապես միանում է 1,4-դիրքում, իսկ կատալիզատորի ներկայությամբ՝ 1,2 և 1,4 դիրքերում:



Ջուգորդված դիենների միացման ռեակցիաների երկակի բնույթը կարելի է բացատրել քլորացման ռեակցիայի օրինակով.

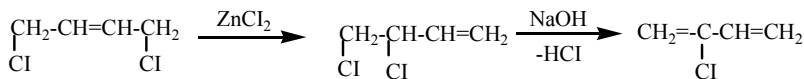


Ռեակցիան սկսվում է ռեագենտի էլեկտրոֆիլ գրոհով π -կապերից մեկի էլեկտրոնային ամպի վրա, որի արդյունքում առաջանում է π -կոմպլեքս, այստեղ քլորի մոլեկուլը բեռնանում է և հետերոլիտիկ տրոհման ենթարկվում: Այնուհետև π -կապի էլեկտրոնային զույգի հաշվին Cl^+ -ը միանում է բուտադիենի 1 ածխածնի ատոմին, առաջացնելով $\text{C}-\text{Cl}$ σ -կապը, իսկ 2 ածխածնի ատոմի մոտ առաջանում է դրական լիցք, գոյանում է I կարբկատիոնը, որի մեջ դրական լիցքը տեղայնացված չէ 2 ածխածնի մոտ: Ջուգորդված կրկնակապերով համակարգերի յուրահատկության շնորհիվ դրական լիցքի ազդեցությամբ, որը դեպի իր կողմն է ձգում երկրորդ կրկնակապի π -էլեկտրոնները, տեղի է ունենում էլեկտրոնային ամպի վերաբաշխում /դա արտահայտվում է կեռ սլաքով/, մասնակիորեն առաջանում է կրկնակապ 2 և 3

ածխածնի ատոմների միջև, իսկ դրական լիցքը տեղափոխվում է 4 ածխածնի ատոմի մոտ (Iա): Դա արտահայտվում է երկու բանաձևերը (I և Iա) միացնող երկկողմ սլաքով: Փաստորեն I և Iա բանաձևերը արտահայտում են միևնույն կարբկատիոնի կառուցվածքը, որի մեջ դրական լիցքը բաշխված է 2 և 4 ածխածնի ատոմների միջև: Դա պայմանականորեն կարելի է գրել միավորող II բանաձևով, որը կոչվում է մեզոմեր իոն և ըստ էության հանդիսանում է ռեզոնանսային հիբրիդ, իսկ I և Iա կոչվում են ռեզոնանսային սահմանային բանաձևեր*:

Մեզոմեր կարբկատիոնի առաջացումով ավարտվում է բուտադիենին քլորի էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիայի մեխանիզմի առաջին փուլը: Երկրորդ փուլում քլորի անիոնը կարող է միանալ ինչպես 4 այնպես էլ 2 ածխածնի ատոմներին առաջացնելով 1,4 և 1,2 միացման արգասիքների խառնուրդ, որոնց պարունակությունը խառնուրդում կախված է ռեագենտի բնույթից, ռեակցիոն միջավայրից և ջերմաստիճանից:

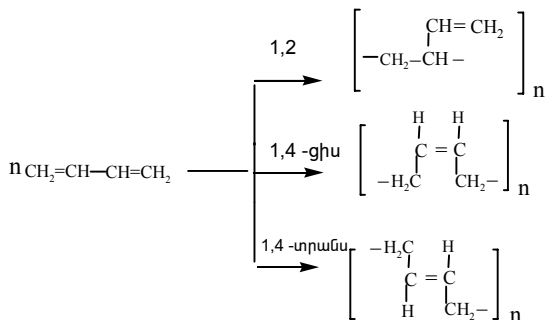
Ստացված միացման արգասիքները կարող են անցնել մեկը մյուսին: Դրանց խառնուրդը $ZnCl_2$ -ի ներկայությամբ տաքացնելիս 1,4-արգասիքը վեր է ածվում 1,2-ի, իսկ վերջինիս դեհիդրոքլորացումից ստանում են քլորոպրեն, որը վեր են ածում քլորոպրենային կաուչուկի:



Պոլիմերման ռեակցիաներ: Զուգորդված դիենային ածխաջրածինների կարևոր հատկություններից մեկը՝ դրանց պոլիմերման ռեակցիան է, որի արդյունքում առաջանում են կաուչուկատիպ նյութեր: Արդյունաբերական նշանակություն ունի դիենային ածխաջրածինների շղթայական պոլիմերումը, որն ընթանում է կատալիզատորների կամ հարուցիչների ազդեցությամբ: Որպես կատալիզատորներ օգտագործում են ալկալիական մետաղները, մետաղօրգանական միացությունները, որպես հարուցիչներ՝ անօրգանական և օրգանական պերօքսիդները: Պոլիմերումը կարող է ընթանալ միացման 1,2 կամ 1,4-տիպով:

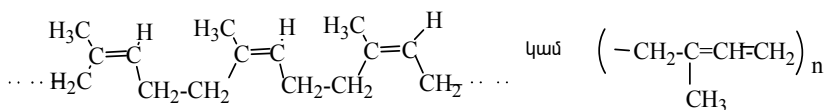
*Եթե հնարավոր չէ մեկ բանաձևով արտահայտել մոլեկուլի կամ մասնիկի իրական բանաձևը, ապա Պոլինգի առաջարկությամբ այն կարելի է ներկայացնել մի քանի սահմանային (ռեզոնանսային) կառուցվածքներով, չխախտելով ատոմների փոխադարձ դասավորությունը: Այսպիսով, իրական մոլեկուլը (մասնիկը) համարվում է սահմանային կառուցվածքների ռեզոնանսային հիբրիդ: Ռեզոնանսի (կամ մեզոմերային) վիճակը կառուցվածքների միջև նշանակվում է $\leftrightarrow$ նշանով:

Նման օրինակների կհանդիպենք դասընթացի հաջորդ բաժիններում:



§2.24. Բնական և սինթետիկ կաուչուկ

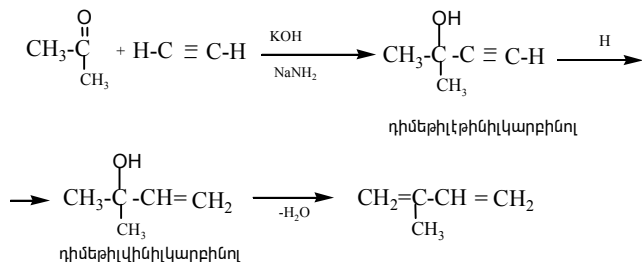
Բնական կաուչուկը առաձգական զանգված է, որն արդյունահանվում է կաուչուկատու որոշ բույսերի հյութից: Արտադրական մասշտաբներով կաուչուկը ստանում են տրոպիկական երկրներում աճող (Հարավային Ամերիկա, Ինդոնեզիա, Մալայա, Շրիլանկա) ինժեռ ծառի հյութից (լատեկս): Վերջինս օրգանական թթուներով մշակելիս կաուչուկը կոագուլվում է և անջատվում հոծ զանգվածի ձևով, որի բաղադրությունն արտահայտվում է $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ բանաձևով, որտեղ n -ը մոտավորապես հավասար է 2500: Ըստ կառուցվածքի կաուչուկը հանդիսանում է իզոպրենի ցիս-պոլիմերը:



Կաուչուկի մեծ պահանջարկի պատճառով այն ստանում են նաև սինթետիկ ձանապարհով: Սինթետիկ կաուչուկի ստացման համար որպես մոնոմերներ օգտագործում են դիվինիլ, իզոպրեն, քլորոպրեն և այլն:

Արդյունաբերության մեջ իզոպրեն ստանում են.

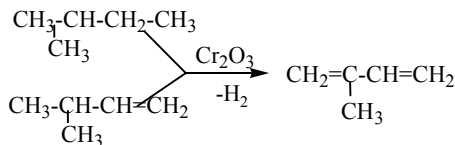
ա) Ացետոնից և ալդեհիդներից (Ֆավորսկի Ա., Բաբայան Ա.).



Հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ ացետոնի և ացետիլենի կոնդենսումից գոյանում է դիմեթիլէթինիլկարբինոլ, որի մասնակի հիդրումից ստանում են դիմեթիլվինիլկարբինոլ: Վերջինիս դեհիդրատացումից առաջանում է իզոպրեն:

բ) Իզոպրենտանի կամ իզոպենտենի դեհիդրումից:

Այս ռեակցիայի համար հումք են ծառայում նավթը և դրա կրեկինգի արգասիքները:



Բնական և սինթետիկ կաուչուկները առավելապես օգտագործվում են ռետինի ձևով, որովհետև վերջինս օժտված է ավելի բարձր ամրությամբ, առաձգականությամբ և մի շարք այլ կարևոր հատկություններով: Ռետին ստանալու համար կաուչուկը վուկանացնում են: Ծծմբի կամ դրա միացությունների և լցանյութերի (մուր) հետ կաուչուկը տաքացնում են: Վուկանացման ընթացքում ծծմբի ատոմները փոխազդում են կաուչուկի գծային մոլեկուլների հետ, հավանաբար, առանձին պոլիիզոպրենային շղթաների միջև առաջացնելով բազմաթիվ կամրջակներ: Դրանով կաուչուկը վեր է ածվում ռետինի:

§2.25. ՆԱԿԹ

Ածխաջրածինների ստացման կարևոր աղբյուրներից մեկը հանդիսանում է նավթը: Այն ոչ միայն վառելանյութ է, այլև արժեքավոր հումք տարբեր օրգանական նյութերի (սպիրտներ, թթուներ, սինթետիկ կաուչուկ, պլաստմասսաներ և այլն) ստանալու համար:

Նավթը զանազան ածխաջրածինների բարդ խառնուրդ է, որի մեջ մտնում են.

1) ալկաններ (գազային, հեղուկ, պինդ)
2) ցիկլոալկաններ կամ նավթեններ (ցիկլոպենտան, ցիկլոհեքսան և դրանց հոմոլոգները)

3) արոմատիկ ածխաջրածիններ (բենզոլ և դրա հոմոլոգները)

Նշված ածխաջրածինների հարաբերությունը տարբեր տեղերի նավթի մեջ տարբեր է, այսպես՝ Պենսիլվանիայի նավթը հարուստ է ալկաններով, Բաքվինը՝ նավթեններով, Ուրալինը՝ արոմատիկ ածխաջրածիններով:

Բացի ածխաջրածիններից երբեմն նավթի մեջ հայտնաբերվում են թթվածին, ծծումբ և ազոտ պարունակող օրգանական միացություններ:

Հում նավթը ջրից և անօրգանական միացություններից մաքրելուց հետո ենթարկում են վերամշակման: Տարբերում են նավթի վերամշակման հետևյալ եղանակները.

ա) կոտորակային թորում

բ) կրեկինգ

ա) **Կոտորակային թորումը** նավթի առանձին բաղադրամասերի (թորամասերի) անջատումն է ջերմային մշակման միջոցով: Այս դեպքում ածխաջրածինների ձևափոխություն տեղի չի ունենում, այլ իրարից բաժանում են տարբեր մոլեկուլային զանգված ունեցող թորամասեր ըստ իրենց եռման ջերմաստիճանների:

Դրա համար հատուկ խողովակաձև վառարաններում նավթը տաքացնում են $400-450^{\circ}\text{C}$ սովորական ճնշման տակ և անջատում են հետևյալ հիմնական թորամասերը (ֆրակցիաները).

Մինչև 40°C անջատվում են նավթի մեջ լուծված գազային ալկանները՝ C_1 - C_4

$40-150^{\circ}\text{C}$ -ում բենզին՝ C_5 - C_9

$150-300^{\circ}\text{C}$ -ում կերոսին՝ C_{10} - C_{16}

300°C -ից բարձր ջերմաստիճանում թորվում է 17 և ավելի ածխածին պարունակող ածխաջրածինների խառնուրդ, իսկ մնացորդը կոչվում է մազութ: Մազութից ցածր ճնշման տակ կամ ջրային գոլորշիներով անջատում են մի քանի թորամասեր՝ սոլարային յուղեր (C_{12} - C_{20}), քսայուղեր (C_{20} - C_{30}), վազելին և պինդ ածխաջրածինների խառնուրդ՝ պարաֆին (C_{19} - C_{35}):

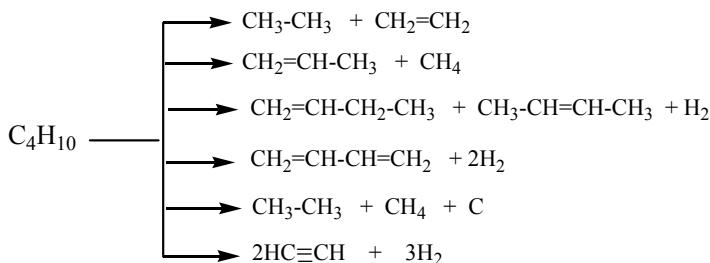
Մազութի թորումից առաջացած մնացորդը կոչվում է գուդրոն, որն օգտագործվում է շինարարության մեջ:

բ) կրեկինգ

Բնական նավթի թորումից ստացվում է ընդամենը 10-15% բենզին, որը չի բավարարում արտադրության պահանջները: Բենզինի ելքը բարձրացնելու համար նավթի ուղղակի թորումից ստացված թորամասերը՝ կերոսին, սոլյարային յուղեր, մագուիթ, ենթարկվում են լրացուցիչ վերամշակման, որի ընթացքում ածխաջրածինները մասնակիորեն քայքայվում են (դեստրուկցիա): Սա արդեն նավթի քիմիական վերամշակումն է ճնշման, ջերմաստիճանի և կատալիզատորների ազդեցությամբ: **Կրեկինգ** նշանակում է ձեղքում: Կրեկինգի միջոցով նավթի բարձրաեռ թորամասերից ստանում են ցածրաեռ ածխաջրածինների խառնուրդ:

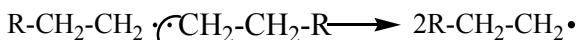
Տարբերում են երկու տիպի կրեկինգ. **ջերմային (թերմիկ) և կատալիտիկ:**

Ջերմային կրեկինգը իրականացնում են $450-600^{\circ}\text{C}$ -ում, կատալիտիկ կրեկինգը՝ 450°C -ում կատալիզատորների ներկայությամբ (ալյումոսիլիկատներ) սովորական ճնշման տակ: Եթե ջերմային կրեկինգը կատարում են ավելի բարձր ջերմաստիճանում ($700-800^{\circ}\text{C}$) առանց կատալիզատորների, տեղի է ունենում ածխաջրածինների մոլեկուլների ավելի խորը ձևափոխություն, առաջանում է ալկենների խառնուրդ, արոմատիկ ածխաջրածիններ, կոքսացված ածուխ: Այս պրոցեսը կոչվում է **պիրոլիզ**: Կրեկինգի հիմնական էությունը հանդիսանում է ածխաջրածնային շղթայի հոմոլիտիկ տրոհումը, որը զուգակցվում է ածխաջրածինների իզոմերումով, ցիկլումով, ինչպես նաև դեհիդրումով, օքիմակ, ն-բուտանի կրեկինգից, կախված պայմաններից, կարող են առաջանալ հետևյալ նյութերը.

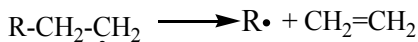


Ածխաջրածնային շղթայի խզման տեղը կախված է ջերմաստիճանից և ճնշումից. ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում շղթան ձեղքվում է ծայրից, իսկ ճնշման բարձրացումից շղթան ձեղքվում է մոլեկուլի կենտրոնական մասից: Ջերմային կրեկինգի ժամանակ տեղի է

ունենում կովալենտ կապի հոմոլիտիկ տրոհում և առաջանում են ազատ ռադիկալներ.



որոնք կարող են ենթարկվել հետագա տրոհման (β - տրոհում)



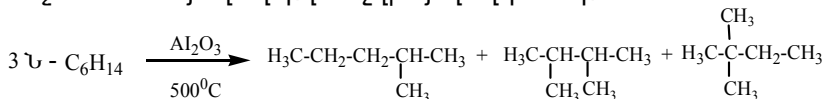
Ազատ ռադիկալները փոխազդելով միմյանց հետ կարող են վերածվել ալկանի և ալկենի.



կամ դարձյալ փոխարկվել ելանյութի.



Կատալիտիկ կրեկինգի ժամանակ բարձրակարգ ալկանների տրոհումից ցածրակարգ ալկանների և ալկենների ստացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում նաև ածխաջրածնային շղթայի իզոմերում և առաջանում են ճյուղավորված շղթայով ալկաններ



Սա հնարավորություն է տալիս ստանալ բարձր օկտանային թվով բենզիններ:

Իզոկառուցվածքով ածխաջրածիններ պարունակող բենզինը համարվում է ամենավորակյալը, իսկ եթե նորմալ կառուցվածքի ածխաջրածինները գերակշռում են, այսպիսի բենզինը շարժիչների մեջ ձայթուն է առաջացնում (դետոնացիա):

Բենզինը որակելու համար մտցված է, այսպես կոչված չափանիշ (ստանդարտ) «**օկտանային թիվ**» հասկացությունը: Բենզինի կազմության մեջ մտնող ալկաններից ամենամեծ դետոնացիա է առաջացնում *ն-հեպտանը*, որի օկտանային թիվը նշանակում են 0, իսկ ամենից դժվար կամ բոլորովին չի տալիս իզոօկտանը (2,2,4-տրիմեթիլպենտան), որի օկտանային թիվը նշանակում են 100: Իզոօկտանից և *ն-հեպտանից* պատրաստում են չափանիշային (ստանդարտ) խառնուրդներ, որոնց դետոնացիոն հատկություններով

համեմատում են տարբեր վառելանյութերի դետոնացիոն հատկությունները: Օրինակ, եթե վառելանյութի օկտանային թիվը 85 է, դա նշանակում է, որ այն իր դետոնացիոն հատկությամբ նման է 85% իզոօկտան և 15% n-հեպտան պարունակող խառնուրդին: Շարժիչային վառելանյութի դետոնացիան փոքրացնելու նպատակով ավելացնում են անտիդետոնատորներ (մոտ 0,5%), դրանցից է $(C_2H_5)_4Pb$ (տետրաէթիլպար): Սակայն տետրաէթիլպարը և դրա այրման արգասիքները շատ թունավոր են: Ներկայումս այն փոխարինվում է մանգանօրգանական միացություններով, որոնք հանդիսանում են մանգանի ցիկլոպենտադիենիլպենտակարբոնիլի $[C_5H_5Mn(CO)_5]$ ածանցյալներ: Դրանք պակաս թունավոր են և օժտված են ավելի լավ հակադետոնացիոն հատկությամբ, բենզինի օկտանային թիվը հասցնում են մինչև 135:

Հրթիռային և դիզելային շարժիչների համար, ընդհակառակը, ավելի գնահատելի են նորմալ շղթայով վառելանյութերը, որոնք օժտված են բռնկման ավելի ցածր ջերմաստիճանով: Դրա համար մտցված է «ցետանային թիվ» հասկացությունը:

Ն- $C_{16}H_{34}$ -ը ունի 100 ցետանային թիվ, իսկ 1-մեթիլնավթալինը՝ 0:

Որոշ նավթամթերքներ կիրառվում են նաև գյուղատնտեսության մեջ, որպես ինսեկտիցիդներ (միջատասպան): Վաղ գարնանը մինչև պտղատու ծառերի և թփուտների բողբոջելը, դրանք մշակվում են «կանաչ յուղի» կոնցենտրատով ծառերի վրա ձմեռող միջատների ձվերի, թրթուրների ոչնչացման, ինչպես նաև հացահատիկի պահեստների ախտահանման համար: Կանաչ յուղը անջատում են նավթի պիրոլիզոլ, այն պարունակում է 52-88% արեններ:

§2.26. ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆԸ

Մթնոլորտի, հողի, ջրամբարների, ստորգետնյա ջրերի աղտոտումը ավկաններով տեղի է ունենում նավթի արդյունահանման, հեղուկ և գազային ածխաջրածինների տեղափոխության, արտադրության և վերամշակման արտահոսքի կամ պահեստավորման ժամանակ:

Հողի վրա նավթամթերքների վնասակար ազդեցությունը պայմանավորված է նրանով, որ առաջանում է մակերեսային գազանթափանց թաղանթ, որը վնասակար է բույսերի և կենդանական աշխարհի համար:

Հողն աղտոտումից պաշտպանելու համար անհրաժեշտ է նավթահորերի, նավթագազատար խողովակների պատշաճ շահագործում և վնասվածքների արագ վերացում:

Ջրամբարների, ստորգետնյա ջրերի աղտոտման հիմնական աղբյուրը ծովերի հատակից նավթի արդյունահանումն է, տեղափոխությունը, տարողությունների լվացումը, արդյունաբերական հոսքաջրերը, տանկերների վթարները և այլն:

Այդպիսի դեպքերում անհրաժեշտ է համապատասխան սարքավորումներով հոսքաջրերը մեխանիկական, քիմիական, կենսաբանական եղանակներով մաքրել՝ որոշակի տեղերում և նավթամթերքների օգտագործման ու պահպանման կանոնները ճիշտ կիրառել:

Մթնոլորտի աղտոտման խնդիրը բավականին բարդ է: Մթնոլորտի աղտոտման աղբյուրներից մեկը հանդիսանում է ածխաջրածինների այրումից առաջացած ածխաթթու գազը, որը տանում է «ջերմոցային էֆեկտի» առաջացմանը երկրագնդի վրա, այսինքն մթնոլորտի տաքացմանը: Մյուս կողմից մթնոլորտ են անցնում բնական և ուղեկից գազերը նավթի արդյունահանման, գազատար խողովակների վնասման, արտադրական գազային արտանետումների, նավթամթերքների տեղափոխության, պահեստավորող տարողությունների մեջ տեղավորման, լաքապատված մակերեսների չորացման ժամանակ տեղի ունեցող գոլորշացումների հետևանքով:

Եթե օգոնային շերտի խնդիրը կարելի է լուծել կազմակերպատեխնիկական և տեխնոլոգիական համալիր միջոցներով (արտանետումների, ուղեկից գազերի վնասազերծում), ապա ածխաթթու գազի պարունակության ավելացումը օքսիդացման, այրման պրոցեսների և միաժամանակ անտառային ծածկույթի փոքրացման հաշվին, պահանջում է գլոբալ մոտեցում և անհանգստացնում է երկրագնդի ողջ մարդկությանը:

Ալկեններից և ալկիններից հողի, ջրամբարների, ստորգետնյա ջրերի, մթնոլորտի աղտոտումը և պայքարը դրա դեմ նույնն է, ինչ որ ալկանների մոտ: Այստեղ առանձին ուշադրություն է գրավում ալկեններից և ալկիններից բարձրամոլեկուլային միացությունների (ԲՄՄ) արտադրությունը, որը դիտարկվում է երկու տեսանկյունից՝ բուն արտադրությունը և պոլիմերներից պատրաստված, բայց գործածությունից հանված իրերի վնասազերծումը:

ԲՄՄ-ի արտադրության ժամանակ մթնոլորտ են նետվում ցնդող անօրգանական և օրգանական միացություններ՝ քլորա-, ֆտորաջրածին, քլոր, ֆտոր, ամոնիակ, կապտաթթու, էթիլեն, պրոպիլեն, բուտիլեններ, վինիլքլորիդ և այլն, որոնք լինելով թունավոր, վնասում են

մարդու առողջությանը և արտադրության որոշակի շրջակայքում գտնվող բուսական և կենդանական աշխարհը: Այդպիսի արտադրությունների համար մեծ խնդիր է արտադրական հոսքաջրերի վնասագերծումը, որը թանկացնում է արտադրանքը: Հաճախ այդ ջրերը մղվում են հողի ընդերք և հանգեցնում խմելու ու ոռոգման ջրերի աղտոտմանը: Այս առումով հասկանալի է դառնում զարգացած երկրների ցանկությունը նման կարգի գործարանները կառուցել իրենց սահմաններից դուրս: Բոլոր դեպքերում կառուցվելիք գործարանների նախագծերը պետք է ենթարկվեն էկոլոգիական մանրակրկիտ փորձաքննության, հատկապես, արտադրական հոսքաջրերի վնասագերծման տեխնոլոգիաները:

ԲՄՄ-ի երկրորդ պորբլեմը օգտագործված իրերի վնասագերծումն է: Օրըստօրե ընդարձակվում է պլաստմասսաներից և սինթետիկ թելերից պատրաստված իրերի կիրառությունը: Դրանք երկարակյաց են, դժվար են քայքայվում թթվածնով, կամ մանրէակենսաբանական եղանակով: Ներկայումս այդ խնդիրը լուծվում է երկու եղանակով.

ա) ԲՄՄ-ը հավաքում, տեսակավորում են և երկրորդական վերամշակումից հետո դարձյալ օգտագործում:

բ) Պինդ թափոններն այրում են:

Երկու եղանակներն էլ ունեն իրենց թերությունները:

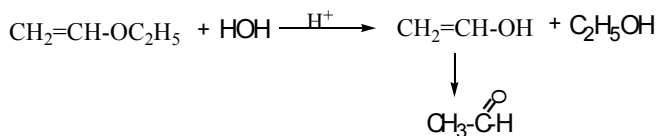
Դժբախտաբար ոչ բոլոր ԲՄՄ-ը կարող են վերամշակվել, դրանց զանգվածային հավաքը դժվար է կազմակերպել ոչ միայն տնտեսական նկատառումներով, այլև բնակչության էկոլոգիական կուլտուրայի անբավարար մակարդակով: ԲՄՄ-ի այրումը նույնպես ունի իր թերությունները. բացի ածխաթթու գազի առաջացումից տեղի է ունենում դեպոլիմերում և անջատվում են թունավոր գազեր (քլորա-, ֆտորաջրածին, ամոնիակ, ազոտի և ծծմբի օքսիդներ):

Արտադրական խնդիր է դարձել շահագործման որոշակի ժամկետով նոր սերնդի ԲՄՄ-ի շահագործումը և դրանց մանրէակենսաբանական հետազա քայքայումը:

Ալկիններից լայն կիրառություն ունի ացետիլենը, որը մեծ մասշտաբներով օգտագործվում է մետաղների զոդման, հատման գործում և մոնտաժաշինարարական աշխատանքների մեջ:

Կարբիդային եղանակով ացետիլենի ստացման ժամանակ գոյանում է մեծ քանակությամբ կալցիումի հիդրօքսիդ, որը նախապես վերամշակվելով հանձնարարվում է օգտագործել շինարարության մեջ, սակայն դրա մեջ պարունակվող տիաձ հոտով և թունավոր խառնուրդները սահմանափակում են կրի իրացումը:

Ացետիլենից քացախալոգեհիդի արտադրությունը, Կուլչերովի եղանակով, էկոլոգիապես վնասակար է, որովհետև օգտագործվում է թունավոր սնդիկային կատալիզատոր: Ներկայումս նախատեսվում է այն փոխարինել ստացման ավելի առաջավոր տեխնոլոգիաներով՝ էթիլենի օքսիդացում կամ վինիլէթիլէթերի հիդրոլիզ (Շոստակովսկի 1943թ).



XX դարի երկրորդ կեսին ացետիլենի կիրառությամբ մի շարք արտադրություններ դուրս են մղվել ավելի առաջավոր տեխնոլոգիաներով ի հաշիվ ալկանների և ալկենների կիրառության:

Շրջապատի աղտոտումը ալկադիեններով հիմնականում կապված է սինթետիկ կաուչուկի արտադրության հետ, առաջանում են նույն խնդիրները ինչ որ ԲՄՄ-ի արտադրության և կիրառության ժամանակ: Կաուչուկի հիմնական կիրառությունը կապված է ավտո և տրանսպորտի այլ միջոցների դողերի արտադրության հետ, որոնց համար անհրաժեշտ մոնոմերների՝ բուտադիեն, իզոպրեն արտադրությանը զուգահեռ կազմակերպվում են կատալիզատորների, վուլկանիզատորների, մոդիֆիկատորների, մրի և անհրաժեշտ այլ միջոցների արտադրությունները: Քիմիական գործարանների այդպիսի կենտրոնացումը, բնականաբար մթնոլորտը աղտոտում է ցնդող տարբեր անօրգանական և օրգանական նյութերով (HCl , HF , Cl_2 , F_2 , SO_2 , CO_2 , CO , NH_3 , HCN , ֆոսգեն, ալկաններ, ալկեններ, արեններ, ալկադիեններ, ալդեհիդներ, կետոններ, մուր և այլն):

Քիմիական նման համալիրների հոսքաջրերը պարունակում են տարբեր անօրգանական և օրգանական թափոններ. ծանր և թեթև մետաղների աղեր, ֆենոլներ, թթուներ և այլն:

Այդ կարգի աղտոտումների դեմ հիմնական միջոցառումները արտադրական կողմնակի նյութերի վնասազերծումն է, որը պետք է կատարվի անթափոն, փակ արտադրությունների ձևով, հոսքաջրերի կրկին օգտագործումով կամ վնասազերծումով և անվնաս սպառման առարկաների կիրառմամբ: Հասկանալի է, որ այդ միջոցառումները կապված են մեծ ծախսերի հետ, մեծացնում են արտադրանքի արժեքը, բայց այլ ուղի չկա, քանի որ այն միջավայրը որտեղ ապրում է մարդը կյանքի համար օրըստօրե դառնում է վտանգավոր: Ավտոդղերի և այլ

ռետինատեխնիկական իրերի վնասագերծումը նման է ԲՄՄ-ի խնդրին, դրանց երկրորդական օգտագործումը սահմանափակ է:

Ներկայումս ավտոդողերը ծովափնյա շրջաններում ծառայում են որպես բնակատեղի ծովի ֆաունայի համար կամ ծովափերի ամրացման միջոցներ, ինչպես նաև մանրացված վիճակում որպես շինանյութ ճանապարհաշինարարության համար:

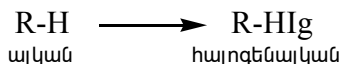
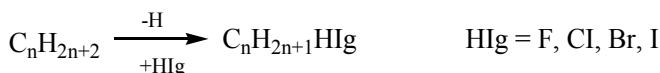
ԳԼՈՒԽ III

ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈՔԵՆԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

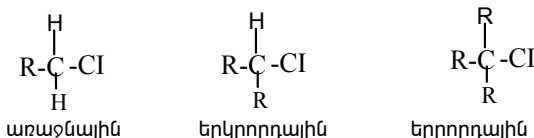
Ածխաջրածինների հալոգենածանցյալները դիտվում են որպես ածխաջրածինների այնպիսի ածանցյալներ, որոնց մոլեկուլի մեկ կամ մի քանի ջրածնի ատոմները տեղակալված են հալոգենի ատոմներով: Դրան համապատասխան կարող են լինել սահմանային և ոչ սահմանային, մոնո-, և պոլիհալոգենածանցյալներ:

§3.1 ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՄՈՆՈՀԱԼՈՔԵՆԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ ԿԱՄ ԱԼԿԻԼՀԱԼՈՔԵՆԻՆՆԵՐ (ՀԱԼՈՔԵՆԱԼԿԱՆՆԵՐ)

Ալկիլհալոգենիդները ալկանների ածանցյալներն են, որոնց մոլեկուլում ջրածնի ատոմը տեղակալված է որևէ հալոգենի ատոմով.



Կախված հալոգենի դիրքից, ածխածնի ատոմի բնույթից, որին միացված է հալոգենի ատոմը, տարբերվում են առաջնային, երկրորդային, երրորդային հալոգենածանցյալներ.



Իզոմերիան, անվանակարգը

Հալոգենածանցյալների իզոմերիան պայմանավորված է ածխաջրածնային կմախքով և հալոգենի ատոմի դիրքով: Հետևաբար, հալո-

գենաժանցյալներն ունեն ավելի շատ իզոմերներ, քան սահմանային ածխաջրածինները: Իզոմերիան սկսվում է շարքի երրորդ անդամից.

CH_3Cl իզոմերներ չունեն
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ն-պրոպիլքլորիդ կամ առաջնային պրոպիլքլորիդ

$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ իզոպրոպիլքլորիդ կամ երկրորդային պրոպիլքլորիդ

Ռացիոնալ անվանակարգով հալոգենածանցյալները կարդացվում են «Ալկիլհալոգենիդներ», կարդում են ռադիկալի անունը, ապա հալոգենը «իդ» վերջավորությամբ. օրինակ՝

CH_3Cl մեթիլքլորիդ

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ էթիլքլորիդ

Միջազգային անվանակարգով կարդացվում են «Հալոգենալկաններ», օրինակ

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 1-քլորպրոպան

$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ 2-քլորպրոպան

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 1-քլորբուտան

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ 2-քլորբուտան

$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 1-քլոր-2-մեթիլպրոպան

$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}-\text{CH}_3$ 2-քլոր-2-մեթիլպրոպան

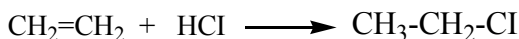
Դիրքային կամ շղթայական իզոմերիայի դեպքում, համարակալվում է ածխածնային շղթան այն ծայրից, որին միացած է հալոգենի ատոմը, նշվում է թվի օգնությամբ հալոգենի տեղը և վերջում կարդացվում համարակալված շղթան:

§3.2. Ստացման եղանակները

Ակիլիալոգենիդներ կարելի է ստանալ.

ա) Ալկանների հալոգենացումից կամ ալկենների հիդրահալոգենացումից: Արտադրության մեջ լայնորեն օգտագործվում է մեթանի քլորացման ռեակցիան: Ստեղծելով համապատասխան պայմաններ կարելի է ռեակցիայի ուղղությունը առավելապես ուղղել այս կամ այն հալոգենածանցյալի առաջացման կողմը՝ CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 : Այս եղանակով ստանում են նաև էթիլքլորիդ: Ընդհանրապես նշված եղանակով քիմիապես մաքուր հալոգենածանցյալ չի ստացվում:

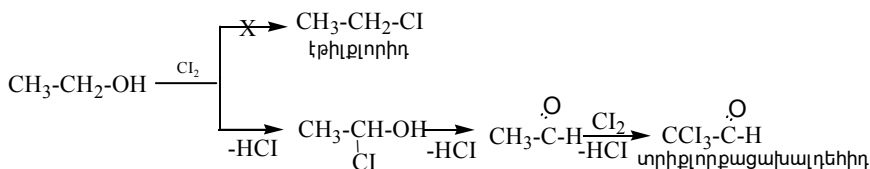
Առանց կողմնակի խառնուրդների ալկիլ հալոգենիդներ առաջանում են ալկենների հիդրահալոգենացումից.



Ռեակցիան քննարկված է ալկենների բաժնում (էջ 65)

բ) Սպիրտների հալոգենացումից

Սպիրտները քլորի անմիջական ազդեցությունից չեն հալոգենացվում, հալոգենները օքսիդացնում են սպիրտներին.

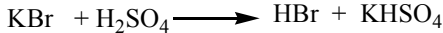


Սպիրտների հիդրօքսիլը հալոգենով տեղակալելու համար, սպիրտ-ների փոխազդում են

1) հայոգենաջրածինների և համապատասխան թթուների հետ.



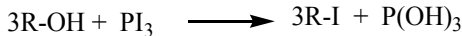
Ռեակցիան դարձելի է, այն մինչև վերջ տանելու համար ռեակցիայի հետևանքով անջատված ջուրը հեռացնում են միջավայրից: Երբեմն հալոգենաջրածինը ստանում են ռեակցիոն միջավայրում.



Այս ռեակցիայով յոդիդներ չեն ստանում, որովհետև առաջացած ալկիլյոդիդը կարող է փոխազդել յոդաջրածնի հետ և վերածվել ալկանի.



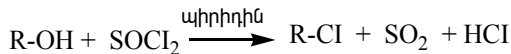
2) Ֆոսֆորի տրի- և պենտահալոգենիդների հետ՝ PHIg_3 , PHIg_5 .



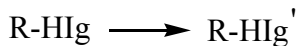
Բերված ռեակցիայով գերադասելի է ստանալ են յոդիդներ կամ բրոմիդներ:



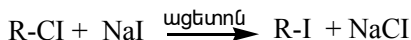
Ալկիլքլորիդները հարմար է ստանալ նաև սպիրտի և թիոնիլքլորիդի փոխազդեցությամբ: Ռեակցիան շատ հարթ է ընթանում օրգանական հիմքերի ներկայությամբ, իսկ քլորիդները ստացվում են շատ մաքուր.



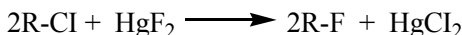
գ) Ալկիլհալոգենիդների և մետաղների հալոգենիդների փոխանակային ռեակցիայով.



Այս դեպքում մեկ հալոգենածանցյալից ստանում են մեկ այլ հալոգենածանցյալ (Ֆինկելշտեյնի ռեակցիա): Նշված ռեակցիայով հատկապես ալկիլքլորիդները վեր են ածվում ալելի ռեակցիոնունակ ալկիլյոդիդների.



Հաճախ քլոր, բրոմ կամ յոդալկանները փոխազդելով սնդիկի կամ արծաթի ֆտորիդների հետ ստանում են ալկիլֆտորիդներ.

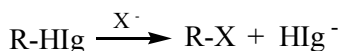


§3.3. Ֆիզիկական հատկությունները

Ալկիլհալոգենիդների ֆիզիկական հատկությունները կախված են հալոգենի ատոմի բնույթից, բաղադրությունից և ածխաջրածնային ռադիկալի կառուցվածքից: Սովորական պայմաններում մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, և բուտիլֆտորիդները, մեթիլ-, էթիլքլորիդները, մեթիլբրոմիդը գազեր են, մնացած հալոգենալկանները հեղուկներ են, իսկ բարձրակարգ ներկայացուցիչները՝ պինդ նյութեր: Նույն ածխածնի թվով ֆտորիդներից յոդիդներին անցնելիս մեծանում է տեսակարար կշիռը և եռման կետը: Հալոգենալկանները գործնականորեն ջրում անլուծելի են, լավ են լուծվում օրգանական լուծիչներում, իրենք իրենց հերթին, լավ լուծիչներ են:

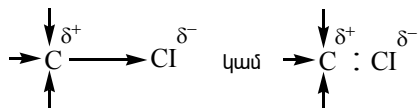
§3.4. Քիմիական հատկությունները

Առհասարակ ածխաջրածինների հալոգենածանցյալները ռեակցիոնունակ միացություններ են: Այս դասի միացությունների համար բնութագրական են տեղակալման ռեակցիաները, որոնց ժամանակ հալոգենը տեղակալվում է այլ ատոմներով կամ ատոմական խմբերով:

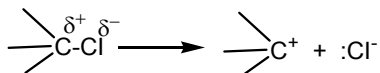


Այս առումով էլ հալոգենածանցյալները օգտագործում են բազմապիսի նյութերի սինթեզի համար:

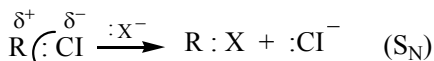
Ալկիլհալոգենիդների տեղակալման ռեակցիաներն ընթանում են նուկլեոֆիլ տեղակալման մեխանիզմով (S_N): Բարձր ռեակցիոնունակությունը և հակումը նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներին պայմանավորված է ալկիլհալոգենիդների մոլեկուլի կառուցվածքով, քանի որ վերջիններիս մոլեկուլում ածխածնի և հալոգենի միջև եղած կովալենտ կապը խիստ բևեռացված է հալոգենի առաջացրած էլեկտրաբացասական ինդուկցիոն էֆեկտի ($-I$ -էֆեկտ) շնորհիվ: Տեղի է ունենում էլեկտրոնային ամպի տեղաշարժ դեպի հալոգենի ատոմը, որի շնորհիվ էլեկտրոնային ամպի խտությունը ածխածնի մոտ փոքրանում է և այն ձեռք է բերում մասնակի դրական, իսկ հալոգենը՝ մասնակի բացասական լիցք:



Երրորդային C-Cl կապի բևեռայնությունը նպաստում է դրա հետե-րուիտիկ տրոհմանը և միջանկյալ պրոդուկտների՝ իոնների ձևով ա-ռաջացմանը.



Այսպիսով, սուբստրատը վեր է ածվում էլեկտրոֆիլմասնիկի և փո-խազդում նուկլեոֆիլռեագենտների($:\text{OH}^-$, $:\text{I}^-$, $:\text{CN}^-$, $:\text{NH}_3$, H_2O :) հետ.

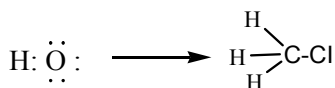


Ստացված նյութի մեջ նոր կապը գոյանում է ի հաշիվ նուկլեոֆիլ ռեագենտի էլեկտրոնային զույգի:

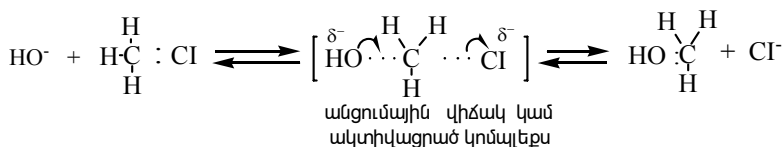
Հալոգենածանցյալների ռեակցիոնունակությունը նուկլեոֆիլ տե-ղակալման ռեակցիաների մեջ կախված է ածխաջրածնային ռադիկալի կառուցվածքից, հալոգենի բնույթից, նուկլեոֆիլ ռեագենտի տեսակից: Մեծ դեր են խաղում նաև ռեակցիայի պայմանները /ջերմաստիճան, կատալիզատոր/, լուծիչի բնույթը որի մեջ փոխազդում են նյութերը: Այս բոլոր գործոնները ազդում են նաև ռեակցիայի մեխանիզմի վրա: Նման ռեակցիայի տիպիկ օրինակ է հանդիսանում ալկիլհալոգենիդների փոխազդեցությունը հիմքերի հետ.



Ըստ ժամանակակից պատկերացումների նուկլեոֆիլ տեղակալ-ման ռեակցիաները կարող են իրականացվել երկու մեխանիզմով՝ $\text{S}_\text{N}1$ և $\text{S}_\text{N}2$: $\text{S}_\text{N}2$ տիպով ընթացող ռեակցիաները տեղի են ունենում երկու փուլով: Քննարկենք այդ մեթիլքլորիդից մեթիլսպիրտի առաջացման օրինակով: Ռեակցիայի առաջին փուլը, դա նուկլեոֆիլ ռեագենտի գրոհն է էլեկտրոֆիլ կենտրոնի վրա, որը ըստ քլորի ատոմի դիրքի կատարվում է թիկունքից, որովհետև այդ դեպքում ավելի քիչ է ներգիս է ծախսվում:



Եթե հիդրօքսիլային իոնը օժտված է անհրաժեշտ էներգիայով, ապա այն մոտենում է մեթիլքլորիդի մոլեկուլին այնքան, որ դրանց միջև առաջանում է որոշակի փոխազդեցություն, արդյունքում կապը մեթիլային խմբի և քլորի միջև աստիճանաբար թուլանում է: Այնուհետև ստեղծվում է մի վիճակ, երբ հիդրօքսիլի և մեթիլային խմբի ածխածնի միջև սկսվում է կապ առաջանալ, բայց ածխածնի և քլորի կապը վերջնականապես խզված չէ: Դրա համար էլ ռեակցիայի այս փուլը կոչվում է անցումային կամ միջանկյալ վիճակ: Նշված պրոցեսը շատ դանդաղ է ընթանում և ռեակցիայի արագությունը չափելի է: Հաջորդ փուլը ընթանում է արագ, սինխրոն կամ համաձայնեցված ձևով, այսինքն միաժամանակ խզվում է C-Cl և գոյանում է C-OH կապը, առաջանում է տեղակալված պրոդուկտը.

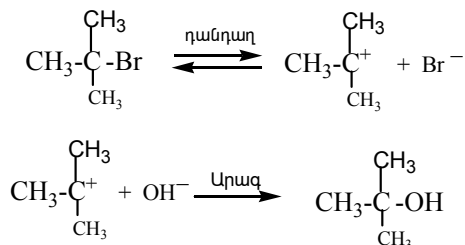


Հետևաբար այս ռեակցիայի արագությունը չափվում է դանդաղ ընթացող փուլի արագությամբ, որը պայմանավորված է և՛ սուբստրատի և ռեագենտի կոնցենտրացիայով.

$$V = K[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

K-ն ռեակցիայի արագության հաստատունն է արտահայտված մոլ/լ վրկ-ով, այսինքն ռեակցիայի արագությունը կախված է ռեակցվող երկու նյութերի կոնցենտրացիայից և արտահայտվում է երկրորդ կարգի կինետիկական հավասարումով (S_N2): Ռեակցիան բի-մոլեկուլյար է: Նման ձևով են ռեակցվում առաջնային հալոգեն ածանցյալները: Այլ կերպ է պատկերացվում S_N1 ռեակցիայի մեխանիզմը: Այդ մեխանիզմով են ռեակցվում երրորդային ալկիլհալոգենիդները, որոնց մոլեկուլում նուկլեոֆիլ ռեագենտի գրոհը խանգարվում է էլեկտրոֆիլ ածխածնին միացած ծավալուն տեղակալիչների ստեղծած տարածական դժվարությունների շնորհիվ: Այդ դեպքում նույնպես ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով, նախ ալկիլհալոգենիդը դիսոցվում է, այս պրոցեսը շատ դժվար է ընթանում, բայց

այնուամենայնիվ իրագործվում է: Առաջացած երրորդային ալկիլկարբկատիոնը անմիջապես ռեակցվում է միջավայրում եղած նուկլեոֆիլ մասնիկի հետ: Որպես օրինակ, վերցնենք երրորդային բուտիլբրոմիդի ռեակցիան հիմքի հետ.

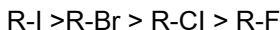


Բնական է, որ այս դեպքում ռեակցիայի արագությունը կախված է միայն դիսոցիացիայի արագությունից, այսինքն երրորդային բուտիլբրոմիդի կոնցենտրացիայից.

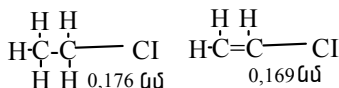
$$V = K[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Քանի որ ռեակցիայի արագությունը կախված է միայն սուբստրատի կոնցենտրացիայից ապա արտահայտվում է առաջին կարգի կինետիկական հավասարումով (S_N1): Ռեակցիան մոնոմոլեկուլյար է: Երկրորդային ալկիլհալոգենիդների դեպքում ռեակցիան միաժամանակ կարող է ընթանալ նշված երկու մեխանիզմներով:

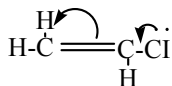
Տեղակալման ռեակցիաների ընթացքը և արագությունը պայմանավորված է նաև հալոգենի և ռադիկալի բնությամբ.



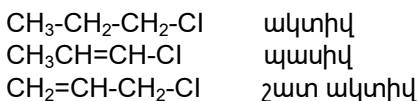
Ամենառեակցիոնունակները յոդիդներն են, որովհետև C-I կապի խզման էներգիան ամենափոքրն է: Այժմ պարզենք ռադիկալի ազդեցությունը. երբ հալոգենը միացած է միակապով ածխածնի ատոմին, ապա հալոգենը շարժունակ է, եթե վերջինս միացած է կրկնակապով ածխածնի ատոմին՝ պասիվ է: Պատճառը կապի դիպոլն է, որի շնորհիվ փոխվում է կապերի երկարությունը.



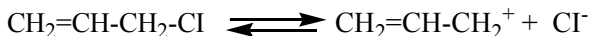
Վինիլքլորիդի դեպքում π -կապի էլեկտրոնային ամպը զուգորդվում է քլորի չբաշխված էլեկտրոնային ամպի հետ, առաջանում է մասնակի վերածածկում, որի շնորհիվ C-Cl կապի երկարությունը պակասում է և քլորը պասիվանում է.



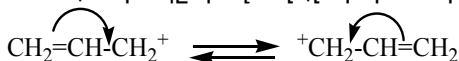
Ալիլային տիպի հալոգենածանցյալի հալոգենը շատ ավելի ակտիվ է, անգամ ալիֆատիկ ածխաջրածնային ռադիկալով հալոգենիդներից: Համեմատության համար վերցնենք ածխածնի միևնույն քանակով քլորիդների օրինակներ.



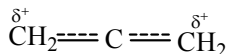
Ալիլքլորիդի քլորը շատ հեշտ է մտնում տեղակալման ռեակցիայի մեջ ($\text{S}_{\text{N}}1$), քանի որ այս դեպքում C-Cl կապը դյուրին է դիսոցվում.



Առաջանում է կայուն ալիլկատիոն, որովհետև π -կապի էլեկտրոնային ամպը զուգորդվում է ածխածնի դրական լիցքի հետ, որի շնորհիվ վերջինս կայունանում է π -կապը կազմող էլեկտրոններով.



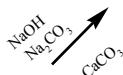
Սակայն իրականում ոչ այս և ոչ այն, այլ նրանց ռեզոնանսային հիբրիդը.



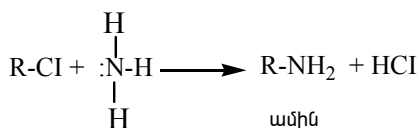
Ալիլհալոգենիդների տեղակալման ռեակցիաների օրինակներ կարող են հանդիսանալ հետևյալ ռեակցիաները.

1. Հիդրոլիզ: Ալիլհալոգենիդները հիդրոլիզվելիս վեր են ածվում սպիրտների, ռեակցիան դարձելի է, որի պատճառով, այն տանում են

հիմքերի ներկայությամբ, անջատված հալոգենաջրածինը կապելու նպատակով.



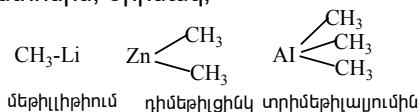
2. Փոխազդեցությունը ամոնիակի հետ. արդյունքում առաջանում են ամիններ.



3. Փոխազդեցությունը մետաղների հետ. այս դեպքում առաջանում են մաքուր և խառը մետաղօրգանական միացություններ.



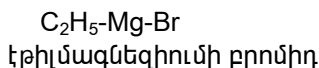
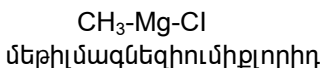
մաքուր մետաղօրգանական միացություն՝ մետաղը անմիջապես միացած է ածխածնի ատոմին, օրինակ,



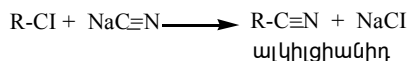
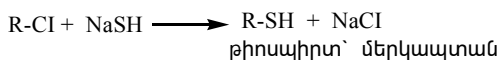
խառը մետաղօրգանական միացության օրինակ է Գրինյարի ռեակտիվը.

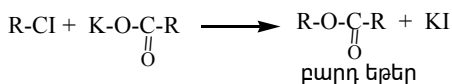
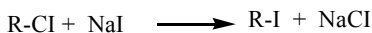


Օրինակ



4. Ռեակցիաներ աղերի հետ.

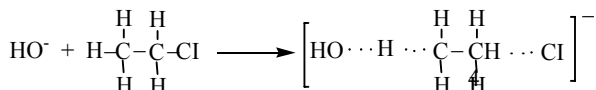




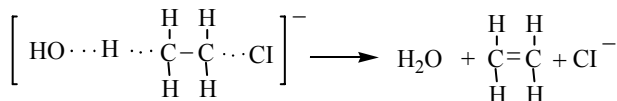
5. Ալկիլհալոգենիդները ենթարկվում են նաև դեհիդրահալոգենացման (էլիմինման ռեակցիաներ):

Էլիմինման ռեակցիաներն ընթանում են մոնոմուլեկուլյար E_N1 և բի-մուլեկուլյար E_N2 մեխանիզմներով: E_N2 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներն իրագործվում են հիմքերի ներկայությամբ: Այս դեպքում նուկլեոֆիլ ռեագենտ OH^- իոնը հարձակվում է հալոգենի նկատմամբ β -դիրքում գտնվող պրոտոնի վրա և պոկում այն, ընդ որում պրոտոնի պոկումը և հալոգենի անջատումը կատարվում է միաժամանակ:

Ռեակցիայի առաջին փուլը միջանկյալ անցումային վիճակի կամ ռեակցիոն կոմպլեքսի առաջացումն է, որը կատարվում է շատ դանդաղ.

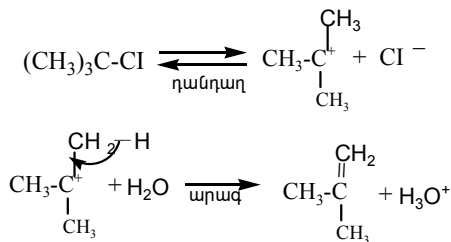


Այնուհետև, երկրորդ փուլում միաժամանակ տեղի է ունենում պրոտոնի և հալոգենի անջատում.



Ռեակցիայի արագությունը այս դեպքում համեմատական է երկու ռեագենտների կոնցենտրացիաների արտադրյալին: Էլիմինման ռեակցիայի հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև նուկլեոֆիլ տեղակալում, որն ընթանում է դարձյալ S_N2 մեխանիզմով:

Երրորդային ալկիլհալոգենիդների մոտ էլիմինման ռեակցիաներն ընթանում են E_N1 մեխանիզմով: Այս դեպքում դժվարանում է նուկլեոֆիլ ռեագենտի զրոհը սուբստրատի վրա և առաջին փուլում տեղի է ունենում դիսոցում: Սուբստրատի դիսոցումը և կարբկատիոնի առաջացումը կատարվում է շատ դանդաղ, որը և որոշում է ռեակցիայի արագությունը, այնուհետև կարբկատիոնը շատ արագ կայունանում է դեպրոտոնացումով.



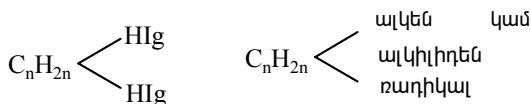
Առանձին ներկայացուցիչները: Կիրառությունը

Տելսնիկայում ալկիլհալոգենիդներից ամենաշատ օգտագործում են մեթիլ- և էթիլքլորիդները, որոնց ստանում են համապատասխան ալկանների քլորացումից, իսկ էթիլքլորիդը ստանում են նաև էթիլենի հիդրաքլորացումից: Քիմիական արդյունաբերության մեջ մեթիլ- և էթիլքլորիդներն օգտագործում են որպես ալկիլոլ միջոցներ: Էթիլքլորիդից ստանում են տետրաէթիլկապար /հակադետոնատոր/, բժշկության մեջ օգտագործում են որպես անզգայնացնող միջոց և այլն:

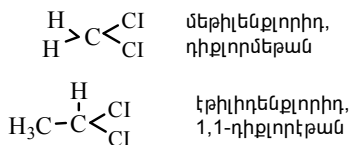
ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԴԻ- ԵՎ ՊՈԼԻՀԱԼՈԳԵՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

§3.5. Դիհալոգենածանցյալներ

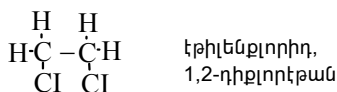
Դիհալոգենածանցյալներն իրենց մոլեկուլում պարունակում են հալոգենի երկու ատոմ: Ընդհանուր բանաձևն է՝



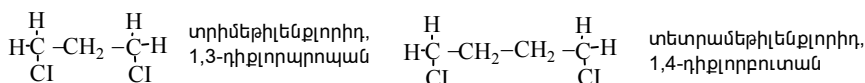
Ըստ հալոգենի դիրքի լինում են
ա. հեմինալ /հալոգենի ատոմները գտնվում են միևնույն ածխածնի մոտ/.



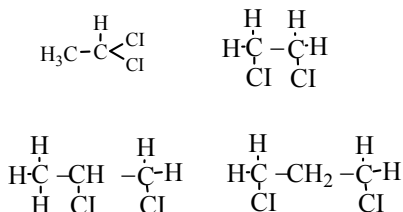
բ. վիցինալ /հալոգենի ատոմները գտնվում են հարևան ատիսածնի ատոմների մոտ/.



գ. մեկուսացված /հալոգենի ատոմները միացած են ատիսածնի այնպիսի ատոմներին, որոնք մեկուսացված են մեկ կամ մի քանի ատիսածնի ատոմներով/.

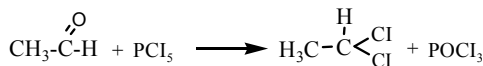


Դիհալոգենածանցյալների իզոմերիան պայմանավորված է հալոգենի դիրքով.

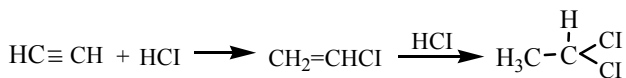


Ստացումը: Դիհալոգենածանցյալների ստացման եղանակները սկզբունքորեն չեն տարբերվում ալկիլհալոգենիդների ստացման եղանակներից, բայց կան նաև յուրահատուկ եղանակներ: Օրինակ, հեմինալ կառուցվածքի հալոգենիդները ստանում են.

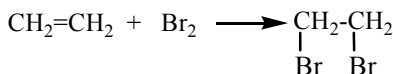
ա. Ալդեհիդներից և կետոններից.



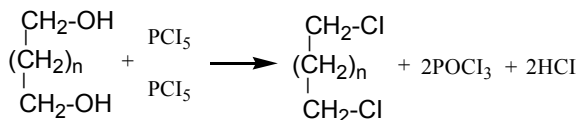
բ. Ացետիլենային ածխաջրածինների լրիվ հիդրահալոգենացումով.



գ. Վիցինալ կառուցվածքի հալոգենածանցյալները ստանում են ալկենների հալոգենացումով.



դ. Համապատասխան կառուցվածքի երկատոմ սպիրտներից կարելի է ստանալ ցանկացած հալոգենածանցյալը.

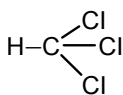


Դիհալոգենածանցյալները մեծ մասամբ ջրում անլուծելի ծանր հեղուկներ են: Սկզբունքորեն մտնում են այն ռեակցիաների մեջ, որոնք բնորոշ են ալկիլհալոգենիդներին:

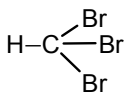
§3.6. Տրիհալոգենածանցյալներ

Ընդհանուր բանաձևն է՝ $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{Hlg})_3$

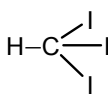
Տրիհալոգենածանցյալներից բացառիկ նշանակություն ունեն մեթանի տրիհալոգենածանցյալները, որոնք կոչվում են հալոֆորմներ.



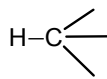
քլորոֆորմ
մեթինքլորիդ
տրիքլորմեթան



բրոմոֆորմ
մեթինբրոմիդ
տրիբրոմմեթան

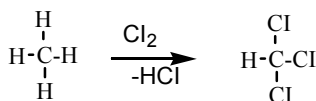


յոդաֆորմ
մեթինյոդիդ
տրիյոդմեթան

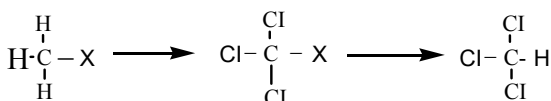


մեթին ռադիկալ

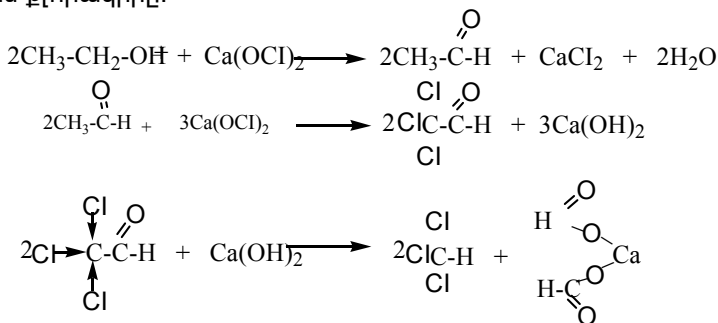
Տրիհալոգենածանցյալները կարելի է ստանալ մեթանից և նրա ածանցյալներից.



Այս ռեակցիայով մաքուր քլորոֆորմ չի ստացվում: Քլորոֆորմ ստանալու համար պետք է վերցնել մեթանի այնպիսի ածանցյալներ, որոնք պարունակում են մեթիլխումբ, իսկ ջրածնի փոխարեն այնպիսի խմբեր, որոնք չեն քլորացվում.

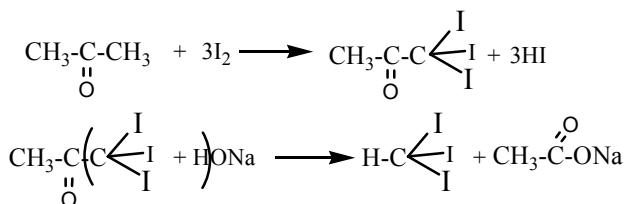


Այս առումով օգտագործում են էթիլալիտը, որը նախ օքսիդանում է, հալոգենացվում և ապա ձեղքվում: Քլորոֆորմի ստացման ժամանակ որպես օքսիդացնող, հալոգենացնող և ձեղքող միջոց օգտագործում են քլորակիրը.



Հալոֆորմների կարելի է ստանալ նաև այն կետոններից, որոնք ունեն կարբոնիլային խմբին միացած մեթիլխումբ:

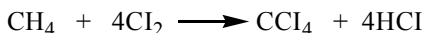
Սա կոչվում է հալոֆորմային ռեակցիա և միաժամանակ օգտագործվում է մեթիլկետոնների կառուցվածքի պարզաբանման համար.



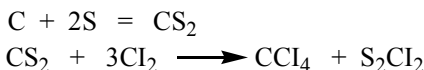
Հալոֆորմներից քլորոֆորմը կիրառվում է որպես լուծիչ/նախկինում այն հիմնականում օգտագործվում էր որպես անզգայնացող միջոց բժշկության մեջ/:

Քլորոֆորմը, յոդոֆորմը օժտված են մանրէասպան հատկություններով և օգտագործվում են անասնաբուժության ու բժշկության մեջ:

Հաջորդ հալոգենածանցյալը տետրաքլորածխածինն է: Թվում է, թե այն պետք էր ստանալ մեթանի քլորացումից՝



բայց այս դեպքում առաջանում է հալոգենածանցյալների խառնուրդ: Արտադրության մեջ այն ստանում են այնպիսի եղանակներով, որոնք ապահովում են տետրաքլորածխածնի ամենաբարձր ելքը: Դրանցից մեկը հիմնված է ածխածնի, ծծմբի և քլորի կիրառման վրա, որը միաժամանակ ցույց է տալիս անօրգանական նյութերից օրգանական նյութերին անցնելու հնարավորությունը.



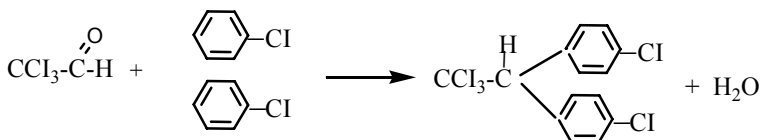
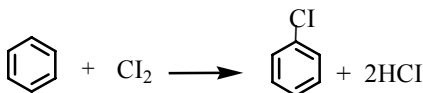
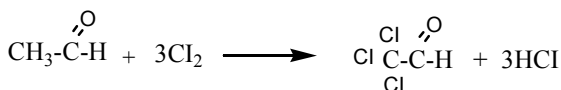
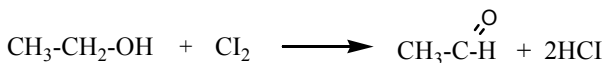
Տետրաքլորածխածինը հետաքրքիր է նրանով, որ չի այրվում: Դա բխում է դրա կառուցվածքից՝ ածխածնի ատոմը շրջափակված է քլորի ատոմներով, որոնք արգելակում են թթվածնի շփմանը ածխածնի հետ: Դրա համար տետրաքլորածխածինն օգտագործում են հատկապես նավթային պրոդուկտների այրումը կանխելու նպատակով: Այն լինելով մոտ հինգ անգամ ծանր օդից խանգարում է թթվածնի մուտքը հրդեհվող շրջանը:

Միաժամանակ տետրաքլորածխածինը հրաշալի լուծիչ է, հատկապես ճարպերի համար և ունենալով ցածր եռման կետ հեշտությամբ ետ է թորվում:

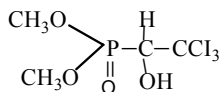
Տեխնիկայում որպես սառեցնող միջոցներ /սառնարանների մեջ/ օգտագործում են պոլիֆտորքլորածխածինները /ֆրեոններ/: Ֆրեոնները շատ կայուն միացություններ են, չեն հիդրոլիզվում և հետևաբար մետաղը կոռոզիայի չի ենթարկվում: Օգտագործվում են որպես սառեցնող միջոցներ, որպես լուծիչ ինսեկտոֆունգիցիդների աէրոզոլեր պատրաստելու համար և որպես միջանկյալ նյութեր ֆտորածանցյալների սինթեզի ժամանակ: Ֆրեոններից ամենագործածականը դիքլորդիֆտորմեթանն է, որը ստանում են տետրաքլորածխածնի և ֆտորածխածնի փոխազդեցությամբ.



Երկրորդ համաշխարհային պատերազմի ժամանակ մարդկությանը մեծ ծառայություն է մատուցել դիքլորդիֆենիլտրիքլորէթանը /ԴԴՏ/: Այն ոչնչացնում է միջատներին, ոջիլներին: Թերությունն այն է, որ ունի կուտուլյատիվ հատկություն, կուտակվում է օրգանիզմի ճարպային հյուսվածքներում, հողում, սննդամթերքի մեջ: Պատճառն այն է, որ կայուն միացություն է և դեստրուկցիայի չի ենթարկվում: Դրա համար վերջին տարիներին այն սահմանափակ է կիրառվում: ԴԴՏ-ն ստանում են էթանոլից, քլորից և բենզոլից հետևյալ փոխարկումների միջոցով.

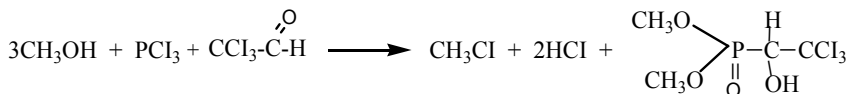


Ներկայումս ԴԴՏ-ն և նրա համանմանները փոխարինվում են բնության և տաքարյունների համար ավելի անվնաս պատրաստուկներով, որոնք իրենց ազդեցությունից հետո քայքայվելիս վեր են ածվում անվնաս նյութերի: Դրանցից են ֆոսֆորօրգանական միացությունները և հատկապես ֆոսֆոնաթթուները ու նրանց ածանցյալները: Ֆոսֆոնատներից կարևոր կիրառություն ունի քլորոֆոսը՝ (դիմեթիլքլորալֆոսֆոնատ).



Քլորոֆոսը փոխարինում է ԴԴՏ-ին, ոչնչացնում է զանազան միջատների, տաքարյունների համար անվտանգ է, հեշտությամբ քայքայվում է:

Քլորոֆոսը սինթեզում են մեթիլսպիրտից, տրիքլորֆոսֆորից և քլորալից.



§3.7. ՀԱԼՈՂԵՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆԸ

Հալոգենածանցյալների արտադրության էկոլոգիական հետևանքները առաջին հերթին կապված են քլոր-, ֆտոր-, բրոմաջրածիններ, քլորի, ֆտորի, բրոմի արտամետառումներով մթնոլորտի և հոսքաջրերի մեջ:

Այդ միացությունների քիմիական ակտիվությունը և թունոնակությունը վտանգավոր է մարդու և կենդանիների համար, առաջացնում է տարբեր հիվանդություններ, այդ թվում և քրոնիկ: Նշված միացությունների թափանցումը մթնոլորտի վերին շերտերը առաջ է բերում «թթվային անձրևներ», որոնք վնասակար են բուսական և կենդանական աշխարհի համար: Ցույց է տրված որ հալոգենները և հալոգենածանցյալները երկրագնդի մթնոլորտի օզոնային շերտի քայքայման պատճառն են:

Հալոգենածանցյալների արտադրությունից առաջացած արտամետառումները կանխելու համար պետք է խստորեն իրականացվի տեխնոլոգիական կանոնների ամբողջականությունը (ռեժիմ). գազերի կլանում և վնասագերծում, հոսքաջրերի մաքրում օրգանական մնացորդներից և անօրգանական աղերից:

Երկրագնդի մթնոլորտի օզոնային շերտի պահպանման խնդիրն ունի համաշխարհային նշանակություն և միջազգային կոնվենցիայով արգելված է ֆտորալկանների արտադրությունը և կիրառությունը որպես սառեցնող և աէրոզոլային միջոցներ, օզոնային շերտի քայքայումը կանխելու նպատակով, չնայած այդ հարցում դեռևս կան կասկածներ (Կոպտյուկ և ուրիշներ): Ըստ այդ կոնվենցիայի, ներկայումս փոշեցրող միջոցների մեջ երաշխավորված է օգտագործել պրոպան-բուտանային խառնուրդը:

Պոլիվինիլքլորիդային առարկաների մասսայական կիրառությունը նաև դրանց վնասագերծման սուր խնդիր է դնում, քանի որ ամենապարզ և տարածված միջոցը՝ այրումը հանգեցնում է չափազանց թունավոր դիօքսինների առաջացմանը:

Դիօքսինների մասսայական թունավոր ազդեցությունը մարդու, բուսական և կենդանական աշխարհի վրա բացահայտվեց, երբ ԱՄՆ-ը Վիետնամի պատերազմի ժամանակ օգտագործեցին դիօքսիններ պարունակող դեֆոլյանտներ (տերևաթափ միջոցներ): Այդ պատճառով հրատապ է պոլիվինիլքլորիդից պատրաստված իրերի ոչնչացման անվնաս եղանակների մշակումը:

Շատ սուր է դրված քլորօրգանական պեստիցիդների (էջ 461) լայնածավալ օգտագործումը գյուղատնտեսության մեջ որպես պայքարի միջոցներ վնասատուների և մոլախոտերի դեմ: Այդ դասին պատկանող պեստիցիդներն, ինչպիսիք են, ԴԴՏ-ն, հեքսաքլորանը և ուրիշները, շատ թունավոր են նաև մարդու համար և դժվար են քայքայվում: ԴԴՏ-ն հայտնաբերված է կրծքի երեխաների մոտ, որը թափանցել է օրգանիզմ մոր կաթով, պինգվինների մոտ Անտարկտիդայում և այլն: Ներկայումս աշխարհի շատ երկրներում քլորօրգանական պեստիցիդների կիրառությունն արգելված է կամ խիստ սահմանափակված:

ԳԼՈՒԽ IV

ՍՊԻՐՏՆԵՐ

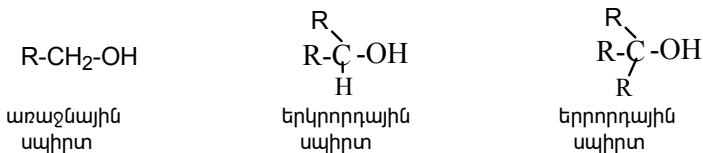
Սպիրտներ են կոչվում ածխաջրածինների հիդրօքսիլավոր անոցյալները:

Կախված ածխաջրածնային ռադիկալի բնույթից սպիրտները լինում են սահմանային (հագեցած) և ոչ սահմանային (չհագեցած): Կախված հիդրօքսիլային (OH) խմբերի քանակից լինում են միատոմանի և բազմատոմանի:

§4.1. ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ՄԻԱՏՈՄԱՆԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐ (ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐ)

Սահմանային միատոմանի սպիրտներն առաջանում են այն ժամանակ, երբ սահմանային ածխաջրածինների ջրածնի ատոմներից մեկը տեղակալվում է մեկ հիդրօքսիլային խմբով:

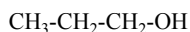
Ընդհանուր բանաձևն է՝ $C_nH_{2n+1}OH$ կամ $R-OH$: Կախված հիդրօքսիլային խմբի դիրքից սպիրտները կարող են լինել առաջնային, երկրորդային և երրորդային: Առաջնային է կոչվում այն սպիրտը, որի հիդրօքսիլը միացած է ածխածնի առաջնային ատոմին, երկրորդային՝ հիդրօքսիլը միացած է ածխածնի երկրորդային ատոմին, երրորդային՝ հիդրօքսիլը միացած է ածխածնի երրորդային ատոմին:



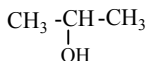
Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան և անվանակարգը

n = 1	CH ₃ OH	մեթիլսպիրտ
n = 2	C ₂ H ₅ OH	էթիլսպիրտ
n = 3	C ₃ H ₇ OH	պրոպիլսպիրտ
n = 4	C ₄ H ₉ OH	բուտիլսպիրտ
n = 5	C ₅ H ₁₁ OH	ամիլսպիրտ
n = 6	C ₆ H ₁₃ OH	հեքսիլսպիրտ և այլն

Մեթիլ- և էթիլսպիրտները իզոմերներ չունեն, իզոմերիան սկսվում է պրոպիլսպիրտից: Սպիրտների իզոմերիան պայմանավորված է ածխաջրածնային ռադիկալի կառուցվածքով և հիդրօքսիլային խմբի դիրքով.



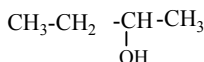
առաջնային պրոպիլալկոհոլ
էթիլկարբինոլ
պրոպանոլ-1



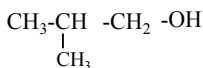
երկրորդային պրոպիլ /իզոպրոպիլ/ ալկոհոլ
դիմեթիլկարբինոլ
պրոպանոլ-2



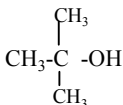
առաջնային բուտիլալկոհոլ
ն-պրոպիլկարբինոլ
բուտանոլ-1



երկրորդային բուտիլալկոհոլ
մեթիլէթիլկարբինոլ
բուտանոլ-2



առաջնային իզոբուտիլալկոհոլ
իզոպրոպիլկարբինոլ
2-մեթիլ-պրոպանոլ-1



երրորդային բուտիլալկոհոլ
տրիմեթիլկարբինոլ
2-մեթիլ-պրոպանոլ-2

Պատահական անվանակարգով հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամը կոչվում է փայտի սպիրտ, երկրորդը՝ գինու սպիրտ:

Ռացիոնալ անվանակարգի մեկ տարբերակով կարդացվում են ալկիլալկոհոլներ /մեթիլալկոհոլ, էթիլալկոհոլ, ն-պենտիլալկոհոլ և այլն/:

Ռացիոնալ անվանակարգի մյուս տարբերակով մեթիլսպիրտը կարդում են կարբինոլ, իսկ մյուս սպիրտները, հատկապես ճյուղավորված շղթա ունեցողները, դիտում են կարբինոլի ածանցյալներ, որտեղ կարբինոլի ջրածնի ատոմները տեղակալված են ռադիկալներով./ դիմեթիլ-կարբինոլ, տրիմեթիլկարբինոլ/:

Սիստեմատիկ անվանակարգով սահմանային միատոմ սպիրտները կոչվում են «ալկանոլներ» /մեթանոլ, էթանոլ/:

Դիրքային և շղթայական իզոմերների դեպքում համարակալվում է հիդրօքսիլային խումբ պարունակող ածխածնային շղթան, այն ծայրից, որին ավելի մոտ է հիդրօքսիլը, նշվում է ռադիկալի տեղը, կարդացվում է համարակալված շղթան «ոլ» վերջավորությամբ և ապա նշվում հիդրօքսիլ խմբի տեղը /պրոպանոլ-1, պրոպանոլ-2, 2-մեթիլպրոպանոլ-2/:

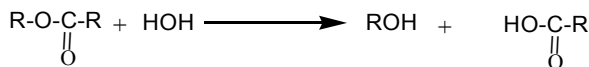
§4.2. Բնական աղբյուրները և ստացման եղանակները

Բնական պայմաններում, ազատ վիճակում հանդիպում են լոկ մի քանի սպիրտներ այն էլ աննշան քանակներով: Օրինակ, մեթանոլը աննշան խառնուրդի ձևով գտնվում է որոշ բույսերի եթերային յուղերի մեջ*: Էթանոլի հետքեր հայտնաբերված են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում: Սպիրտները տարածված են ածանցյալների, մասնավորապես, բարդ եթերների ձևով:

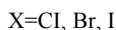
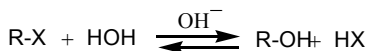
Երբեմն այդ ածանցյալները բնական հումք են ծառայում որոշ սպիրտների / 16-30 ածխածնի ատոմ պարունակող/ ստացման համար:

1. Ստացումը բարդ եթերներից

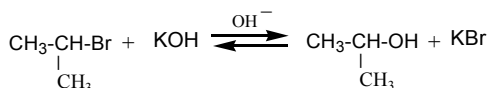
Բարդ եթերներ հանդիսացող բնական նյութերը կարող են ենթարկվել հիդրոլիզի առաջացնելով սպիրտ և թթու.



2. Ալկիլհալոգենիդների հիդրոլիզով, ալկալու ջրային լուծույթի առկայությամբ: Սա հանդիսանում է օրգանական միացություններում հիդրօքսիլային խմբի ներմուծման ընդհանուր եղանակներից մեկը.



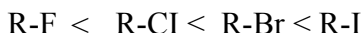
օրինակ՝



*Եթերային յուղերը տարբեր քիմիական կազմով միացությունների խմբեր են, որոնք սովորական յուղերի նման հետք են թողնում թղթի վրա, սակայն լինելով ցնդելի, որոշ ժամանակից հետո դրանց հետքը թղթի վրայից անհայտանում է ի տարբերություն յուղի հետքի: Եթերային յուղերը հոտավետ նյութեր են, դրանք առաջանում են բույսերի մեջ, պայմանավորում են ծաղիկների կամ բույսերի այլ մասերի բուրմունքը:

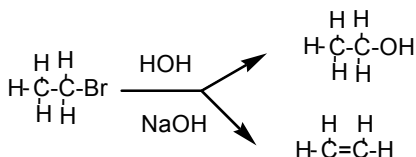
Ալկալիները արագացնում են հիդրոլիզի ռեակցիան և այն դարձնում ոչ դարձելի, չեզոքացնելով առաջացող հալոգենաջրածնական թթուն:

Քանի որ C–ի կապը իոնական չէ և հալոգենաժանցյալները ջրում անլուծելի են, ռեակցիան ընթանում է տաքացման պայմաններում: Ռեակցիայի մեխանիզմը պարզաբանված է ալկիլհալոգենիդների քիմիական հատկությունների մեջ: Մի անգամ ևս պետք է ընդգծել, որ հիդրոլիզը կախված է հալոգենի բնույթից, այսինքն C-HI-ը կապի բևեռացման աստիճանից: Այս տեսակետից յոդիդները ավելի դյուրին են հիդրոլիզվում, քան բրոմիդները և քլորիդները:

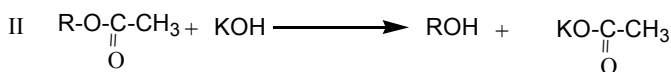
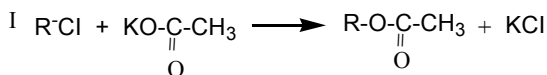


Ածխածնի երրորդային ատոմի հետ կապված հալոգենգենիդները ավելի դյուրին են հիդրոլիզվում (S_N1 մեխանիզմով), քան երկրորդային և առաջնային հալոգեն ածանցյալները (ռեակցիայի այլ մեխանիզմ) որի դեպքում ընթանում է նաև կողմնակի ռեակցիա և առաջանում են ակ-կեններ:

Օրինակ՝



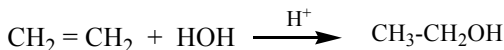
Կողմնակի ռեակցիաներից խուսափելու համար, երբեմն ալկիլհալոգենիդից ստանում են բարդ եթեր, ապա վերջինս ենթարկում հիդրոլիզի:



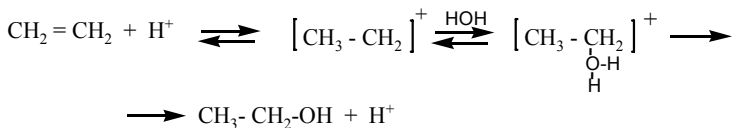
/վերադարձվում է առաջին փուլ/

Այս ձևով ստացվում է ավելի մաքուր և բարձր ելքով սպիրտ:

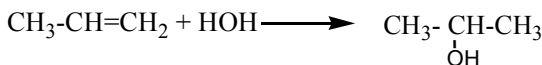
3. Ալկենների հիդրատացում /փոխազդեցություն ջրի հետ/.



Ռեակցիան ընթանում է ալկենները ջրի հետ տաքացնելով անպայման կատալիզատորի ներկայությամբ /ծծմբական թթու, ցինկի քլորիդ, ալյումինի օքսիդ և այլն/: Թթվային կատալիզատորի դերը կայանում է նրանում, որ այն բևեռացնում է կրկնակապը դրանով հեշտացնելով նուկլեոֆիլ ռեագենտի (OH^-) գրոհը թիկունքից.

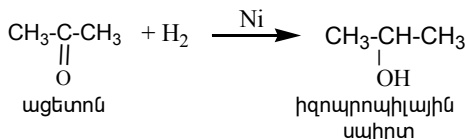
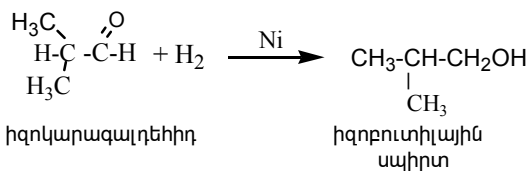


Էթիլենից ստանում են առաջնային սպիրտ: Էթիլենի հոմոլոգները առաջացնում են երկրորդային և երրորդային սպիրտներ, ընդ որում ջրի միացումը կատարվում է ըստ Մարկովնիկովի կանոնի.



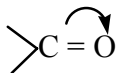
4. Ալդեհիդների և կետոնների վերականգնում.

Ալդեհիդներից առաջանում են առաջնային, իսկ կետոններից երկրորդային սպիրտներ.



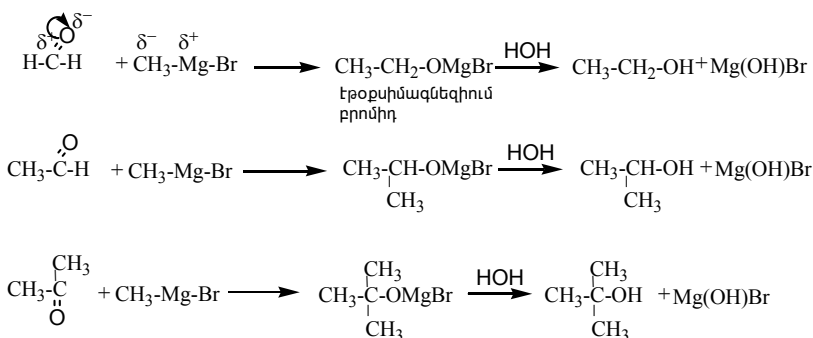
5. Ալդեհիդներից և կետոններից՝ մագնեզիումօրգանական միացությունների օգնությամբ, ընդ որում, մրջնալդեհիդից առաջանում են առաջնային, մնացած ալդեհիդներից՝ երկրորդային, իսկ կետոններից՝

երրորդային սպիրտներ: Ալդեհիդներում և կետոններում առկա է կարբոնիլային խումբը, որում էլեկտրոնային ամպի խտությունը տեղաշարժված է դեպի թթվածնի ատոմը, դա պայմանականորեն արտահայտվում է այսպես՝

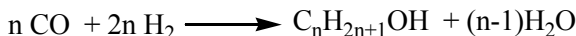


Այս տեղաշարժի շնորհիվ ածխածնի ատոմը ձեռք է բերում որոշ դրական լիցք, իսկ թթվածնի ատոմը՝ համապատասխան չափով բացասական լիցք: Ալկիլմագնեզիումհալոգենիդի մոլեկուլում ալկիլ-ռադիկալը հանդես է գալիս որպես նուկլեոֆիլ մասնիկ և հեշտությամբ միանում է կարբոնիլի ածխածնին (R-MgHal Գրինյարի ռեակտիվ):

Ռեակցիայի ընթացքը պատկերվում է հետևյալ ձևով.



6. Ածխածնի մոնօօքսիդից և ջրածնից ճնշման տակ կատալիզատորների(Fe, Co) ներկայությամբ առաջանում է սպիրտների խառնուրդ, որը կոչվում է սինթոլ.

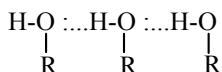


Ռեակցիայի պայմանները փոխելով կարելի է մեծացնել այս կամ այն սպիրտի ելքը:

§4.3.Ֆիզիկական հատկությունները

Միատոմ սպիրտների ֆիզիկական հատկությունները մոտավորապես նույն մոլեկուլային զանգված ունեցող ածխաջրածինների հատկությունների հետ համեմատելիս նկատվում է խիստ տարբերություն, հատկապես ցածրակարգ ներկայացուցիչների մոտ: Սպիրտները պակաս ցնդելի են (եռում են ավելի բարձր ջերմաստիճանում) և ջրում ա-

վելի լավ են լուծվում, քան համապատասխան ածխաջրածինները, սակայն այդ տարբերությունը մոլեկուլային կշռի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է: Ֆիզիկական հատկությունների յուրահատկությունը կապված է հիդրօքսիլային խմբի բարձր բևեռայնության հետ, որն առաջ է բերում սպիրտի մոլեկուլների խմբավորում /ասոցում/ ջրածնական կապերի հաշվին:



Այսպիսով, սպիրտների եռման ավելի բարձր ջերմաստիճանները համապատասխան ալկիլիալոգենիդների, պարզ եթերների կամ ածխաջրածինների եռման ջերմաստիճանների համեմատությամբ պայմանավորված են այն լրացուցիչ էներգիայով, որն անհրաժեշտ է ջրածնական կապերի տրոհման համար, երբ մոլեկուլներն անցնում են գազային վիճակի:

Ցածր մոլային զանգվածով սպիրտները լավ են լուծվում ջրում: Դա հասկանալի է դառնում, եթե հաշվի առնենք, որ ջրի հետ էլ են առաջացնում ջրածնական կապեր: Մեթիլսպիրտում հիդրօքսիլ խումբը մոլեկուլի զանգվածի համարյա կեսն է կազմում, և դրա համար զարմանալի չէ, որ այն ջրի հետ խառնվում է ամեն հարաբերությամբ: Ածխաջրածնային ռադիկալի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է լուծելիությունը ջրում և մեծանում ոչ բևեռային լուծիչներում: Բարձրակարգ սպիրտների ֆիզիկական հատկությունները արդեն մոտենում են համապատասխան ածխաջրածինների հատկություններին:

§4.4. Քիմիական հատկությունները

Սպիրտների քիմիական վարքագիծը պայմանավորված է, առաջին հերթին, մոլեկուլում -OH ֆունկցիոնալ խմբի առկայությամբ:

Իրենց մատչելիության և քիմիական ակտիվության շնորհիվ սպիրտների մասնակցությամբ իրականացվում են բազմաթիվ սինթեզներ, նույնիսկ արդյունաբերական մասշտաբներով: Ռեակցիաները, որոնց մասնակցում են սպիրտները կարելի է բաժանել հետևյալ խմբերի.

I. Ռեակցիաներ հիդրօքսիլ խմբի ջրածնի մասնակցությամբ

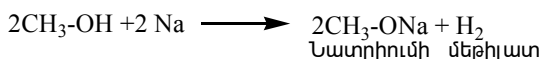
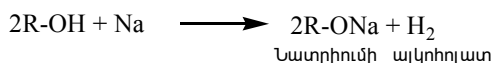
II. Ռեակցիաներ հիդրօքսիլ խմբի մասնակցությամբ

III. Օքսիդացման, դեհիդրման ռեակցիաներ, որտեղ միաժամանակ մասնակցում են հիդրօքսիլը, ռադիկալի ջրածինները, երբեմն էլ ածխածնի ատոմները:

I. Ռեակցիաներ հիդրօքսիլի ջրածնի մասնակցությամբ

1. Հիդրօքսիլի ջրածնի տեղակալումը մետաղներով:

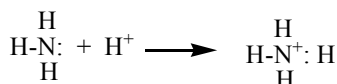
Սպիրտները չափազանց թույլ թթուներ են ($PK_a \approx 18$, ջրի համար PK_a 16), սակայն փոխազդում են որոշ մետաղների հետ (K, Na, Mg, Al) առաջացնելով ալկոհոլատներ.



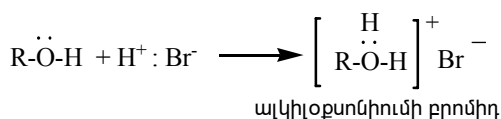
Ալկոհոլատները սպիտակ բյուրեղական նյութեր են, ջրից արագ հիդրոլիզվում են առաջացնելով ելանյութային սպիրտը.



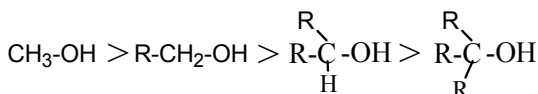
Ըստ կառուցվածքի ալկոհոլատները կարելի է դիտել թույլ թթվից և ուժեղ հիմքից առաջացած աղեր: Դրանց սպիրտային լուծույթները ցուցաբերում են ուժեղ հիմնային հատկություններ: Սպիրտները ինդիկատորների գույնը չեն փոխում, բայց որոշակի պայմաններում ցուցաբերում են թույլ հիմնային կամ թթվային հատկություն, դրանով հանդիսանալով ամֆոտեր միացություններ: Ալկոհոլատների առաջացման մեջ դրսևորվում է սպիրտների թթվային հատկությունը: Ունենալով OH-ի թթվածնի մոտ էլեկտրոնային ամպի ավելցուկ կարող են միացնել նաև պրոտոն ինչպես ամոնիակը`



Սպիրտները ավելի ուժեղ հիմք են քան ջուրը: R-ի էլեկտրոնոդոնոր հատկության շնորհիվ հեշտանում է պրոտոնի միացումը.



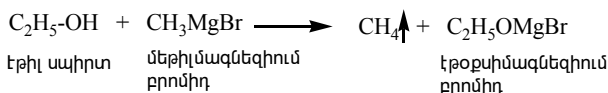
Ածխաջրածնային ռադիկալի կառուցվածքը էապես ազդում է հիդրօքսիլխմբի ջրածնի շարժունակության վրա, ամենից դյուրին տեղակալվում է մեթանոլի ջրածինը, ամենից դժվար երրորդային սպիրտների ջրածինը.



Ալկոհոլատները լայնորեն օգտագործվում են զանազան սինթեզների մեջ միացություններում ալկօքսիտունբ ներմուծելու համար:

2 Սպիրտների փոխազդեցությունը մագնեզիումօրգանական միացությունների հետ /Լ.Ա.Չուգակի, Ֆ.Վ. Ցերևիտինովի ռեակցիա/:

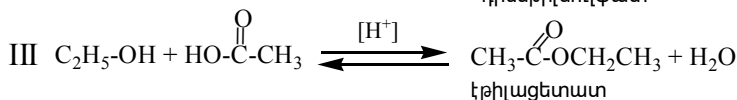
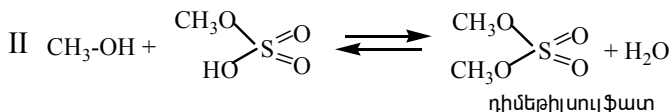
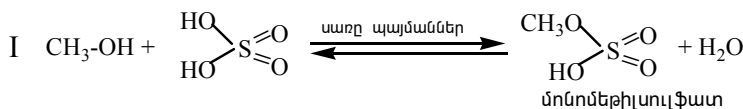
Սպիրտների վրա մագնեզիումօրգանական միացություններ ազդելիս առաջանում են ածխաջրածիններ և ալկոհոլատներ.



Առաջացած ածխաջրածնի ծավալով որոշում են սպիրտում հիդրօքսիլխմբերի թիվը:

3. Հիդրօքսիլի ջրածնի տեղակալումը ացիլային խմբով /էսթերազոյացման ռեակցիա/

Սպիրտները անօրգանական և օրգանական թթուների հետ փոխազդելիս առաջացնում են բարդ էսթերներ կամ էսթերներ.



Այս ռեակցիայում սպիրտները ցուցաբերում են հիմնային հատկություն: Էսթերացման ռեակցիան օրգանական թթուների հետ արագանում է հանքային թթուների ներկայությամբ, ռեակցիան դարձելի է, հակադարձ ռեակցիան կոչվում է հիդրոլիզ:

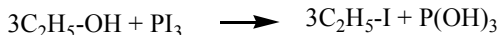
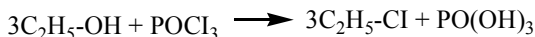
Էսթերացման ռեակցիայի մեխանիզմը բերված է «կարբոնական թթուներ» բաժնում (էջ 195):

Էսթերացման ռեակցիան և դրա արդյունքում առաջացած էսթերներն ունեն արտադրական կարևոր նշանակություն:

II. Ռեակցիաներ հիդրօքսիլ խմբի մասնակցությամբ

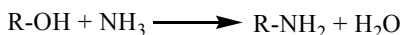
1. Հիդրօքսիլ խմբի տեղակալումը հալոգենով

Այս ռեակցիան նկարագրված է արդեն ալկիլհալոգենիդների բաժնում: Հիդրօքսիլը հալոգենով տեղակալելու համար օգտագործում են ֆոսֆորի, ծծմբի հալոգենիդներ և հալոգենաջրածին.



Վերջին ռեակցիան դարձելի է: Հալոգենիդը բարձր ելքով ստանալու համար պետք է հավասարակշռությունը շարժել աջ, այսինքն հեռացնել ռեակցիոն միջավայրից ջուրը: Դրա համար ռեակցիան տանում են ծծմբական թթվի կամ այլ կատալիզատորների ներկայությամբ (ցինկի, ալյումինի կամ կալցիումի քլորիդներ): Ջրի մեծ քանակներից խուսափելու համար հարմար է վերցնել հալոգենաջրածնի աղը և խիտ ծծմբական թթվով ռեակցիոն միջավայրում դուրս մղել աղից չոր հալոգենաջրածինը:

Սպիրտները խիստ պայմաններում (Al_2O_3 , 300°C) ամոնիակի հետ առաջացնում են ամիններ.

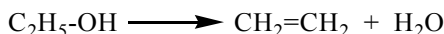


Այս դեպքում առաջնային ամինի հետ գոյանում են նաև երկրորդային և երրորդային ամիններ:

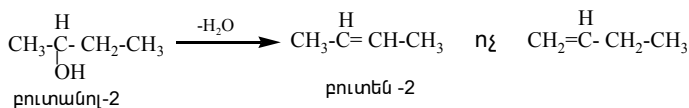
2. Դեհիդրատացում

Ջրի անջատումը սպիրտներից կարող է հանգեցնել ա/ Օլեֆինների առաջացմանը /ներմոլեկուլային դեհիդրատացում/ և բ/ Պարզ եթերների առաջացմանը /միջմոլեկուլային դեհիդրատացում/

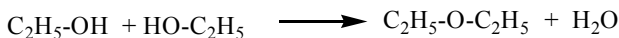
ա/ Սպիրտը մեծ քանակությամբ խիտ ծծմբական թթվի, ցինկի քլորիդի հետ տաքացնելիս կամ $350-500^{\circ}\text{C}$ -ում ալյումինի օքսիդի վրայով անցկացնելիս առաջանում են էթիլենային ածխաջրածիններ.



Ջրածինն անջատվում է հիդրօքսիլին կից ածխածնի ատոմի մոտից (β -էլիմինում): Ամենից դյուրին դեհիդրատացման են ենթարկվում երրորդային, հետո երկրորդային, ապա առաջնային սպիրտները: Ջրի անջատման ժամանակ, Ջայցնի կանոնի համաձայն ջրածինն անջատվում է հիդրօքսիլին անմիջապես միացած ավելի պակաս հիդրոգենացված ածխածնի ատոմից, օրինակ՝



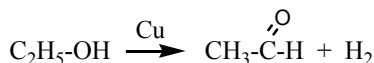
բ/ Սպիրտի ավելցուկը ծծմբական թթվով տաքացնելիս կամ 200°C -ում անջուր ալյումինի սուլֆատի վրայով անցկացնելիս առաջանում են պարզ եթերներ.

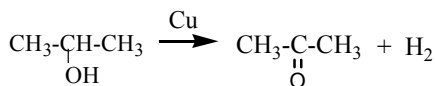


III. Օքսիդացման ռեակցիաներ

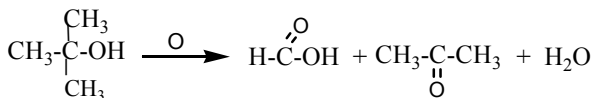
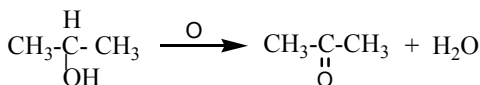
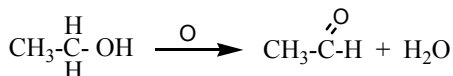
1. Դեհիդրում /ջրածնի անջատում/

Սպիրտի գոլորշիները $200-300^{\circ}\text{C}$ -ում մանրացված պղնձի կամ արծաթի վրայով անցկացնելիս անջատում են ջրածին, առաջնային սպիրտներից գոյանում են ալդեհիդներ, իսկ երկրորդային սպիրտներից՝ կետոններ.





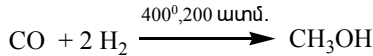
2. Օքսիդացումը կալիումի բիքրոմատի կամ կալիումի պերմանգանատի և ծծմբական թթվի խառնուրդով կատարելիս կախված սպիրտի կառուցվածքից առաջանում են օքսիդացման տարբեր պրոդուկտներ, այսպես՝ առաջնային սպիրտներից՝ ալդեհիդներ, երկրորդայինից՝ կետոններ, իսկ երրորդային սպիրտների դեպքում, որոնց օքսիդացումը կատարում են ավելի խիստ պայմաններում, հիդրօքսիլին հարևան ածխածին-ածխածին կապը խզվում է և գոյանում են ելանյութային սպիրտից ավելի փոքր մոլեկուլային զանգվածով թթվածնավոր միացություններ.



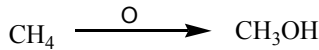
§4.5. Առանձին ներկայացուցիչները

Մեթանոլ (կարբինոլ) կամ մեթիլային սպիրտ՝ CH_3OH :

Մինչև վերջերս մեթիլսպիրտը ստանում էին միայն փայտի չոր թորումից: Դրա համար այն անվանում են նաև փայտի սպիրտ: Փայտի չոր թորման ժամանակ նախ անջատվում է գազային խառնուրդը, որը պարունակում է CO , CO_2 , CH_4 , H_2 ապա թորվում է հեղուկ մասը, իսկ մնացորդը փայտածուխն է: Հեղուկ մասը բաժանվում է երկու շերտի: Վերին շերտը՝ խեժն է, իսկ ներքևի ջրային շերտում լուծված են մեթիլսպիրտը, քացախաթթուն, ացետոնը և այլ նյութեր: Այս խառնուրդից կրով անջատում են քացախաթթուն, իսկ մնացած մասը ենթարկելով կոտորակային թորման անջատում են մեթանոլը: Ներկայումս մեթիլսպիրտը սինթեզում են ածխածնի օքսիդի և ջրածնի խառնուրդը բարձր ջերմաստիճանում ճնշման տակ անցկացնելով ZnO և Cr_2O_3 -ի խառնուրդի վրայով.



Մեթանոլ ստանում են նաև մեթանի թերի օքսիդացումից.



Մեթիլսպիրտը թափանցիկ, անգույն հեղուկ է: Խառնվում է ջրի, ա-ցետոնի, այլ սպիրտների հետ ցանկացած հարաբերությամբ: Շատ թունավոր է: Մեթանոլը քիմիական արդյունաբերության կարևոր հում-քերից մեկն է, լայնորեն օգտագործվում է որպես լուծիչ և որպես մեթիլացնող միջոց: Մեթանոլի մեծ քանակներ ծախսվում են մրջնալ-դեհիդի ստացման համար:

Էթիլային սպիրտ(էթանոլ) կամ գինու սպիրտ՝ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Ժողովրդական տնտեսության մեջ շատ կարևոր տեղ է գրավում: Տեխնիկայում այն ստանում են տարբեր եղանակներով, որոնց կարելի է բաժանել երկու խմբի.

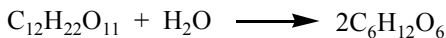
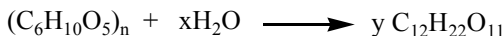
1. կենսաքիմիական՝ ստացումը խմորման ճանապարհով
2. քիմիական՝ սինթետիկ միջոցներ

1. Էթանոլի ստացումը խմորման ճանապարհով իրականացվում է մի շարք ֆերմենտների մասնակցությամբ:

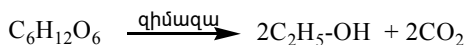
Այս դեպքում խմորվում է գլյուկոզը կամ դրան ազգակից շաքարները, իսկ որպես ելանյութ վերցվում են պոլիսախարիդները, որոնք անջատվում են կարտոֆիլի, ցորենի կամ եգիպտացորենի օսլայից:

Այսպիսով սպիրտի արտադրությունը բաղկացած է մի շարք փուլե-րից

ա/ Օսլա պարունակող նյութերի շաքարացում (осахаривание), որի արդյունքում բարդ կառուցվածքի պոլիսախարիդները $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ վեր են ածվում համեմատաբար ավելի պարզ կառուցվածքի շաքարի՝ մալթոզի ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$): Օսլայի շաքարացումը կատարվում է ածիկով: Վերջինս ստանում են ծլած գարու սերմերը չորացնելով և մանրացնե-լով: Ածիկը պարունակում է մի շարք ֆերմենտներ, այդ թվում մալթա-զա ֆերմենտը, որը օսլան վեր է ածում մալթոզի, իսկ վերջինս միացնե-լով ջուր առաջացնում է երկու մոլեկուլ գլյուկոզ.



խմորման կարևոր փուլը գլյուկոզի և դրա ազգակից շաքարների վերածումն է սպիրտի:



որը դարձյալ մի քանի տասնյակ փոխարկումների արդյունք է (էջ 303): Յուրաքանչյուր փոխարկում իրականացնում են ածխի մեջ եղած որոշակի ֆերմենտները:

Խմորումը բարենպաստ պայմաններում կատարելիս սպիրտի ելքը կարելի է հասցնել 94-95%:

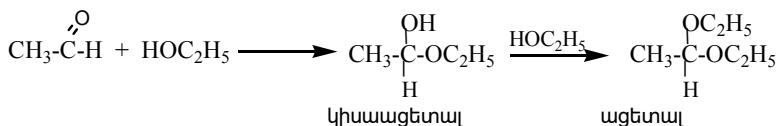
բ/ Սպիրտի թորում

Խմորումից առաջացած զանգվածը պարունակում է 15-18% սպիրտ (ավելի մեծ կոնցենտրացիան սպանում է ֆերմենտները): Թորումից հետո ստացվում է, այսպես կոչված հում սպիրտ որը պարունակում է 90% էթանոլ, իսկ մնացորդը կոչվում է տակուցք (барда) և արժեքավոր անասնակեր է քանի որ պարունակում է սպիտակուցներ և այլ սննդանյութեր:

Հում սպիրտը այնուհետև մաքրում են:

գ/ Սպիրտի մաքրումը կամ ռեկտիֆիկացիան կատարվում է կոտորակային թորման միջոցով/ֆրակցիոն թորում/:

Սկզբից թորվում են գլխանյութերը, որոնք պարունակում են քացախալիդեհիդ և ացետալներ (խմորման ընթացքում առաջացած էթանոլի որոշ մասը վեր է ածվում քացախալիդեհիդի)



Այնուհետև թորվում է գլխավոր թորամասը՝ 95%-ոց սպիրտռեկտիֆիկատը:

Վերջում թորվում է, այսպես կոչված *սիվուշային յուղը* (էջ 135):

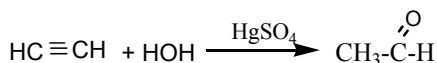
Հաշվի առնելով, որ օսլան սննդային հումք է, այն խնայելու նպատակով ներկայումս մշակված է գլյուկոզի ստացման եղանակ թաղանթանյութի հիդրոլիզից, որն իրականացվում է ծծմբական թթվով ճնշման տակ: Այս ճանապարհով գլյուկոզի խմորումից ստացված սպիրտը կոչվում է հիդրոլիզային սպիրտ /100կգ եղնու տաշեղներից ստանում են 25-30լ սպիրտ/ որը պարունակում է մի շարք խառնուրդ-

ներ, մասնավորապես մեթանոլ և օգտագործվում է տեխնիկական նպատակներով:

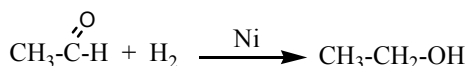
Վերը նշված խմորման ճանապարհով, բացի բարձր կոնցենտրացիայի սպիրտի արտադրությունից, պատրաստում են տարբեր խմիչքներ սպիրտի քիչ պարունակությամբ: Դրանք խաղողի հյութի խմորումից ստացվող 8-20% սպիրտի պարունակությամբ գինիներն են, գարեջուրը / 3-6% սպիրտ / և այլն:

2. Էթանոլի ստացման քիմիական /սինթետիկ / եղանակները:

Ացետիլենին միացնում են ջուր (Կուլեբրովի ռեակցիա էջ 77)



Առաջացած քացախալդեհիդը վերականգնում են ջրածնով կատալիզատորի ներկայությամբ.



Ավելի մատչելի է էթանոլի ստացումը էթիլենին ջուր միացնելով (էջ 66):

Էթանոլը թափանցիկ հեղուկ է դուրեկան հոտով և այրող համով: Սովորական սպիրտ-ռեկտիֆիկատը պարունակում է 9..57% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ և մոտ 4.43% ջուր: Այս խառնուրդը թորվում է 78.15°C / կայուն եռման ջերմաստիճան ունեցող հեղուկ խառնուրդները կոչվում են ազետորոպ/:

Անջուր կամ «բացարձակ» էթանոլ թորման ճանապարհով հնարավոր չէ ստանալ:

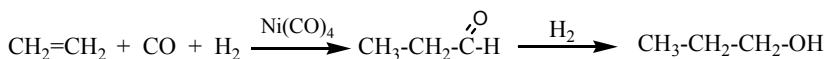
Անջուր կամ բացարձակ սպիրտ ստանալու համար սպիրտ-ռեկտիֆիկատը ջրազրկում են քիմիական ճանապարհով, օգտագործելով ջուր կապող նյութեր (CaO , անջուր CuSO_4 , CaCl_2): Այնուհետև սպիրտը թորում են այն մեկուսացնելով օդի խոնավությունից, որովհետև բացարձակ սպիրտը խիստ հիդրոսկոպիկ է: Այս ճանապարհով ստացված բացարձակ էթիլսպիրտը լրիվ ջրազրկելու համար մշակում են մետաղական նատրիումով, որը դարձյալ պարունակում է ջրի հետքեր և եռում է 78.3°C -ում:

Էթանոլը մտնում է սպիրտների բնութագրական ռեակցիաների մեջ: Արդյունաբերության մեջ այն օգտագործում են քացախաթթու, դիվինիլ, քլորալ, քլորոֆորմ, զանազան պարզ և բարդ եթերներ ստանալու համար:

Այն օգտագործվում է որպես լուծիչ լաքերի համար, մրգային էսենցիաների ստացման, բժշկության մեջ, ինչպես նաև ոգելից խմիչքների պատրաստելու համար:

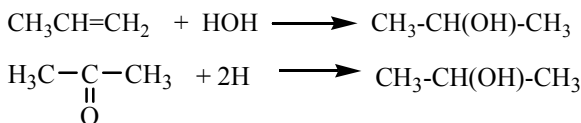
Պրոպիլային սպիրտ՝ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$:

Ստանում են օքսոսինթեզով՝ էթիլենից.



Իզոպրոպիլային սպիրտ՝ $CH_3-CH(OH)-CH_3$

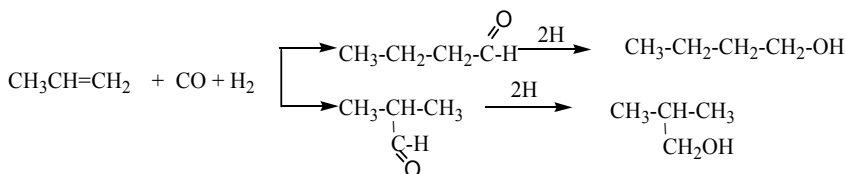
Ստանում են պրոպիլենի հիդրատացումով կամ ացետոնի վերականգնումով.



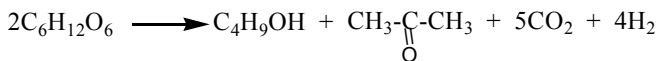
Նշված սպիրտները, ինչպես նաև դրանց բարդ եթերները օգտագործվում են որպես լուծիչներ, երբեմն փոխարինում են էթիլ սպիրտին: Իզոպրոպիլային սպիրտի օքսիդացումից ստանում են ացետոն:

Ն-բուտիլային սպիրտ՝ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$:

Ստանում են պրոպիլենից օքսոսինթեզով երկու իզոմերների խառնուրդի ձևով.



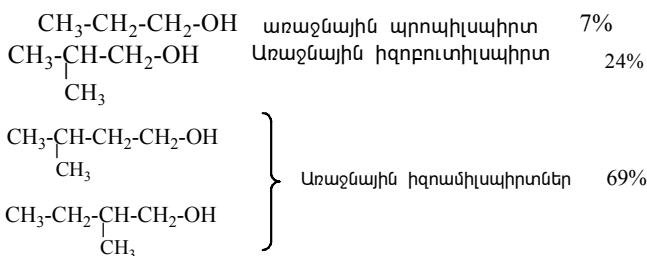
Ինչպես նաև գլյուկոզի խմորումից հատուկ մանրէների ներկայությամբ (*Bactericum acetobutylicum*).



Այս ռեակցիայի ժամանակ գոյանում է նաև ացետոն: Բուտիլային սպիրտն ու դրա որոշ էսթերներն օգտագործվում են լաքերի և խեժերի լուծման համար:

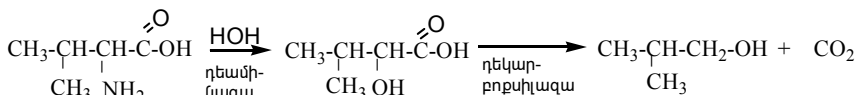
§4.6. Սիվուշայի յուղի սպիրտներ

Սիվուշայի յուղը հետևյալ առաջնային սպիրտների խառնուրդն է



Նախկինում ենթադրում էին, որ այս սպիրտները առաջանում են գլյուկոզի խմորումից: Ներկայումս պարզվել է, որ սիվուշայի յուղի սպիրտները գոյանում են խմորվող զանգվածի մեջ եղած սպիտակուցների հիդրոլիզից առաջացած ամինաթթուների մետաբոլիզմից (փոխակերպումից):

Օրինակ, իզոբուտիլային սպիրտի առաջացումը համապատասխան ամինաթթվից կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ.



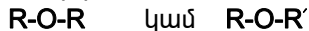
Այս սպիրտները ևս կիրառվում են որպես լուծիչ, որպես ելանյութ համապատասխան կարբոնաթթուներ և էսթերներ ստանալու համար, օրինակ, քացախաթթվի իզոամիլային էսթերը, «տանձի էսենցիա» անվան տակ օգտագործվում է հրուշակեղենի, զովաջուցիչ ջրերի արտադրության մեջ և այլն:

§4.7. Բարձրակարգ սպիրտներ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$ $n \geq 10$

Բնության մեջ տարածված են բարդ եթերների ձևով՝ մոմերի, շնաձկների ճարպի, ոչխարի բրդի յուղի մեջ: Բարձրակարգ սպիրտներից կարևոր են ցետիլային ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$), ստեարիլային ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$), ցերիլային ($\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$), միրիցիլային ($\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$) սպիրտները: Վերջին երկուսը մտնում են մեղրամոմի բաղադրության մեջ: Բարձրակարգ սպիրտները հիմնականում օգտագործվում են սինթետիկ լվացող նյութերի արտադրության մեջ:

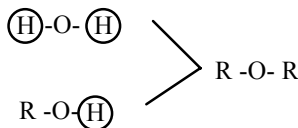
§4.8. ՊԱՐԶ ԵԹԵՐՆԵՐ

Պարզ եթերներն այն օրգանական միացություններն են, որոնց մոլեկուլներում ածխաջրածնային երկու ռադիկալները միացած են իրար թթվածնի ատոմի միջոցով (թթվածնային կամրջակով): Պարզ եթերների ընդհանուր բանաձևն է



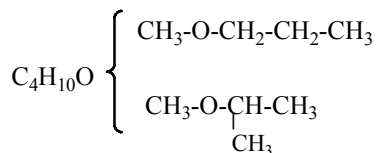
Առաջին դեպքում ռադիկալներն իրար նման են /սիմետրիկ կառուցվածք/, երկրորդ դեպքում՝ տարբեր /ոչ սիմետրիկ կառուցվածք/: Տարբեր ռադիկալներով եթերները կոչվում են խառը:

Պարզ եթերները կարող են դիտվել որպես ջրի դիալկիլածանցյալներ կամ սպիրտների հիդրօքսիլի ջրածնի ալկիլտեղակալված ածանցյալներ՝ O- ալկիլածանցյալներ.

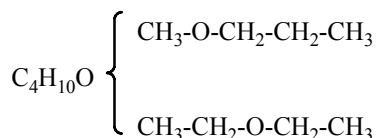


Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան և անվանակարգը

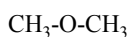
Պարզ եթերների իզոմերիան կախված է ռադիկալների բնույթից, որոնք կարող են ունենալ ուղիղ կամ ճյուղավորված շղթա.



Պարզ եթերների իզոմերիան պայմանավորված է նաև թթվածնի ատոմի դիրքով՝ դիրքային իզոմերիա: Այն կոչվում է նաև մետամերիա.



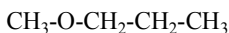
Ուսցիոնալ անվանակարգով պարզ եթերները կոչվում են դիալկիլ-եթերներ, իսկ միջազգային անվանակարգով ալկոքսիալկաններ.



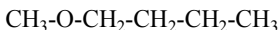
դիմեթիլեթեր, մեթոքսիմեթան



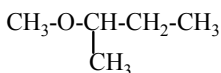
մեթիլէթիլեթեր, մեթոքսիէթան



մեթիլ առաջնային պրոպիլեթեր,
մեթոքսիպրոպան



մեթիլ առաջնային բուտիլեթեր, 1-մեթոքսիբուտան

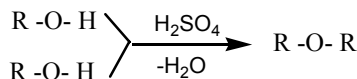


մեթիլ երկրորդային բուտիլեթեր, 2-մեթոքսիբուտան

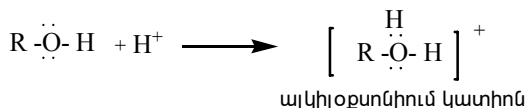
Վերջին երկուսը իզոմերներ են նաև ըստ ռադիկալի:

§4.9. Ստացումը

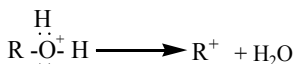
Սինտերիկ կառուցվածքի եթերները ստանում են համապատասխան սպիրտների դեհիդրատացումով /միջմոլեկուլային դեհիդրատացում/.



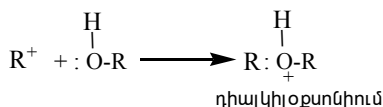
Այս ռեակցիայով եթերները դիտվում են նաև որպես սպիրտների անհիդրիդներ: Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերվում է հետևյալ կերպ. նախ՝ սպիրտը պրոտոնանում է դոնորակցեպտորային կապի առաջացման մեխանիզմով.



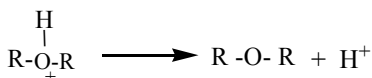
ապա ալկիլօքսոնիում կատիոնը կայունանում է անջատելով ջրի տարրեր և ալկիլկատիոն.



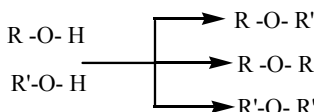
այնուհետև ալկիլկատիոնը միանում է սպիրտի երկրորդ մոլեկուլի հետ դարձյալ առաջացնելով օքսոնիումային կատիոն.



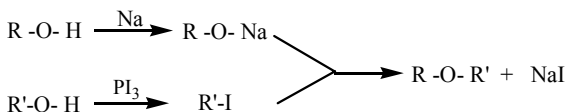
Առաջացած դիալկիլօքսոնիումը կայունանում է դեպրոտոնացումով և պարզ եթերի առաջացումով.



Ոչ սիմետրիկ կամ խառը եթերները սպիրտներից չեն ստանում, որովհետև այս դեպքում առաջանում է եթերների խառնուրդ, որից առանձին եթերների անջատումը դժվար է.

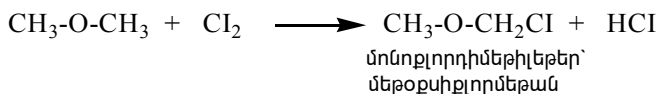


Ոչ սիմետրիկ եթերները ստանում են Վիլյամսոնի եղանակով. համապատասխան սպիրտներից մեկը վեր է ածվում ալկոհոլատի, իսկ մյուսը՝ ալկիլհալոգենիդի և ապա փոխազդում միմյանց հետ.



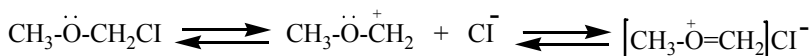
§4.10. Հատկությունները

Եթերների ստորին ներկայացուցիչները գազեր են, մեթիլպրոպիլ-եթերից սկսած ցնդող հեղուկներ են: Եթերները համապատասխան սպիրտներից ավելի ցածր եռման կետեր ունեն, որովհետև դրանց մոլեկուլներում ջրածնական կապը բացակայում է: Եթերները ջրում չեն լուծվում: Քիմիական առումով բավականին իներտ միացություններ են և այդ բխում է կառուցվածքից: Եթերները ալկոքսիականներ են, պարունակում են ալկիլառիկալներ և ալկանների պես քիմիապես պասիվ են: Ալկանների պես տալիս են տեղակալման ռեակցիաներ: Այսպես, եթերները ալկանների նման հալոգենացվում են.

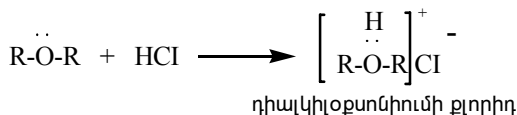
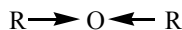
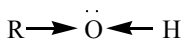
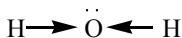


Ռեակցիան շարունակելու դեպքում մյուս ջրածիններն էլ կարող են հալոգենացվել, սակայն ռեակցիայի առաջին փուլն է դյուրին ընթանում:

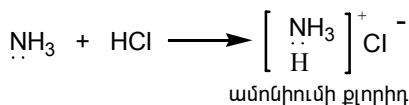
Քլորեթերները (α -քլորեթերները - O-C-Cl) շատ ռեակցիոնունակ են, որովհետև քլորը գտնվում է իոնական վիճակում, շատ շարժունակ է: Հալոգենաեթերները դիսոցվում են առաջացնելով կայուն կատիոններ, թթվածնի ազատ էլեկտրոնային զույգի և ածխածնի դրական լիցքի փոխադարձ ազդեցության շնորհիվ.



Որպես նուկլեոֆիլներ պարզ եթերները հեշտությամբ պրոտոնա-նում են, ալկիլառիկալները մեծացնում են էլեկտրոնային ամպի խտությունը թթվածնի մոտ, ի տարբերություն ջրի կամ սպիրտների, դրա համար էլ եթերները ավելի դյուրին են պրոտոն միացնում.



Այս ռեակցիան նման է ամոնիակի և քլորաջրածնի փոխազդեցությանը՝



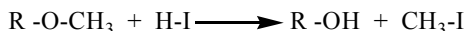
Պարզ եթերները կարող են նաև տրոհվել ալկալիական մետաղներով առաջացնելով ալկոհոլատ և ալկիլմետաղ /Շոռֆգինի ռեակցիա/.



Պարզ եթերները ձեղքվում են նաև հալոգենաջրածինների ներգործությամբ: Այդ նրանց ացիդոլիզն է, որի արդյունքում գոյանում են սպիրտ և ալկիլհալոգենիդ: Այս ռեակցիան հատկապես լավ է ընթանում յոդաջրածնի ազդեցությամբ.

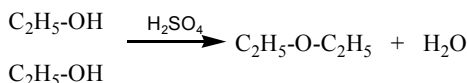


Նման փոխարկման հիման վրա կատարում են ալկօքսիդների որոշում /Ցեյզելի եղանակ/ հատկապես բնական պրոդուկտներում /շաքարներ, դաբաղանյութեր/ որոշում են մեթօքսիդների թիվը անջատված մեթիլյոդիդի քանակով /յոդը միանում է մեթիլ խմբին/.

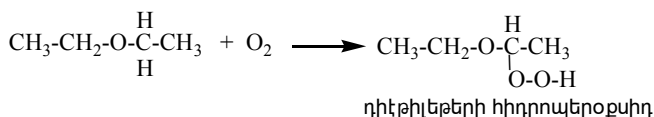


§4.11. Առանձին ներկայացուցիչները

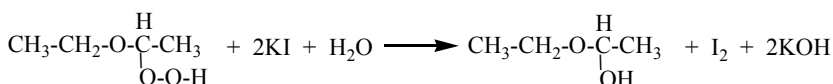
Պարզ եթերներից ամենակարևորը *դիէթիլեթերն* է, որն ուղղակի կոչվում է եթեր: Այն ստանում են էթիլսպիրտի դեհիդրատացումից.



Եթիլային եթերը անգույն թափանցիկ հեղուկ է, ջրում համարյա չի լուծվում: Ինքը շատ լավ լուծիչ է օրգանական նյութերի համար: Եթերը շատ դյուրին է գոլորշիանում և բոցավառվում է: Այն երկար պահելիս օքսիդանում է առաջացնելով պայթուցիկ պերօքսիդային միացություններ.



Պերօքսիդների առկայությունը եթերի մեջ ստուգելու համար, այն թափահարում են կալիումի յոդիդի լուծույթով օսլայի ներկայությամբ: Լուծույթի կապույտ գույնը ապացուցում է պերօքսիդների առկայությունը.



Պերօքսիդներից եթերը մաքրելու համար այն թափահարում են երկվալենտ երկաթի սուլֆատի լուծույթով կամ կալցիումի հիդրիդով:

Դիէթիլեթերը օգտագործում են որպես լուծիչ, իսկ բժշկության մեջ որպես անզգայնացնող:

§4.12. ԲԱԶՄԱՏՈՄԱՆԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐ

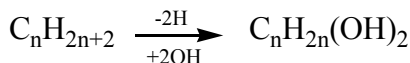
Բազմատոմանի սպիրտները իրենց մոլեկուլում պարունակում են երկու և ավելի հիդրօքսիլային խմբեր: Կախված հիդրօքսիլների քանակից ինում են՝

ա. Երկատոմանի սպիրտներ կամ դիոլներ

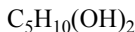
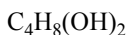
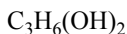
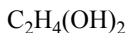
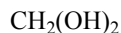
բ. Եռատոմանի սպիրտներ կամ տրիոլներ և այլն:

§4.13. Երկատոմանի սպիրտներ (Դիոլներ, գլիկոլներ)

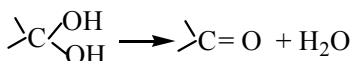
Հանդիսանում են ալկանների երկհիդրօքսիլավոր ածանցյալները.



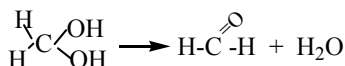
Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան և անվանակարգը



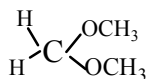
Հեմինալ կառուցվածքի գլիկոլները գոյություն չունեն, միևնույն ածխածնի ատոմի մոտ գտնվող հիդրօքսիլներից անջատվում է ջուր և գոյանում են համապատասխան ալդեհիդներ կամ կետոններ.



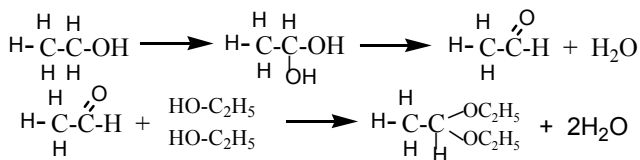
Այդ պատճառով հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամը գոյություն չունի.



Սակայն գոյություն ունեն դրա ածանցյալները, օրինակ համապատասխան պարզ եթերները՝



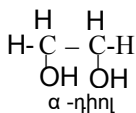
որոնք կոչվում են ացետալներ: Ացետալները գոյանում են գինու առաջացման ժամանակ, օրինակ «խերես» գինու դուրեկան համը պայմանավորված է դիէթիլացետալով, որը գոյանում է գլյուկոզի խմորման պրոցեսում.



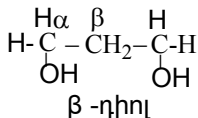
Ացետալները առաջանում են կոնյակի հնեցման ժամանակ:

Կայուն դիոլների մոլեկուլում հիդրօքսիլները գտնվում են տարբեր ածխածնի ատոմների մոտ, որոնք ըստ հիդրօքսիլխմբերի դիրքի լինում են՝

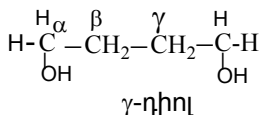
ա. *α-դիոլներ* կամ վիցինալ կառուցվածքի, հիդրօքսիլները գտնվում են կից ածխածնի ատոմների մոտ.



բ. *β-դիոլներ*, որոնց մոլեկուլներում հիդրօքսիլները մեկուսացված են մեկ ածխածնի ատոմով.

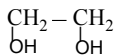


գ. *γ-դիոլներ*, որոնց մոլեկուլներում հիդրօքսիլները մեկուսացված են երկու ածխածնի ատոմով.

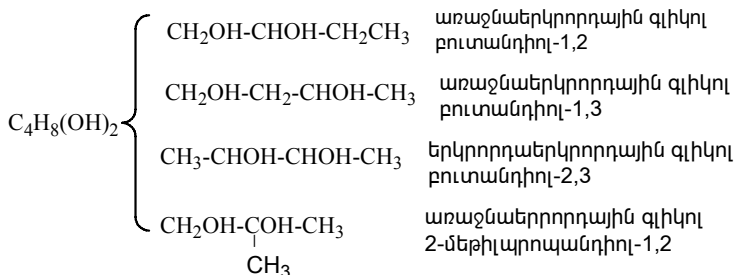
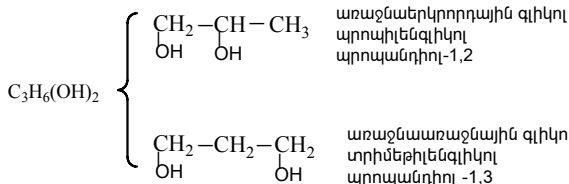


Կախված ածխածնի ատոմի բնույթից, որին միացած են հիդրօքսիլները տարբերում են առաջնաառաջնային, առաջնաերկրորդային, առաջնաերրորդային դիոլներ և այլն:

Դիոլների իզոմերիան պայմանավորված է հիդրօքսիլխմբերի դիրքով և ածխաջրածնային շղթայի կառուցվածքով.



առաջնաառաջնայինի գլիկոլ
էթիլենգլիկոլ
էթանդիոլ

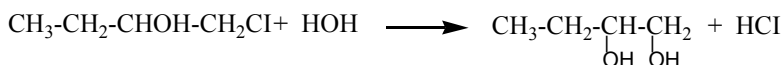
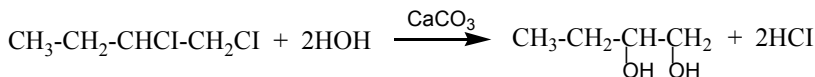


Պատահական անվանակարգով երկատոմանի սպիրտները անվանում են գլիկոլներ, որովհետև դրանցից շատերը քաղցրահամ են, հունարեն գլիկոս՝ քաղցր, ռացիոնալ անվանակարգով՝ ալկիլենգլիկոլներ, իսկ միջազգային անվանակարգով՝ դիոլներ:

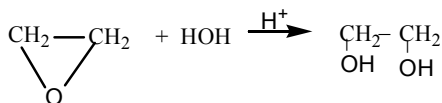
§4.14. Ստացումը

Գլիկոլները ստացվում են միատոմանի սպիրտների ստացմանը համանման կամ այլ ռեակցիաներով:

1. Վիցինալ և մեկուսացված հալոգենածանցյալների կամ հալոգեն-հիդրինների հիդրոլիզով.



2. α-Օքսիդների հիդրատացումով



3. Օլեֆինների օքսիդացումից կալիումի պերմանգանատի ջրային լուծույթով ցածր ջերմաստիճանում կամ ջրածնի պերօքսիդով /Վագների ռեակցիա/.

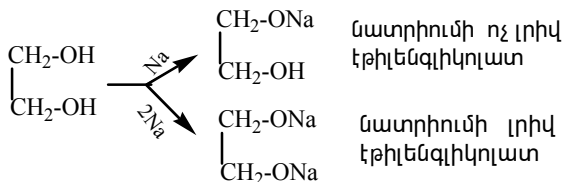


§4.15. Հատկությունները

Գլիկոլների ցածրակարգ ներկայացուցիչները ջրալուծ թանձր հեղուկներ են, մեծ մոլեկուլային զանգված ունեցողները՝ պինդ նյութեր են: Գլիկոլների եռման կետերը ավելի բարձր են միատոմանի սպիրտների եռման կետերից, որը բացատրվում է երկու հիդրօքսիլներով պայմանավորված ջրածնական կապերով, որոնք միաժամանակ նպաստում են գլիկոլների ավելի լավ լուծելիությանը ջրում սպիրտների համեմատ:

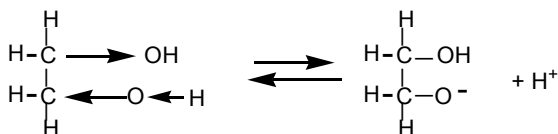
Գլիկոլները մտնում են սպիրտներին բնորոշ ռեակցիաների մեջ, որոնք ընթանում են մեկ կամ երկու հիդրօքսիլների հաշվին.

1. Ալկալիական մետաղների հետ առաջացում են գլիկոլատներ.



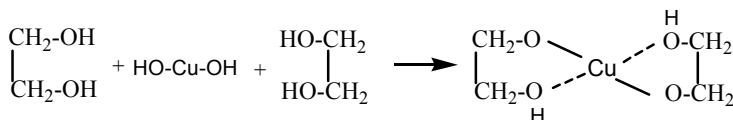
Չեզոք ալկոհոլատի առաջացումը ընթանում է դժվար: Սպիրտների համեմատությամբ α-գլիկոլների հիդրօքսիլի ջրածնի ատոմներից մեկը ավելի շարժուն է, քան միատոմ սպիրտների մոտ, մինչդեռ β- և հատկապես γ-գլիկոլների հիդրօքսիլների ջրածնի շարժունակության տարբերություն չկա: Նշանակում է α-գլիկոլների հիդրօքսիլները փոխադարձաբար ազդում են միմյանց վրա: Դա բացատրվում է սպիր-

տային OH-խմբի էլեկտրոնակցեպտոր հատկությամբ, որը կարելի է արտահայտել հետևյալ ձևով.

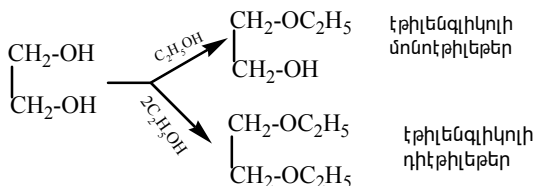


Այդ պատճառով էլ գլիկոլները գլիկոլատ են առաջացնում ոչ միայն մետաղների, այլև, հիմքերի, հատկապես պղնձի հիդրօքսիդի հետ:

Պղնձի սուլֆատի վրա նատրիումի հիդրօքսիդ ազդելիս գոյանում է պղնձի հիդրօքսիդի երկնագույն նստվածք, որը չի լուծվում սպիրտում, բայց լուծվում է գլիկոլի մեջ պղնձի կոմպլեքս գլիկոլատի առաջացման հետևանքով.

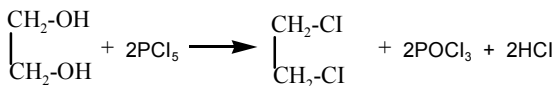
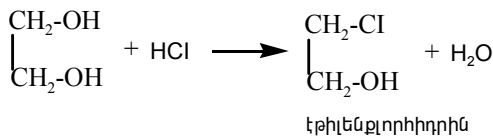


2. Սպիրտների հետ առաջացնում են պարզ եթերներ.

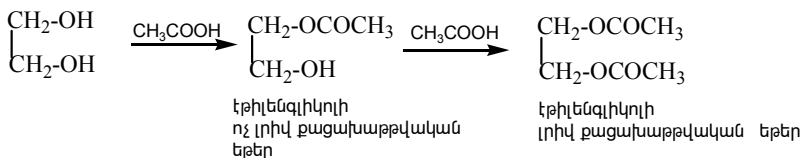
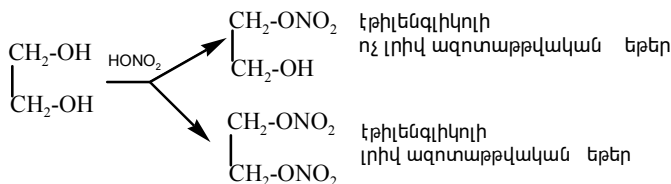


Այս նյութերը լավ լուծիչներ են, մասնավորապես ոչ լրիվ եթերը, որն իր մեջ լուծում է դժվարալուծ ցելյուլոզի ածանցյալները, դրա համար էլ այն անվանում են ցելյուզոլվ: Ցելյուզոլվի լավ լուծիչ լինելը պայմանավորված է նրա մոլեկուլի մեջ OH-հիդրոֆիլ և -OC₂H₅-լիպոֆիլ խմբերի առկայությամբ:

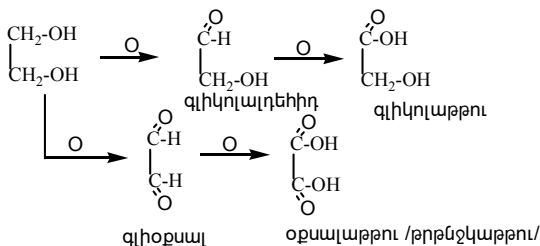
3. Հալոգենաջրածնի հետ առաջացնում են հալոգենհիդրիններ, իսկ ֆոսֆորի պենտահալոգենիդների հետ դիհալոգենածանցյալներ.



4. Թթուների հետ առաջացնում են բարդ եթերներ.

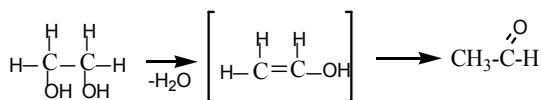


5. Գլիկոլները օքսիդանում են, կախված կառուցվածքից և պայմաններից առաջանում են տարբեր բազմաֆունկցիոնալ միացություններ: Այդ դեպքում, ինչպես և սպիրտների մոտ, օքսիդացման պրոդուկտներից կարելի է դատել գլիկոլի կառուցվածքի մասին.

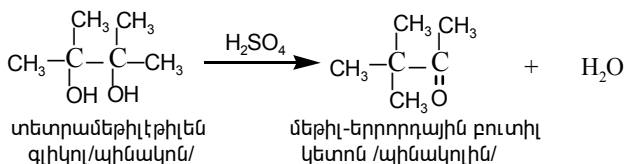


6. Դեհիդրատացնող միջոցների ներգործությամբ գլիկոլները կախված կառուցվածքից առաջացնում են տարբեր արգասիքներ: Դեհիդրատացման ռեակցիաները կարող են ընթանալ երկու ուղղությամբ՝ ներմուկեկուլային և միջմուկեկուլային:

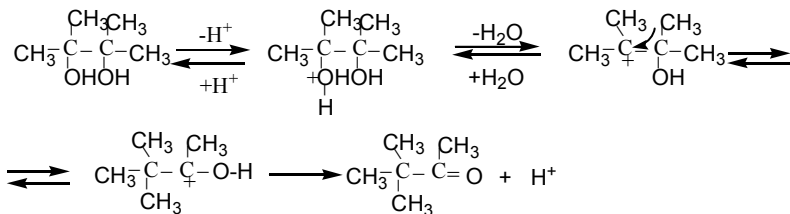
Ներմուկեկուլային դեհիդրատացման ժամանակ ա/ α- գլիկոլներից գոյանում են ալդեհիդներ կամ կետոններ.



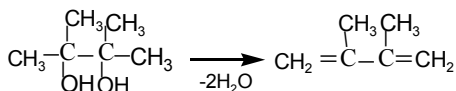
Այս փոխարկումը զրականության մեջ հայտնի է պինակոլինային վերախմբավորում անունով, որովհետև α-երկրորդային գլիկոլներից /պինակոններից/ առաջանում են կետոններ՝ պինակոլիններ (էջ 24).



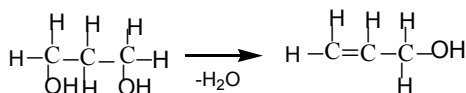
Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերվում է հետևյալ կերպ.



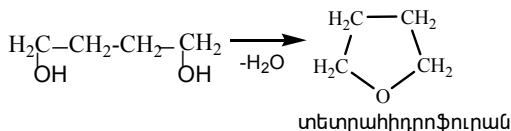
Պինակոնների դեհիդրատացումը ալյումինի օքսիդով կատարելիս առավելապես գոյանում են ալկադիեններ.



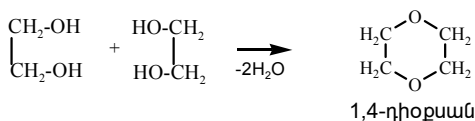
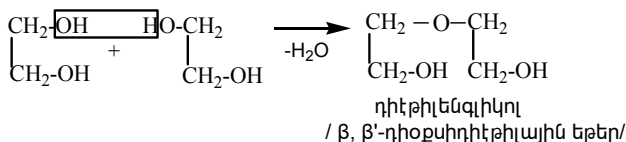
բ/ β -Գլիկոլներից գոյանում են էթիլենային շարքի սպիրտներ.



α / γ -գլիկոլների ներմուկուլային դեհիդրատացումից առաջանում են ներքին եթերներ, որոնք իրենց բնույթով թթվածին պարունակող հետերոցիկլիկ միացություններ են, մասնավորապես ֆուրանի ածանցյալներ.



Միջմուկուլային դեհիդրատացումից առաջանում են օքսիէթերներ կամ օդակավոր պարզ եթերներ.



§4.16. Առանձին ներկայացուցիչները

Էթիլենգլիկոլի ստացման հիմնական ելանյութը էթիլենն է, որից ստանում են էթիլենի օքսիդ կամ էթիլենքլորիդ և վերջիններս հիդրոլիզի ենթարկում:

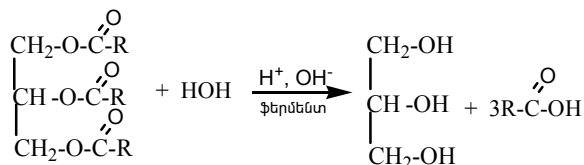
Էթիլենգլիկոլը թանձր քաղցրահամ հեղուկ է, խիստ իջեցնում է ջրի սառեցման ջերմաստիճանը: Այսպես, էթիլենգլիկոլի 60%-ոց ջրային լուծույթը սառում է -49°C, այդ պատճառով այն կարելի է օգտագործել անտիֆրիզ պատրաստելու համար: Էթիլենգլիկոլի հիդրոսկոպիկ հատկությունը օգտագործում են տպագրական ներկերի պատրաստման համար: Էթիլենգլիկոլի ազոտաթթվական եթերը խիստ պայթուցիկ է,

փոխարինում է նիտրոգլիցերինին: Էթիլենգլիկոլն օգտագործում են նաև սինթետիկ մանրաթելերի /լավսան/, կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի արտադրության մեջ և այլն:

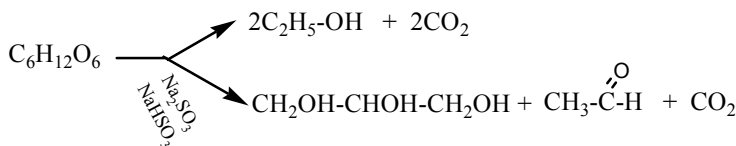
§4.17. Եռատոմանի սպիրտներ, ալկանտրիոլներ

Եռատոմանի սպիրտների առաջին ներկայացուցիչը հանդիսանում է *գլիցերինը* կամ պրոպանտրիոլ-1,2,3-ը՝ $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$:

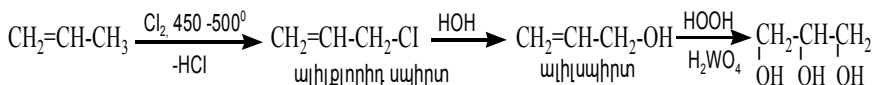
Գլիցերինը բնության մեջ տարածված է ճարպերի ձևով. ճարպերի ճնշող մեծամասնությունը գլիցերինի էսթերներն են ճարպաթթուների հետ, որոնց հիդրոլիզից նախկինում ստանում էին գլիցերին.



Գլիցերին ստանում են նաև գլյուկոզի սպիրտային խմորումից եթե վերջինս տարվում է մատրիումի սուլֆիտի կամ հիդրոսուլֆիտի ներկայությամբ.



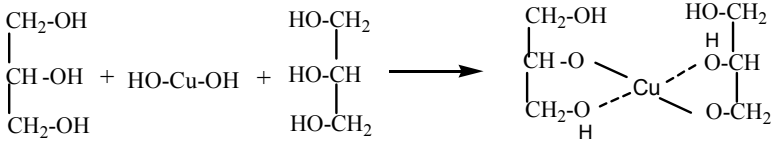
Այս երկու եղանակները առնչվում են սննդային հումքի հետ և ունեն սահմանափակ կիրառություն: Գլիցերինի ստացման ժամանակակից եղանակը հիմնված է կրեկինգ գազերի բաղադրիչներից մեկի՝ պրոպիլենի օգտագործման վրա.



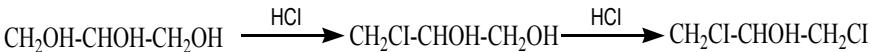
§4.18. Հատկությունները

Գլիցերինը թանձր, քաղցրահամ հեղուկ է, ջրի հետ խառնվում է ամեն հարաբերությամբ: Քիմիական հատկություններով նման բազմատոմանի սպիրտներին:

1. **Գլիցերինի հիդրօքսիլների ջրածինները կարող են տեղակալվել** ոչ միայն ալկալիական մետաղներով այլև երկաթի, պղնձի, բարիումի և այլ մետաղների հիդրօքսիդների փոխազդեցությամբ առաջացնում են գլիցերատներ, որոնք գլիկոլատների պես ունեն կոմպլեքսային բնույթ.



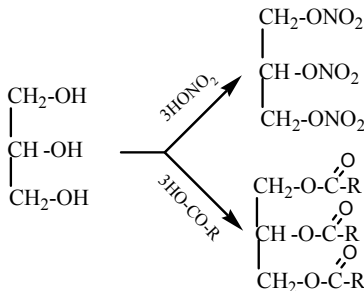
2. Հալոգենաջրածինների հետ (HCl, HBr) առաջացնում է մոնո- և դի-հալոգենհիդրիններ.



3. Ֆոսֆորի հալոգենիդների ազդեցությամբ երեք հիդրօքսիլները տեղակալվում են հալոգենով.



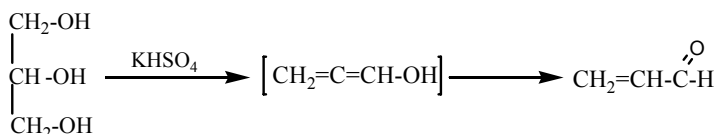
4. Անօրգանական և օրգանական թթուների հետ առաջացնում է ոչ լրիվ և լրիվ էսթերներ.



Գլիցերինի ազոտաթթվական էսթերը, որը հայտնի է «նիտրոգլիցերին» անունով, օգտագործվում է դինամիտի արտադրության մեջ (75% նիտրոգլիցերին + 25% ինֆուզորային հող):

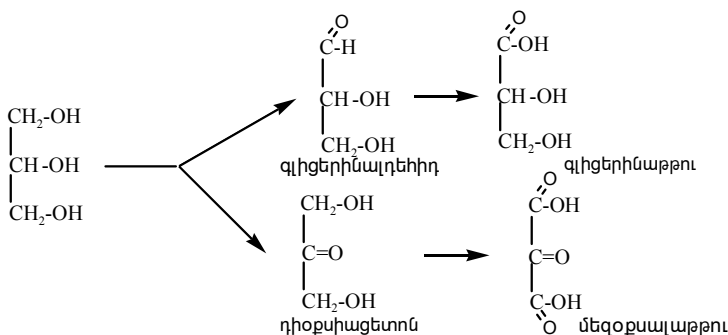
Բուսական և կենդանական օրգանիզմներում իրագործվում է գլիցերինի էսթերացման ռեակցիան ճարպաթթուների հետ, որն ունի կենսաքիմիական նշանակություն, իսկ արտադրության մեջ, լաքերի պատրաստման համար ստանում են գլիցերինի պոլիէսթերները ֆտալաթթվի հետ (գլիֆտալներ):

5. Գլիցերինի դեհիդրատացիայից առաջանում է պարզագույն չհագեցած ալդեհիդ՝ ալկոլեին.



Ալկոլեինն առաջանում է նաև ճարպերի և ճարպ պարունակող նյութերի կծվումից:

6. Գլիցերինն օքսիդանում է որպես առաջնային և երկրորդային սպիրտ, ըստ օքսիդիչի բնույթի և պայմանների առաջանում են տարբեր միացություններ: Օքսիդացման սկզբնական նյութերը գլիցերինալդեհիդն է կամ դիօքսիացետոնը, իսկ վերջնականը մեզօքսալաթթուն կամ գլիցերինաթթուն.

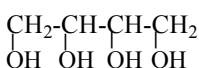


Գլիցերինաթթուն հանդիսանում է զանազան կենսաքիմիական պրոցեսների միջանկյալ պրոդուկտ:

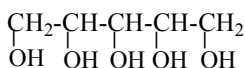
Գլիցերինը մեծ քանակությամբ օգտագործվում է սննդարդյունաբերության (հրուշակագործություն, զովացուցիչ խմիչքներ), տեքստիլ և պոլիգրաֆ արդյունաբերության, ինչպես նաև պլաստմասսաների,

լաքերի, պայթուցիկ նյութերի, կոսմետիկ և դեղամիջոցների արտադրության մեջ և որպես անտիֆրիզ:

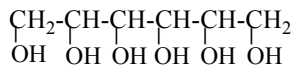
Մեծ թվով հիդրօքսիլներ պարունակող սպիրտները հանդիպում են բնական պրոդուկտների մեջ: Դրանք ունեն ուղիղ ածխաջրածնային շղթա և առաջանում են համապատասխան շաքարներից: Չորս հիդրօքսիլով բազմատոմ սպիրտները կոչվում են *էրիտրիտներ*, հինգով՝ *պենտիտներ*, իսկ վեց հիդրօքսիլ պարունակողները կոչվում են *հեքսիտներ*:



էրիտրիտ



պենտիտ

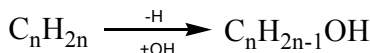


հեքսիտ

§4.19. ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՏՈՄԱՆԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐ

էթիլենային շաքթի սպիրտներ (էնոլներ)

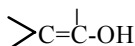
Դրանք էթիլենային ածխաջրածինների հիդրօքսիլավոր ածանցյալներն են.



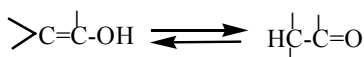
Ըստ կառուցվածքի և հատկությունների լինում են երկու տիպի՝ անկայուն և կայուն էնոլներ:

§4.20. Անկայուն էնոլներ կամ վինիլային շաքթի ալկոհոլներ

Անկայուն էնոլների մոլեկուլում հիդրօքսիլ խումբը միացած է կրկնակապով ածխածնին՝



Այս կառուցվածքով էնոլները անկայուն են, ըստ էլտեկովի կանոնի վերախմբավորվելով վեր են ածվում ալդեհիդների կամ կետոնների.

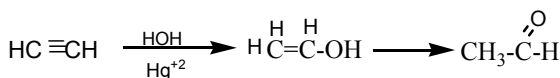


Այս երևույթը կոչվում է կարբոնիլային-էնոլային փոխարկում կամ դինամիկ իզոմերացում /տաուտոմերիա/:

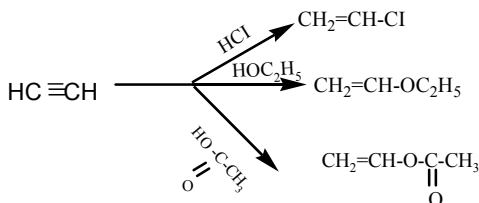
Անկայուն էնոլների պարզագույն ներկայացուցիչը վինիլային սպիրտն է՝



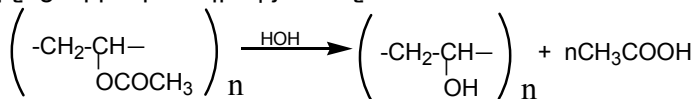
Ազատ վիճակում գոյություն չունի, այն բոլոր դեպքերում, երբ առաջանում է, ռեակցիայի ժամանակ վեր է ածվում քացախալդեհիդի, օրինակ, Կուլչերովի ռեակցիայի պայմաններում.



Չնայած վինիլային սպիրտն անկայուն է, կայուն են դրա ածանցյալները, քանի որ կրկնակապով ածխածնի մոտ շարժուն ջրածնի ատոմ չունեն, օրինակ՝ վինիլքլորիդ՝ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, վինիլէթիլէթեր՝ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, քացախաթթվի վինիլային էսթեր՝ $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$: Այս միացությունները ստացվում են ացետիլենից՝

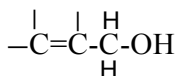


Հայտնի է նաև պոլիվինիլալկոհոլը, որը ստանում են պոլիվինիլացետատի հիդրոլիզից և օգտագործում են սինթետիկ մանրաթելերի և դեղամիջոցների արտադրության մեջ.

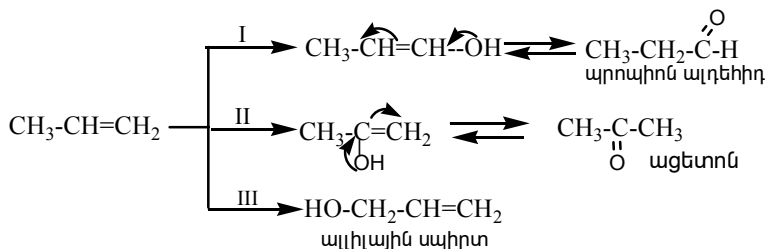


§4.21. Կայուն էնոլներ

Կայուն են այն էնոլները, որոնց մոլեկուլում առկա է չհագեցած համակարգը, բայց հիդրօքսիլը միացած է հագեցած ածխածնի ատոմին.

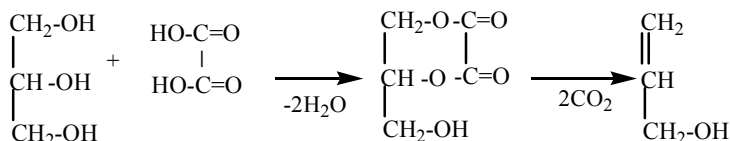


Այդ կարգի սպիրտների ներկայացուցիչը ալիլային սպիրտն է, որը հանդիսանում է պրոպիլենի յուրահատուկ տեղակալման արգասիքը: Պրոպիլենից կարելի է ածանցել հետևյալ սպիրտները.

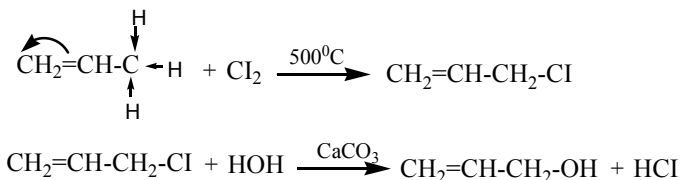


I և II սպիրտներն անկայուն են, ազատ վիճակում հայտնի է միայն ալիլային սպիրտը կամ պրոպեն-1-ոլ-3-ը, որը կարելի է դիտել նաև որպես վինիլկարբինոլ:

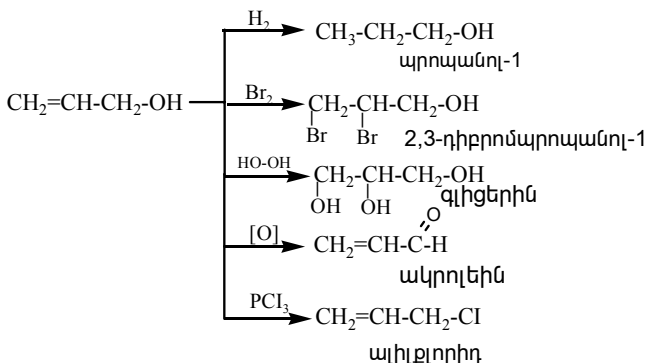
Ալիլային սպիրտի ստացման հնագույն եղանակը հանդիսանում է գլիցերինի և թթնջկաթթվի փոխազդեցությունից ստացված էսթերի դե. կարբոքսիլման ռեակցիան.



Արդյունաբերության մեջ ալիլային սպիրտը ստանում են պրոպիլենից: Պրոպիլենը բարձր ջերմաստիճանում քլորի հետ փոխազդելիս մեթիլմեթի տեղում տալիս է տեղակալման ռեակցիա, առաջացած ալիլքլորիդի հիդրոլիզից գոյանում է ալիլային սպիրտ.



Ալիլային սպիրտը սուր, ծակող հոտով ջրում լուծելի հեղուկ է, տալիս է սպիրտներին և ալկեններին բնորոշ ռեակցիաներ.



Ալիլային սպիրտն օգտագործում են գլիցերին ստանալու համար, խեժերի և հոտավետ նյութերի արտադրության մեջ:

§4.22. Բարձրակարգ ալկենոլներ

Այս շարքի ալկենոլները, որոնք պարունակում են 10 և ավելի ածխածնի ատոմներ, քննարկվում են այլ դասի միացությունների՝ **Տերպենների** դասի մեջ:

Տերպենները (C_5H_8)_{2n} ($n=1-8$) ընդհանուր բանաձևով ածխաջրածիններ են և դրանց ածանցյալները (տերպենոիդներ):

Տերպենները լայնորեն տարածված են բնության մեջ. մտնում են եթերային յուղերի, բեկնախեցի բաղադրության մեջ: Հատկապես այդ նյութերն են ծաղիկների և պտուղներին օժտում հաճելի բուրմունքով:

Շատ դեպքերում եթերային յուղերը պաշտպանում են բույսերը իրենց բակտերիցիդային և ֆունգիցիդային հատկությունների շնորհիվ: Եթերային յուղերը (վարդի, խորդենու, կիտրոնի, նարդոսի, հասմիկի, անիսոնի, անանուխի և այլն) լայնորեն օգտագործվում են դեղագործության, հոտավետ նյութերի և սննդի արդյունաբերության մեջ: Փշատերև ծառերի բների վրա կատարվող ձեղքերից հավաքված բեկնախեցը ջրային գոլորշիներով թորելիս ստանում են *սկիպիդար*, որը տարբեր կառուցվածքի տերպենների խառնուրդ է, իսկ պինդ մնացորդը կոչվում է *կանիֆոլ* և օգտագործվում է լաքաներկերի, օձառի արտադրության մեջ: Կանիֆոլը բարդ կառուցվածքի օրգանական թթւների խառնուրդ է:

Տերպենները բաժանվում են չորս խմբի՝

1. Ալիֆատիկ տերպեններ. դրանց մոլեկուլներն ունեն բաց շղթա, պարունակում են ածխածնի 10 ատոմ և երեք կրկնակի կապ:

2. Մոնոցիկլիկ տերպեններ. դրանց մոլեկուլում առկա է մեկ կարբոցիկլիկ օղակ և երկու կրկնակապ:

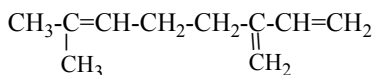
3. Բիցիկլիկ տերպեններ. պարունակում են երկու կարբոցիկլիկ օղակ և մեկ կրկնակի կապ:

4. Տրիցիկլիկ տերպեններ. չեն պարունակում կրկնակապեր, իսկ ածխածնի ատոմները կազմում են երեք օղակ:

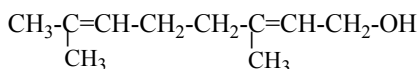
Ամենից շատ տարածված են մոնո- և բիցիկլիկ տերպենները: Բոլոր տերպենների կառուցվածքի հիմքում ընկած է իզոպրենի ածխաջրածնային կմախքը:

Պարզագույն տերպեններ և տերպենոիդներ

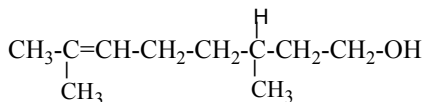
Ալիֆատիկ տերպեններ: Գայլուկի եթերային յուղի մեջ պարունակվում է ալիֆատիկ տերպենների ներկայացուցիչ՝ *միրցենը*.



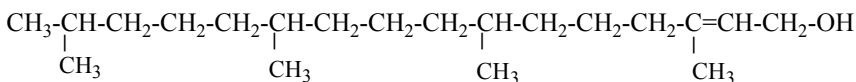
Խորդենու եթերային յուղի մեջ պարունակվում է ալիֆատիկ տերպենոիդ՝ *հերանիոլը*.



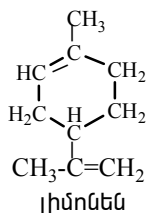
Ցիտրուսների եթերային յուղից անջատված է՝ *ցիտրոնելոլը*.



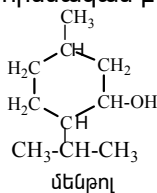
Քլորոֆիլի կազմության մեջ մտնում է *ֆիտոլը*, որը պարունակում է իզոպրենային կմախքի չորս մնացորդ



Մոնոցիկլիկ տերպեններ: Կիտրոնի յուղի և սկիպիդարի մեջ պարունակվում է պարզագույն մոնոցիկլիկ տերպեններից մեկը՝ *լիմոնենը*, որի պիրոլիզից գոյանում են իզոպրենի երկու մոլեկուլներ.

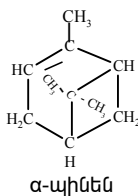


Լինոլենի կմախքով թթվածնավոր ածանցյալներից մեծ նշանակություն ունի *մենթոլը*, որն օժտված է թույլ հականեխիչ հատկությամբ և անանուխի եթերային յուղի հիմնական բաղադրամասն է.

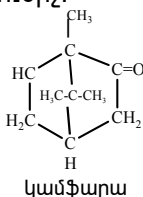


Մենթոլը գործածվում է նաև սննդադրույունաբերության մեջ:

Բիցիկլիկ տերպեններ: փշատերև ծառերից ստացվող սկիպիդարի հիմնական բաղադրամասը կազմում է բիցիկլիկ տերպեն՝ *α-պինենը*.



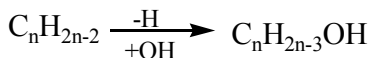
պինենն օգտագործում են *կամֆարայի*, ինսեկտիցիդների սինթեզի համար, ինչպես նաև որպես լուծիչ.



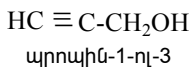
Կամֆարան հնագույն ժամանակներից օգտագործվում է որպես միջոց սրտի աշխատանքը խթանելու համար, ինչպես նաև ցելուլոզի, անծուխ վառողի արտադրության մեջ:

§4.23. ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐ (ԱԼԿԻՆՈԼՆԵՐ)

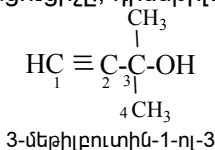
Հանդիսանում են ացետիլենային ածխաջրածինների հիդրօքսիլավոր ածանցյալները.



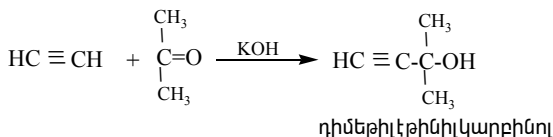
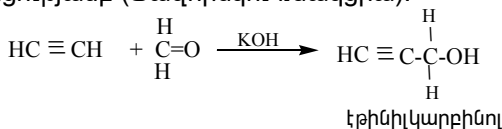
Պարզագույն ներկայացուցիչը *պրոպարգիլսպիրտ*ն է, կամ էթինիլկարբինոլ, օքսիմեթիլացետիլեն.



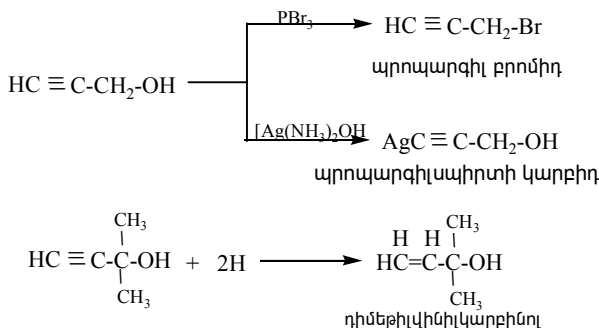
Մյուս կարևոր ներկայացուցիչը, դիմեթիլէթինիլկարբինոլն է՝



Ալկինոլները ստանում են ացետիլենի և ալդեհիդների կամ կետոնների փոխազդեցությամբ (Ֆալկորսկու ռեակցիա).



Ալկինոլները տալիս են սպիրտներին և մեկտեղակալված ացետիլեններին բնորոշ ռեակցիաներ.



§4.24. ԹԻՈՍՊԻՐՏՆԵՐ ԵՎ ԹԻՈՆԹԵՐՆԵՐ

ա) Թիոսպիրտներ

Թիոսպիրտները սպիրտների ծծումբ պարունակող համանմաններն են: Եթե սպիրտները դիտվում են ջրի ածանցյալներ, ապա թիոսպիրտները՝ ծծմբաջրածնի.



CH_3SH - մեթիլմերկապտան, մեթանթիոլ

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ - էթիլմերկապտան, էթանթիոլ

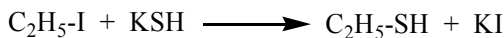
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ - պրոպիլմերկապտան, պրոպանթիոլ

Թիոսպիրտները ռացիոնալ անվանակարգով կոչվում են ալկիլմերկապտաններ, իսկ միջազգային անվանակարգով՝ ալկանթիոլներ:

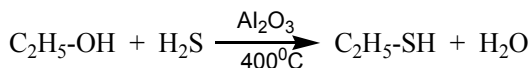
Ստացումը

Թիոսպիրտները կարելի է ստանալ.

1. Ալկիլիալոգենիդների և կալիումի կամ նատրիումի հիդրոսուլֆիդի փոխազդեցությամբ.



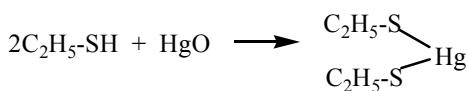
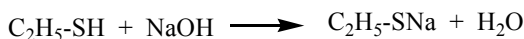
2. Սպիրտների և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.



Հատկությունները

Մերկապտանները սպիրտների համեմատությամբ ունեն ցածր եռման կետ, ըստ երևույթին, դրանց մոլեկուլների քիչ ասոցման պատճառով ջրում վատ են լուծվում: Ունեն չափազանց անդուր հոտ, այս հատկության շնորհիվ դրանց չնչին քանակները /էթիլ-, իզոամիլմերկապտան/ խառնում են բնական գազին վերջինիս հոսքը հայտնաբերելու համար:

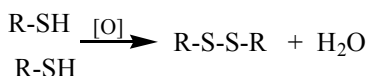
Քիմիական առումով, ի տարբերություն սպիրտների, մերկապտանները ցուցաբերում են թույլ թթվային հատկություն, որի շնորհիվ ռեակցվում են հիմքերի, հիմնային օքսիդների հետ առաջացնելով մերկապտիդներ՝ R-S-Na:



Ծանր մետաղների մերկապտիդները և առաջին հերթին սնդիկի մերկապտիդը, ջրում չլուծվող, մերկապտանները բնութագրող միացություններ են և «մերկուրի»՝ սնդիկ բառից առաջացել են մերկապտիդ և մերկապտան անունները:

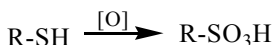
Թիոսպիրտները ընդունակ են օքսիդանալու:

Մեղմ օքսիդիչներով /օդում/ օքսիդացումը իրականացնելիս գոյանում են դիալկիլդիսուլֆիդներ.



Դիալկիլդիսուլֆիդները հանդիպում են բնական պայմաններում, օրինակ սխտորի մեջ:

Ուժեղ օքսիդիչներով (HNO_3) օքսիդացումը տանելիս ստացվում են ալկանսուլֆոթթթուներ.

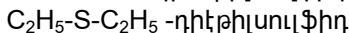
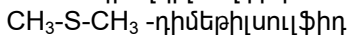
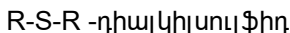


SH-խումբը մտնում է ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութերի կազմության մեջ, որոնք կատարում են կարևոր կենսաբանական դեր, օր. ցիստեին-ցիստին (էջ 417), մեթիլմերկապտանը օգտագործում են *մեթիոնին*

ամինաթթվի՝ $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ սինթեզի համար, որն օգտագործում են անասնաբուծության մեջ:

բ) Թիոէթերներ

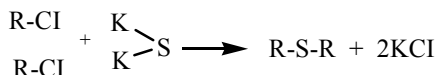
Թիոէթերները դարձյալ դիտվում են ծծմբաջրածնի ածանցյալներ, որի ջրածնի երկու ատոմները տեղակալված են ածխաջրածնային ռադիկալներով.



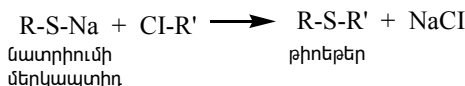
Ստացումը

Դիալկիլսուլֆիդները կարելի է ստանալ.

- Ալկիլհալոգենիդների և կալիումի սուլֆիդի փոխազդեցությամբ.



- Մերկապտիդների և ալկիլհալոգենիդների փոխազդեցությամբ.

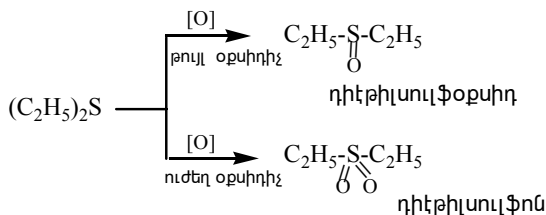


Հատկությունները

Թիոէթերները անգույր հոտով հեղուկներ են:

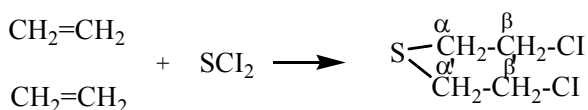
Քիմիապես չեզոք միացություններ են, սակայն ունեն օքսիդանալու հատկություն, որից զուրկ են եթերները:

Կախված օքսիդիչի բնույթից առաջացնում են սուլֆօքսիդներ կամ սուլֆոններ.

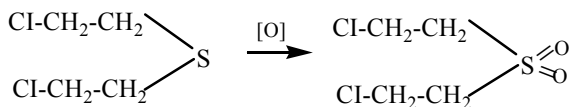


Սուլֆիդների դասին են պատկանում մարտական թունավոր նյութ իպրիտը /β,β'-դիքլորդիէթիլսուլֆիդ/ կամ մանանեխի գազը, որը անգույն հեղուկ է, ազդում է հատկապես մաշկի վրա, սակայն թունավորում է ողջ օրգանիզմը: Ներկայումս օգտագործվում է օրգանական սինթեզում:

Իպրիտը ստանում են հետևյալ ռեակցիայով.



Իպրիտի վնասազերծման համար այն օքսիդացնում են ստանալով պակաս թունավոր համապատասխան սուլֆոն.



§4.25. ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆԸ

Սպիրտների արտադրության բացասական հետևանքների փոքրացումը տեղի է ունենում ավելի անվնաս տեխնոլոգիաների կիրառումով, մասնավորապես օքսիդացման պրոցեսներով, որոնք կտրուկ կերպով պակասեցնում են հոսքաջրերի ծավալը և գազային արտանետումները (հալոգենաջրածիններ): Գազային արտանետումների, հոսքաջրերի վնասազերծման միջոցառումները ընդհանուր են սովորական քիմիական արտադրությունների համար:

Թունավոր մեթիլային սպիրտի արտադրության և կիրառության ծավալների մեծացումը, այդ թվում նաև որպես վառելանյութ կամ հավելանյութ տրանսպորտային միջոցների վառելիքին, հրատապ է դարձնում բնակչության քիմիական գրագիտության խնդիրը:

Քիմիական գիտելիքների նշանակությունը և քիմիայի ուսուցիչների դերը դարոցում օրըստօրե մեծանում է երիտասարդության շրջանում ակտիվիզմի պրոբլեմը կանխելու գործում:

ԳԼՈՒԽ V

ՕՔՍՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ(ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐ)

Օքսոմիացությունների մոլեկուլում առկա է կարբոնիլխումբը՝



Երբ կարբոնիլխումբը մի կապով միանում է ջրածնին, իսկ մյուսով՝ ռադիկալի հետ, առաջանում է ալդեհիդ (բացառություն է մրջնալդեհիդը՝ HCHO)



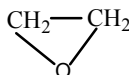
իսկ եթե միանում է երկու ռադիկալների հետ գոյանում է կետոն .



§5.1 ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐ

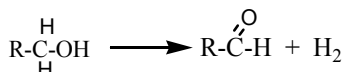
Իզոմերիան և անվանակարգը

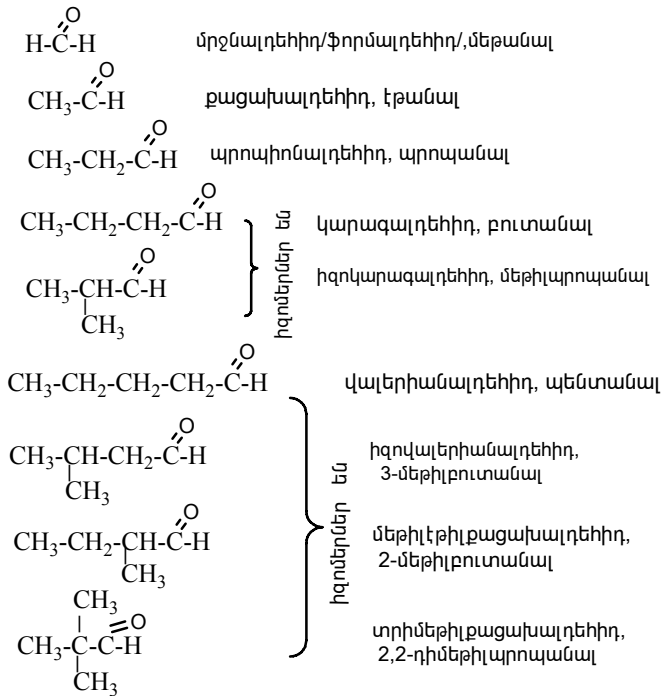
Դրանց իզոմերիան կախված է ածխաջրածնային ռադիկալի կառուցվածքից: Մրջնալդեհիդը իզոմերներ չունի: Քացախալդեհիդը կարբոնիլային իզոմեր չունի, բայց ունի այլ իզոմեր՝ էթիլենօքսիդը .



Ալդեհիդների շարքում բուն իզոմերիան սկսվում է կարազալդեհիդից: Ալդեհիդներն անվանում են թթուների անուններով, որոնք առաջանում են համապատասխան ալդեհիդների օքսիդացումից:

Ալդեհիդ անունն առաջացել է բառերի սկզբնատառերի զուգակցումից, որը նշանակում է ջրածնազրկված ալկոհոլ.





§5.2. ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԿԵՏՈՆՆԵՐ

Իզոմերիան և անվանակարգը

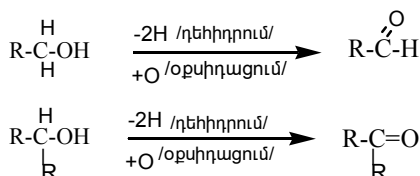
Կետոնների իզոմերիան կախված է ածխաջրածնային շղթայում կարբոնիլխմբի դիրքի և ածխաջրածնային ռադիկալի բնույթից: Կետոններն անվանում են կարբոնիլխմբին միացած ռադիկալներին ավելացնելով «կետոն» բառը, իսկ միջազգային անվանակարգով կարդալու համար սահմանային ածխաջրածնի անվանը ավելացվում է «ոն» վերջավորությունը (համարակալումը այն ծայրից, որին մոտ է կարբոնիլը):

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	ացետոն/պատահական անուն/ դիմեթիլկետոն, պրոպանոն
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	մեթիլէթիլկետոն, բուտանոն
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	մեթիլ-ն-պրոպիլկետոն, պենտանոն-2
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	մեթիլիզոպրոպիլկետոն, 3-մեթիլբուտանոն-2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	դիէթիլկետոն, պենտանոն-3
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	մեթիլէրկորդային բուտիլկետոն, 3-մեթիլպենտանոն-2

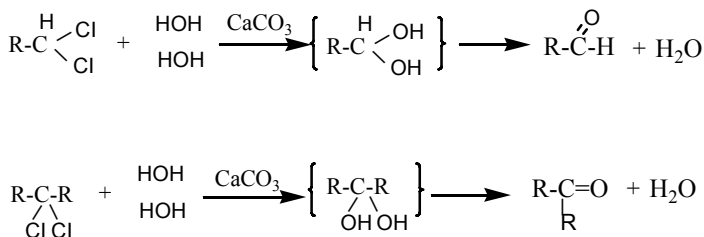
հզումներ են

§5.3. Ստացման ընդհանուր եղանակները

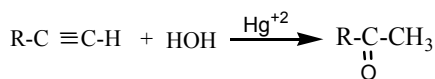
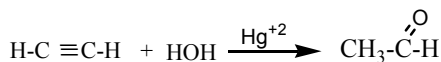
1. Առաջնային սպիրտների օքսիդացումից կամ կատալիտիկ դեհիդրումից ստանում են ալդեհիդներ, իսկ երկրորդային սպիրտներից՝ կետոններ.



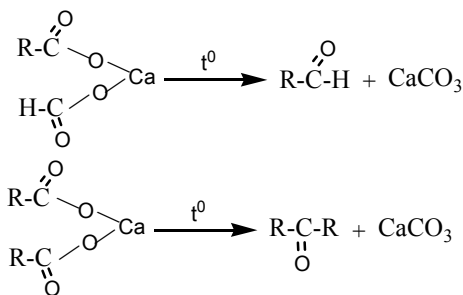
2. Հեմինալ հալոգենածանցյալների հիդրոլիզից, եթե հալոգենները գտնվում են առաջնային ածխածնի ատոմի մոտ, առաջանում են ալդեհիդներ, իսկ մնացած դեպքերում՝ կետոններ.



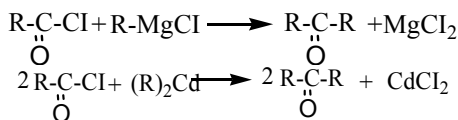
3. Կուլչերովի ռեակցիայի պայմաններում ացետիլենի հիդրատացումից առաջանում է քացախալդեհիդ, իսկ հոմոլոգներից՝ կետոններ.



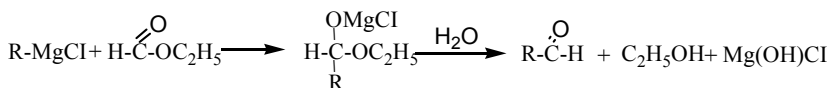
4. Կարբոնական թթուների կալցիումական կամ բարիումական աղերի չոր թորումից առաջանում են կետոններ, եթե թթուները տարբեր են առաջանում են ոչ սիմետրիկ կետոններ, իսկ եթե թթուներից մեկը մրջնաթթուն է ստացվում են ալդեհիդներ.



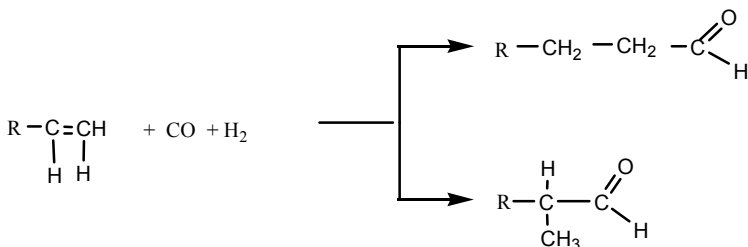
5. Կետոնները լավ ելքով ստացվում են կարբոնաթթուների հալոգենանիդիդների և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությունից, ինչպես նաև բարձր ելքով դիալկիլկադմիումի միջոցով.



Մրջնաթթվի ածանցյալներից առաջանում են ալդեհիդներ.



Տեխնիկայում ալդեհիդներ ստանում են օլեֆինների վրա ածխածնի մոնօքսիդի և ջրածնի խառնուրդով ազդելիս ($\text{Co} + \text{ThO}_2, \text{MgO}$)-ի ներկայությամբ (Օքսոսինթեզ).



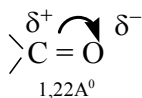
§5.4. Ֆիզիկական հատկությունները

Մրջնալղեհիդր սուր հոտով գազ է, մյուս ցածրակարգ ալդեհիդները և կետոնները ջրում լուծվող հեղուկներ են: Ալդեհիդներն ունեն սուր, ծակող հոտ, որը հաճելի է դառնում մեծ նոսրացումից/ հիշեցնում է պտուղների հոտ/, իսկ կետոններն ունեն դուրեկան հոտ: Ածխածնի ատոմների նույն թվով կետոնները ավելի բարձր եռման կետ ունեն, քան ալդեհիդները: Ալդեհիդները ու կետոնները ավելի ցածր ջերմաստիճանում են եռում, քան համապատասխան սպիրտները, օրինակ պրոպիոն ալդեհիդը եռում է $48,8^{\circ}\text{C}$ -ում, ացետոնը՝ $56,1^{\circ}\text{C}$ -ում, ն-պրոպիլսպիրտը՝ $97,8^{\circ}\text{C}$ -ում: Սրանից երևում է, որ ալդեհիդների և կետոնների մոլեկուլներն, ի տարբերություն սպիրտների, ասոցված չեն: Միաժամանակ ալդեհիդների և կետոնների եռման կետերը ավելի բարձր են, քան նույն մոլեկուլային զանգվածով ածխաջրածիններինը, որը բացատրվում է օքսոմիացությունների մոլեկուլների բևեռացված լինելով:

§5.5. Քիմիական հատկությունները

Ալդեհիդները ու կետոնները արտակարգ ռեակցիոնունակ միացություններ են, ընդ որում ալդեհիդները ավելի ակտիվ են, քան կետոնները: Ռեակցիաների մեծ մասի ընթացքը պայմանավորված է ակտիվ կարբոնիլխմբի առկայությամբ և դրա կառուցվածքի յուրահատկությամբ: Կարբոնիլխմբում ածխածնի և թթվածնի կապն իրականանում է σ - և π - կապերով, այսինքն ածխածինը գտնվում է sp^2 -հիբրիդացված վիճակում, ինչպես $\text{C}=\text{C}$ կապի դեպքում, բայց ի տարբերություն այդ կապի կարբոնիլխմբում թթվածնի մեծ էլեկտրաբացասակա-

նության հետևանքով կապը խիստ բևեռացված է π -կապի տեղաշարժի շնորհիվ դեպի թթվածինը՝

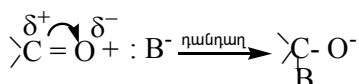


Արդյունքում թթվածնի ատոմի մոտ մեծանում է էլեկտրոնային ամպի խտությունը և այն ձեռք է բերում մասնակի բացասական լիցք, համապատասխանաբար ածխածինը ձեռք է բերում մասնակի դրական լիցք: Դրանով է բացատրվում ալդեհիդների և կետոնների մեծ հակումը նուկլեոֆիլմիացման (A_N) ռեակցիաների նկատմամբ: Ընդ որում կարբոնիլ խմբի ածխածինը ցուցաբերում է էլեկտրոֆիլ, իսկ թթվածինը՝ նուկլեոֆիլ բնույթ:

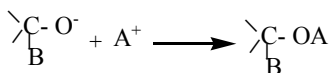
Ալդեհիդների և կետոնների համար բնորոշ են միացման, տեղակալման, կոնդենսման, պոլիմերման, օքսիդացման ռեակցիաները:

1. Միացման ռեակցիաներ

Բևեռացած ռեազենտների հետ փոխազդելիս կարբոնիլխմբի π -կապը տրոհվում է և տեղի է ունենում գրոհող ռեազենտի (A-B) ատոմների կամ ատոմական խմբերի միացում: Կարբոնիլխմբին նուկլեոֆիլմիացումը աստիճանական պրոցես է: Ռեակցիան սկսվում է նուկլեոֆիլ մասնիկի (B^-) դանդաղ գրոհից կարբոնիլ խմբի ածխածնի վրա ($A|:B \rightarrow A^+ + :B^-$)



Այնուհետև առաջացած անիոնին շատ արագ միանում է ռեազենտի հետերոլիտիկ տրոհումից առաջացած էլեկտրադրական կատիոնը՝ A^+



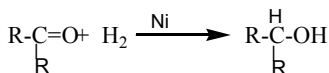
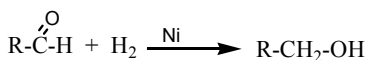
Նուկլեոֆիլմիացման արագությունը մեծանում է կարբոնիլի ածխածնի մասնակի դրական լիցքի մեծացմանը զուգընթաց: Այդ լիցքի մեծացումը կամ փոքրացումը կախված է կարբոնիլխմբին միացած տեղակալիչների բնույթից: Էլեկտրոնոակցեպտոր /էլեկտրոֆիլ/ տեղակալիչները ավելացնում են δ^+ -ը և դրանով նպաստում նուկլեոֆիլ ռեազենտների միացմանը, ընդհակառակը էլեկտրոնոդոնոր /նուկլեոֆիլ/ տեղակալիչները փոքրացնում են δ^+ -ը/ էլեկտրոնային ամպի տեղաշարժի հաշվին դեպի կարբոնիլի ածխածինը/: Օրինակ, քացախալդե-

հիդր, ավելի պասիվ է նուկլեոֆիլմիացման ռեակցիաների մեջ, քան նրա եռքլորտեղակաված ածանցյալ՝ քլորալը.

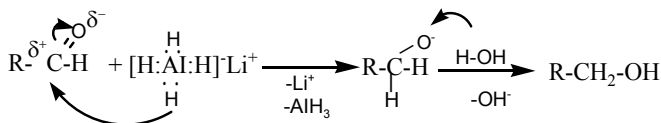


Այսպիսով, ակիլռադիկալները, իրենց էլեկտրոնոդոնոր հատկության շնորհիվ դանդաղեցնում են միացման ռեակցիան, իսկ քլորալի մոտ $-\text{CCl}_3$ խումբը էլեկտրոնոակցեպտոր ազդեցությամբ արագացնում է տվյալ ռեակցիան: Անհրաժեշտ է նշել, որ կետոնների մոլեկուլում երկու ռադիկալների առկայությունը փոքրացնում է մոլեկուլի ակտիվությունը: Այդ է պատճառը, որ ալդեհիդները ավելի ռեակցիոնունակ են, քան կետոնները:

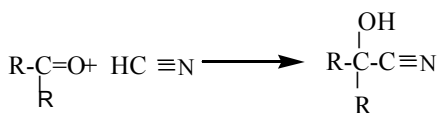
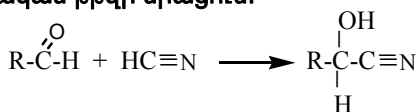
ա. Հիդրում. Ջրածնի հետ միանալիս ալդեհիդները առաջացնում են առաջնային, իսկ կետոնները երկրորդային սպիրտներ.



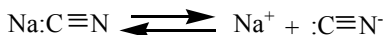
Երբեմն որպես վերականգնիչ օգտագործում են լիթիումալյումինի հիդրիդ՝ LiAlH_4 : Վերականգնման ռեակցիան ընթանում է հիդրիդ իոնի մասնակցությամբ.



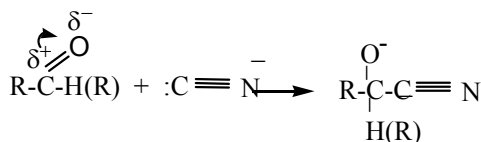
բ. Ցիանջրածնական թթվի միացում.



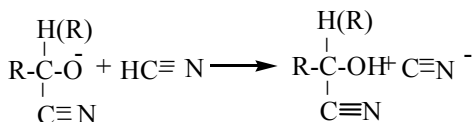
Առաջացած միացությունները կոչվում են ցիանհիդրիդներ կամ α -օքսիհիդրիլներ և ելանյութ են հանդիսանում օքսիթթուների, շաքարների, ամինաթթուների և այլ միացությունների ստացման համար: Ռեակցիան տանում են հիմնային միջավայրում, քանի որ առաջացած նատրիումի ցիանիդը ավելի լավ է դիսոցվում, քան թթուն:



Նուկլեոֆիլ ռեագենտ $\text{C}\equiv\text{N}^-$ -ը գրոհում է կարբոնիլի ածխածինը:

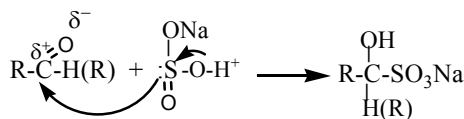


Առաջացած անիոնը նուկլեոֆիլ հարձակումով միանում է ցիանջրածնից պոկած պրոտոնի հետ, արդյունքում առաջացած CN^- անիոնը շարունակում է ռեակցիան:

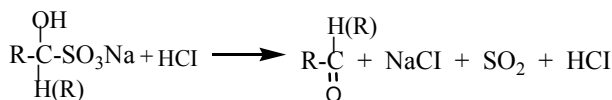


գ. Միացում ծծմբային թթվի աղերի հետ:

Ռեակցիան հեշտ է ընթանում ծծմբային թթվի թթու աղերի հետ, արդյունքում առաջանում են ալդեհիդի կամ կետոնի փսուլֆիտային միացություններ, ընդ որում այս ռեակցիային մասնակցում են այն կետոնները, որոնք կարբոնիլխմբին կից ունեն մեթիլխումբ:



Փսուլֆիտային միացությունները թթվով մշակելիս քանակապես վեր են ածվում ելանյութ ալդեհիդի կամ կետոնի:



Այս ռեակցիան օգտագործում են ալդեհիդները և կետոնները կողմնակի խառնուրդներից մաքրելու, ինչպես նաև սպիրտային խմորման ռեակցիաների ընթացքը փոխելու համար:

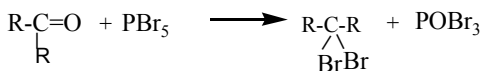
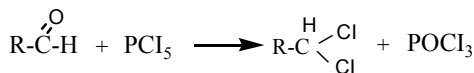
Միացում Գրինյարի ռեակտիվի հետ

Այս ռեակցիան քննարկված է միատոմ սպիրտների ստացման եղանակների մեջ (էջ 124):

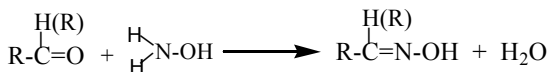
2. Տեղակալման ռեակցիաներ

Տեղակալման ռեակցիաներում ալդեհիդները և կետոնները կարբոնիլի թվածինը փոխանակում են այլ ատոմներով, այսպես՝

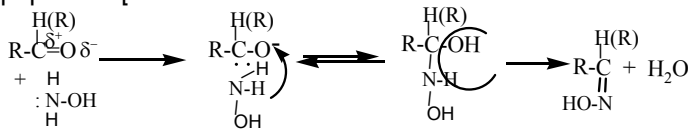
ա. Ֆոսֆորի պենտաքլորիդի կամ բրոմիդի հետ առաջացնում են հեմինալ կառուցվածքի հալոգենածանցյալներ.



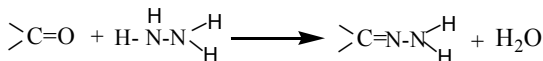
բ. Հիդրօքսիլամինի հետ առաջացնում են օքսիմներ / ալդօքսիմ կամ կետօքսիմ/.



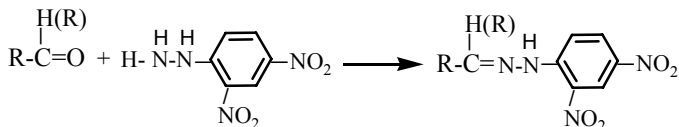
Ըստ էության սա տեղակալման ռեակցիա է, որովհետև կարբոնիլի թվածինը տեղակալված է հիդրօքսիլամինի մնացորդով, բայց ըստ բնույթի ռեակցիան միացման ռեակցիա է, քանի որ հիդրօքսիլամինը որպես նուկլեոֆիլ ռեագենտ հարձակվում է կարբոնիլային խմբի էլեկտրոֆիլմասի վրա առաջացնելով անիոն, որը կայունանում է ջրի տարրերի էլիմինումով.



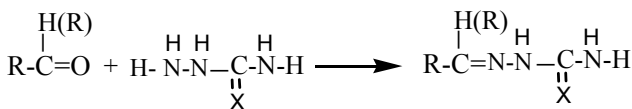
գ. Հիդրազինի հետ առաջացնում են հիդրազոններ կամ /ամինա-իմին/.



Այս ռեակցիան ավելի դյուրին է ընթանում հիդրազինի արոմատիկ ածանցյալների հետ՝ ֆենիլ- և մասնավորապես 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազինի հետ ու արդյունքում գոյանում են դինիտրոֆենիլհիդրազոններ.



դ. Սեմիկարբազիդի և թիոսեմիկարբազիդի հետ առաջացնում են սեմիկարբազոններ և թիոսեմիկարբազոններ.



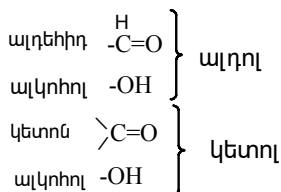
X=O սեմիկարբազոն

X=S թիոսեմիկարբազոն

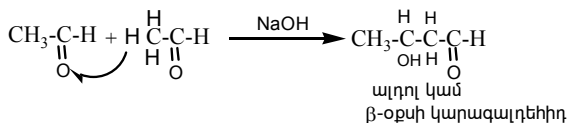
Օքսիմները, հիդրազոնները, սեմի- և թիոսեմիկարբազոնները կտրուկ հալման կետերով բյուրեղային նյութեր են և օգտագործվում են ալդեհիդների և կետոնների բնութագրման համար: Միաժամանակ նշված միացությունների առաջացումը դիտարկվում է որպես ազոտի ներմուծման ռեակցիա օրգանական միացությունների մոլեկուլի մեջ:

3. Կոնդենսման ռեակցիաներ

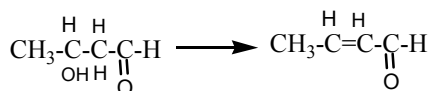
Կարբոնիլի նկատմամբ α-տեղում շարժուն ջրածնի ատոմ ունեցող ալդեհիդներն ու կետոնները հիմնային միջավայրում հակում ունեն մտնելու կոնդենսման ռեակցիաների մեջ, որի արդյունքում երկարում է ածխաջրածնային շղթան: Այդ ռեակցիաներից են ալդոլ- և կետոկոնդենսումները, որոնց ժամանակ առաջանում են ալդոլ և կետոլ: Ալդեհիդային և հիդրօքսիլային ֆունկցիոնալ խումբ պարունակող միացությունները կոչվում են ալդոլ, իսկ կետոնային և հիդրօքսիլային խմբեր պարունակողները՝ կետոլ.



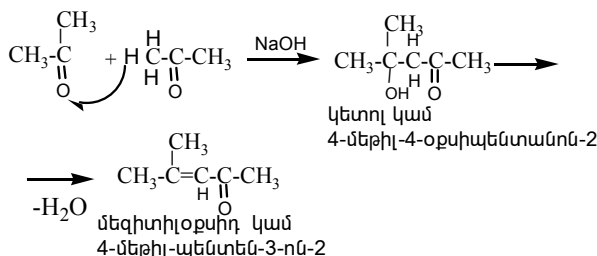
Քննարկենք քացախալիդեհիդի կոնդենսման ռեակցիան.



Տաք պայմաններում հաճախ այս կարգի ալդոլները ենթարկվում են դեհիդրատացման, տվյալ դեպքում առաջանում է կրոտոնալդեհիդ: Դրա համար էլ այս տիպի ռեակցիաները կոչվում են կոնդենսում կրոտոնային ալդեհիդի ձևով.

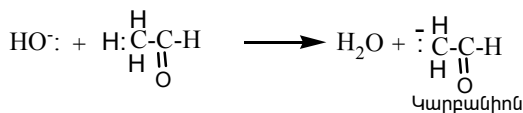


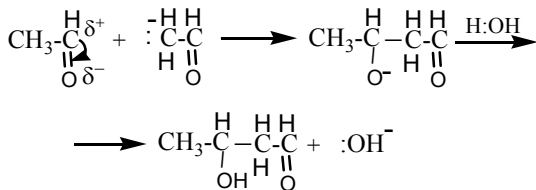
Նույն ձևով է ընթանում ռեակցիան նաև կետոնների հետ.



Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերվում է հետևյալ կերպ.

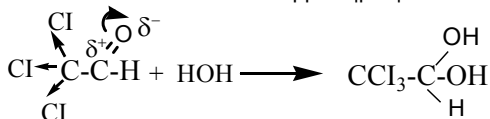
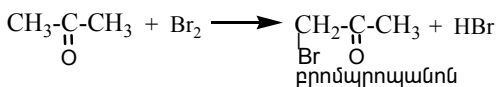
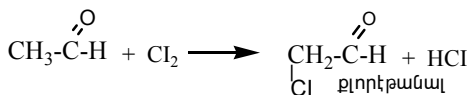
Առաջին փուլում ալդեհիդը կամ կետոնը հիմքի ազդեցության տակ կորցնում է պրոտոն α-ածխածնի մոտից վերածվելով կարբանիոնի: Վերջինս որպես նուկլեոֆիլ ռեագենտ հարձակվում է ալդեհիդի կամ կետոնի երկրորդ մոլեկուլի էլեկտրոֆիլ ածխածնի վրա առաջացնելով նոր անիոն, որը կայունանում է ջրից միացնելով պրոտոն.





4. Ռեակցիաներ ալկիլային ռադիկալի տեղում

Կարբոնիլային խմբի նկատմամբ α -տեղում ջրածնի ատոմները ալդեհիդների կամ կետոնների մոլեկուլում օժտված են մեծ շարժունակությամբ /պրոտոնացված են/ կարբոնիլի ածխածնի ատոմի էլեկտրոնային խտության նվազման հետևանքով և հիմքերի ներկայությամբ հեշտությամբ տեղակալվում են հալոգենի ատոմներով.



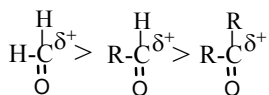
Քլորալիհիդրատի կայունությունը պայմանավորված է կարբոնիլի էլեկտրոնոակցեպտոր հատկության մեծացումով, որին նպաստում է քլորի ատոմների –I էֆեկտը:

§5.6. Ալդեհիդների մասնավոր ռեակցիաները

Կան որոշ ռեակցիաներ, որոնք բնութագրական են միայն ալդեհիդներին, որովհետև կետոնների մոտ չեն ընթանում, կամ ընթանում են շատ դժվար:

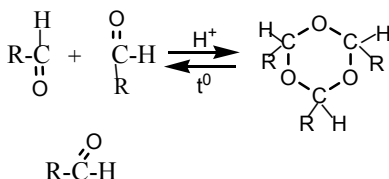
Պատճառն այն է, որ ալդեհիդները ավելի ռեակցիոնունակ են, ավելի էլեկտրոֆիլ են, քան կետոնները, ընդ որում մրջնալդեհիդի կարբոնիլը ավելի էլեկտրոֆիլ է, քանի որ ալկիլային ռադիկալները լինելով էլեկտրոնոդոնոր մեծացնում են կարբոնիլային խմբի ածխածնի մոտ

էլեկտրոնային ամպի խտությունը և կետոնների մոտ այն դառնում է պակաս էլեկտրոֆիլ.



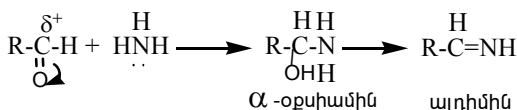
Ալդեհիդների համար բնորոշ են հետևյալ տիպի ռեակցիաները.

ա. Պոլիմերում: Թթուների ներկայությամբ ալդեհիդները տրիմերվում են.

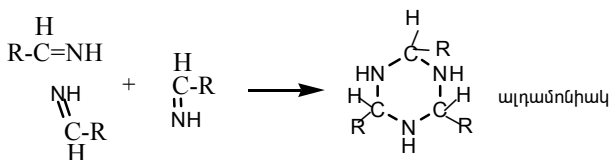


Ստացված պոլիմերները անկայուն են, տաքացնելիս վեր են ածվում ելանյութերի: Պոլիմերման ռեակցիայի դարձելիությունը նպատակահարմար է նրանով, որ շատ ալդեհիդներ պահպանվում են պոլիմերի ձևով, օրինակ, պոլիֆորմալդեհիդը:

բ. Միացում ամոնիակի հետ: Ալդեհիդները միանում են ամոնիակի հետ առաջացնելով α -օքսիամիններ, որոնք լինելով անկայուն են՝ թարկվում են դեհիդրատացման վերածվելով ալդիմինների.

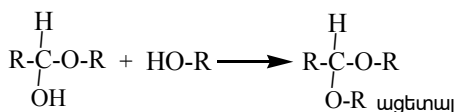
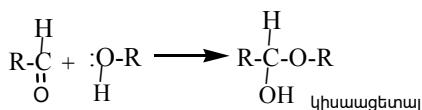


Ալդիմինները նույնպես անկայուն միացություններ են և տրիմերվելով փոխարկվում են ալդեհիդամոնիակների.

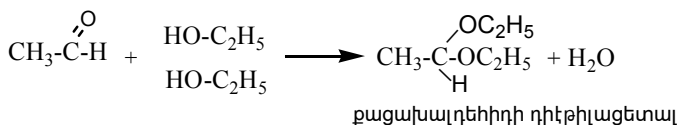
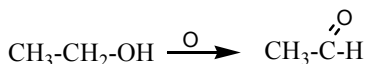


Ալդանոնիակները բյուրեղային նյութեր են, օգտագործվում են ալդեհիդների բնութագրման, հետերոցիկլիկ միացություններ ստանալու համար և որպես կաուչուկի վուկանացման արագացուցիչներ, կամ ելանյութեր դեղամիջոցների, պայթուցիկ նյութերի համար:

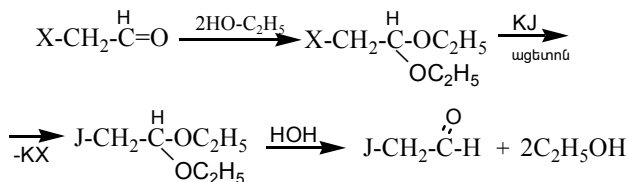
գ. Ռեակցիա սպիրտների հետ: Ի տարբերություն կետոնների ալդեհիդները հանքային թթուների հետքերի ներկայությամբ փոխազդում են սպիրտների հետ, առաջացնելով ացետալներ, որոնք դիտվում են հեմինալ կառուցվածքի գլիկոլների եթերներ: Այս ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով. առաջին փուլում, որպես միջանկյալ միացություն գոյանում են կիսաացետալներ.



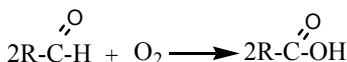
Ացետալները կարևոր դեր են խաղում բարդ օրգանական միացությունների կենսասինթեզի պրոցեսում, մասնակցում են մի շարք սննդանյութերի բուրմունքի ձևավորմանը: Ացետալները և կիսաացետալները առաջանում են նաև գինու խերեսացման ժամանակ, երբ խմորման պրոցեսում գինու սպիրտի որոշ մասը ենթարկվում է ֆերմենտատիվ օքսիդացման, առաջանում է քացախալդեհիդ, որը սպիրտի հետ փոխազդելով վեր է ածվում քացախալդեհիդի դիէթիլացետալի.



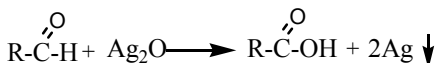
Այս ացետալն առաջանում է նաև կոնյակի հնեցման ժամանակ: Ացետալացման ռեակցիան ունի նաև ալդեհիդային խմբի պաշտպանիչ նշանակություն փոխարկումների ժամանակ, որից հետո ացետալը հեշտությամբ հիդրոլիզում են վերականգնելով ալդեհիդային խումբը.



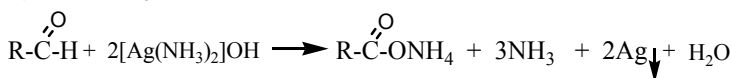
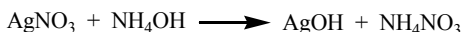
դ. Օքսիդացում. ալդեհիդները , կետոնների համեմատությամբ, հեշտությամբ օքսիդանում են, երբեմն օդի թթվածնով.



Այս ռեակցիան թույլ է տալիս ենթադրելու, որ ալդեհիդներն օժտված են վերականգնիչ հատկությամբ: Ի ապացույց դրա ալդեհիդները որոշ մետաղների վերականգնում են իրենց օքսիդներից: Այսպիսին է ալդեհիդների արծաթահայելու ռեակցիան.

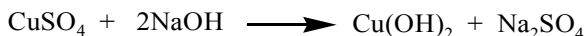


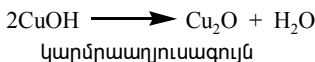
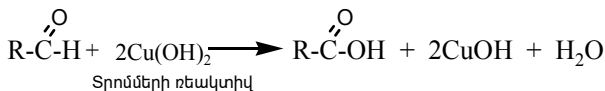
Ըստ էության օգտագործում են ոչ թե արծաթի օքսիդ, այլ արծաթի-հիդրօքսիդի ամոնիակային կոմպլեքս, կամ **Տոլենսի** ռեակտիվ.



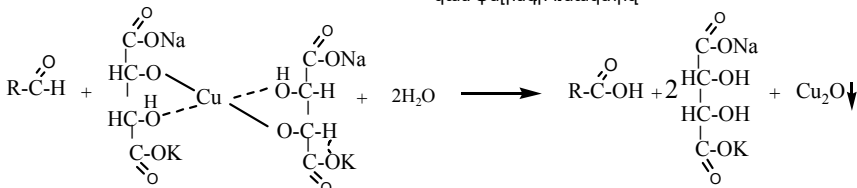
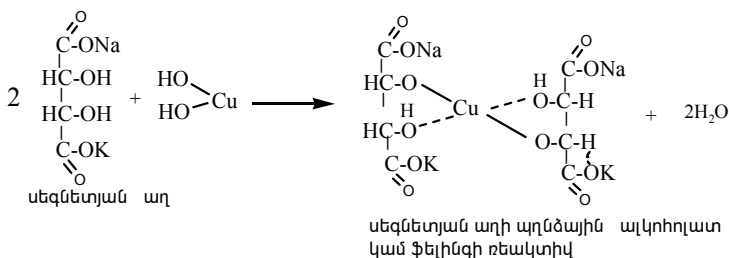
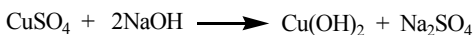
Այս ռեակցիան կոչվում է «արծաթահայելու» ռեակցիա և օգտագործում են ալդեհիդային խմբի հայտնաբերման, հայելիների պատրաստման համար:

Ալդեհիդների ֆունկցիոնալ խումբը հայտնաբերում են նաև **Տրոմմե-րի** ռեակտիվով.



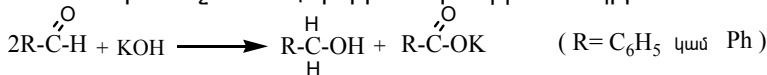


Տրոմների ռեակտիվով ալդեհիդները հայտնաբերում են որակապես, քանակական որոշման համար օգտագործում են **Ֆելինգի** ռեակտիվը, որը ստանում են ֆելինգ -I և ֆելինգ-II լուծույթները որոշումից առաջ խառնելով միմյանց հետ: Ֆելինգ-I-ը պղնձարջասպի ջրային լուծույթն է, իսկ ֆելինգ- II-ը՝ նատրիումի հիդրօքսիդի և սեգնետյան աղի ջրային լուծույթների խառնուրդը:



Ֆելինգի ռեակտիվը ալդեհիդների հետ տաքացնելիս, անջատվում է պղնձի ենթօքսիդի կարմրաաղյուսագույն նստվածքը ալդեհիդային խմբին համապատասխան քանակով, որի պատճառով էլ այս ռեակցիան օգտագործում են ալդեհիդների և որակական և թե քանակական որոշման համար:

Ե. Կանիցարովի ռեակցիա: Սա արոմատիկ ալդեհիդների մոտ զուգահեռ ընթացող օքսիդա-վերականգնման ռեակցիա է, որի հետևանքով միաժամանակ առաջանում է կարբոնական թթու և սպիրտ:

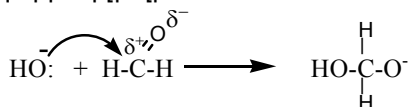


Այս ռեակցիան ունի նաև կենսաքիմիական նշանակություն: Ալիֆատիկ ալդեհիդների շարքում Կանիցարովի ռեակցիան ընթանում է մրջնալդեհիդի և այն ալդեհիդների հետ, որոնք α - ածխածնի մոտ չարժուն ջրածնի ատոմ չունեն:

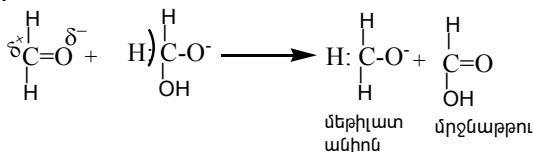
Քննարկենք ռեակցիան մրջնալդեհիդի օրինակով.



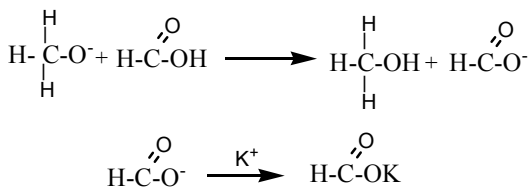
Պրոցեսը բազմափուլ է: Առաջին փուլում նուկլեոֆիլ հիդրօքսիլային խումբը գրոհում է կարբոնիլի վրա.



Առաջանում է անիոն, որը կայունանում է հիդրիդ իոն կորցնելով: Ղա կատարվում է անիոնի և ալդեհիդի երկրորդ մոլեկուլի փոխազդեցության շնորհիվ.

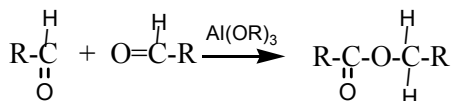


Հաջորդ փուլում մեթիլատ իոնի և մրջնաթթվի միջև տեղի է ունենում փոխանակում, առաջանում է մեթիլալկոհոլ և մրջնաթթվի անիոն.



զ. Տիչչենկոյի բարդ եթերային կոնդենսում

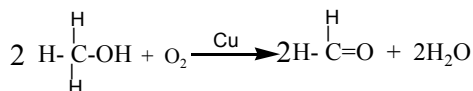
Ալյումինի ալկոհլատների ներկայությամբ ալդեհիդները վեր են ածվում բարդ եթերների.



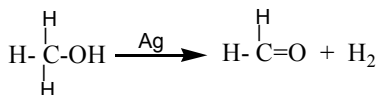
§5.7. Առանձին ներկայացուցիչները

Մրջնալղեհիդ (ֆորմալդեհիդ կամ մեթանալ)՝ $H-CHO$

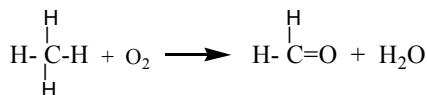
Արտադրության մեջ ստանում են մեթիլսպիրտը օքսիդացնելով օդի թթվածնով: Այդ նպատակի համար սպիրտի գոլորշիների և օդի խառնուրդը բարձր ջերմաստիճանում բաց են թողնում պղնձի վրայով.



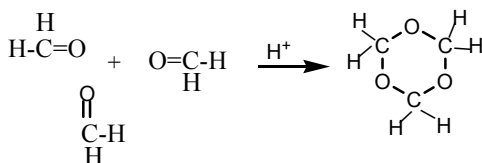
Վերջին տարիներին մեթանոլը ենթարկում են նաև դեհիդրման՝ պենզայի վրա նստեցրած արծաթի օգնությամբ.



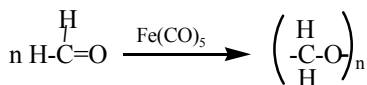
Մրջնալղեհիդ ստանում են նաև մեթանի օքսիդացումից.



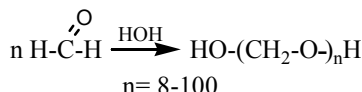
Մրջնալղեհիդը սուր, ծակող հոտով գազ է, վաճառքի է հանվում 40%-ոց ջրային լուծույթի ձևով, որը կոչվում է *ֆորմալին*: Մրջնալղեհիդը մտնում է ալդեհիդների բնութագրական ռեակցիաների մեջ: Այսպես՝ այն մեծ հակում ունի պոլիմերվելու: Թթուների ներկայությամբ տրիմերվում է առաջացնելով տրիօքսիմեթիլեն.



Մրջնալղեհիդը երկաթի պենտակարբոնիլի ներկայությամբ առաջացնում է պոլիօքսիմեթիլեն կամ պոլիֆորմալդեհիդ, որից ստանում են մանրաթել.



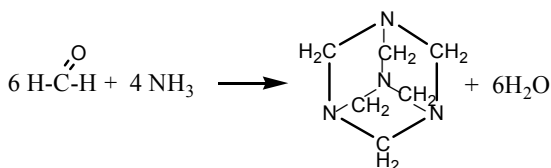
Մրջնալղեհիդի 40%-ոց ջրային լուծույթը՝ ֆորմալինը, թունավոր է, այն օգտագործում են շենքերի, հացահատիկի սերմերի նախաքանքային ախտահանման համար: Ֆորմալինի մեջ պահում են անատոմիական պրեպարատները: Մրջնալղեհիդի ջրային լուծույթը գոլորշիացնելիս կամ երկար պահելիս այն պոլիմերվում է՝ վեր ածվելով գծային պոլիմերի՝ պարաֆորմի:



այդ է պատճառը, որ ֆորմալինը երկար պահելիս կորցնում է իր պահածոյացնող հատկությունը:

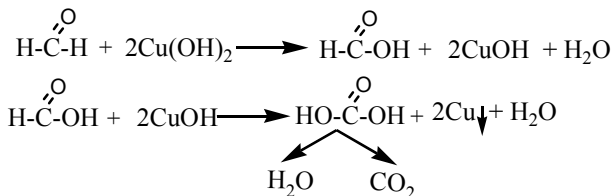
Պարաֆորմը կամ տրիօքսիմենթիլենը տաքացնելիս քայքայվում է վերաածվելով մրջնալղեհիդի, որի պատճառով ծառայում է վերջինիս շտեմարան:

Մրջնալղեհիդը, ջրային լուծույթում ամոնիակի հետ տաքացնելիս առաջացնում է հեքսամենթիլենտետրամին կամ ուրոտրոպին՝ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$



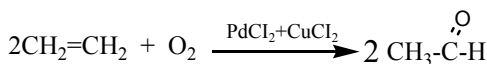
Ուրոտրոպինը օգտագործվում է ֆենոլֆորմալդեհիդային խեժերի, պայթուցիկ նյութերի, դեղամիջոցների արտադրության մեջ:

Ի տարբերություն մնացած ալդեհիդների մրջնալղեհիդն օժտված է ավելի մեծ վերականգնող հատկությամբ: Այն Տրոմների ռեակտիվը վերականգնում է մինչև մետաղական պղինձ:

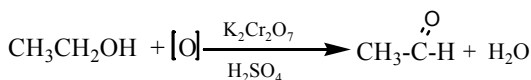


Քացախալդեհիդ (էթանալ)՝ CH₃-CHO

Քացախալդեհիդի ստացման հիմնական արտադրական եղանակները արդեն քննարկված են, դրանք են՝ ացետիլենի հիդրատացումը, էթանոլի դեհիդրումը, էթիլենի օքսիդի իզոմերումը: Վերջին տարիներին քացախալդեհիդ ստանում են էթիլենը օքսիդացնելով օդի թթվածնով պղինձ-պալադիումային կատալիզատորի ներկայությամբ.



Լաբորատորիայում քացախալդեհիդ ստանում են էթանոլը օքսիդացնելով կալիումի բիքրոմատով կամ կալիումի պերմանգանատով.

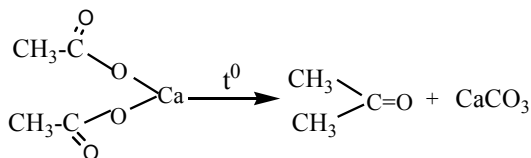


Քացախալդեհիդը սուր, ծակող հոտով հեղուկ է:

Քացախալդեհիդից արդյունաբերության մեջ ստանում են քացախաթթու, քացախաթթվի անհիդրիդ, էթանոլ, ալդոլ, ացետալներ, բուտանոլ, կաթնաթթու և այլն: Մրջնալդեհիդի պես կոնդենսվում է ամինների, ֆենոլի հետ, առաջացնելով սինթետիկ խեժեր, որոնք կիրառվում են պլաստմասսաների արտադրության մեջ:

Ացետոն (դիմեթիլկետոն կամ պրոպանոն)՝ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

Ացետոնն առաջանում է փայտի չոր թորման ժամանակ, որը դժվար է անջատել միաժամանակ գոյացող քացախաթթվից: Դրա համար այս ձևով ստացված քացախաթթուն վեր են ածում կալցիումական աղի և չոր թորման ենթարկելով ստանում ացետոն.



Ացետոն կարելի է ստանալ քացախաթթվի գոլորշիները բաց թողնելով MnO -ի կամ ThO -ի օքսիդների վրայով և իզոպրոպիլային սպիրտն օքսիդացնելով կամ դեհիդրելով:

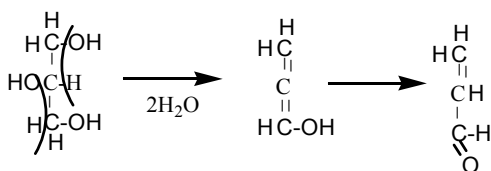
Ացետոնը բնորոշ հոտով հեղուկ է, լավ է լուծվում ջրում: Մեծ քանակներով օգտագործվում է որպես լուծիչ լաքերի ու ներկերի, ացետատային մետաքսի, կինոժապավենների արտադրության մեջ, օրգանական սինթեզում՝ հալոֆորմներ ստանալու համար:

§5.8. ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐ

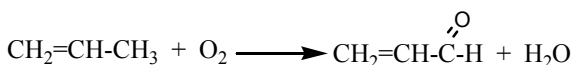
Չհագեցած ալդեհիդներն ու կետոնները իրենց մոլեկուլում միաժամանակ պարունակում են կարբոնիլային խումբ և կրկնակի կապ: Չհագեցած ալդեհիդների կարևոր ներկայացուցիչներից են.

1. Ակրոլեինը կամ ալրիլային ալդեհիդ՝ $CH_2=CH-CHO$

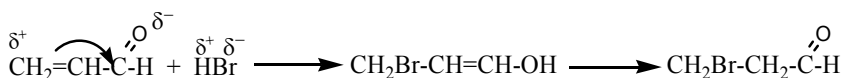
Առաջանում է ճարպերի թորման կամ կծման ժամանակ գլիցերինի դեհիդրատացումից.



Արտադրության մեջ ստանում են պրոպիլենի կատալիտիկ օքսիդացումից.



Ակրոլեինը սուր, ծակող հոտով հեղուկ է: Տալիս է էթիլենային ածխաջրածիններին և ալդեհիդներին բնորոշ ռեակցիաներ, սակայն էթիլենային և կարբոնիլային կրկնակապերի փոխադարձ ազդեցության շնորհիվ միացման ռեակցիաները ածխաջրածնային շղթայում ընթանում են յուրահատուկ ձևով, օրինակ, հալոգենաջրածնի միացումը կատարվում է հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի.

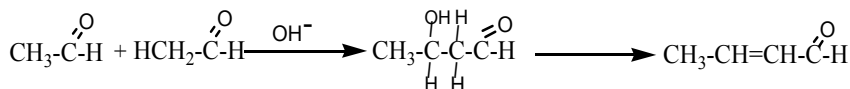


β-բրոմպրոպիոնալդեհիդ

Ակրոլեինն օգտագործվում է օրգանական սինթեզում, մեծ կարծրությամբ պլաստմասաների արտադրության մեջ:

2. *Կրոտոնային ալդեհիդ (բութեն-2-ալ)* $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$

Ստացվում է քացախալդեհիդի կրոտոնային կոնդենսումից.

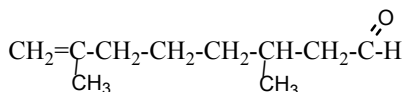


Օգտագործվում է կարազալդեհիդի, բուտանոլի, կարազաթթվի ստացման համար:

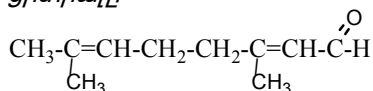
3. *Բարձրակարգ չհագեցած ալդեհիդներ.*

Մի քանի բարձրակարգ չհագեցած ալդեհիդներ մտնում են որոշ բույսերից /խորդենի, էվկալիպտ, կիտրոն/ անջատվող եթերային յուղերի բաղադրության մեջ: Դրանցից են՝

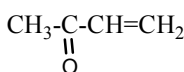
ցիտրոնելալը՝



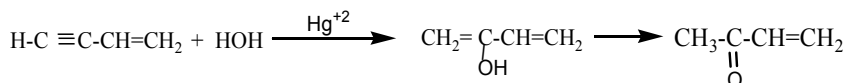
ցիտրալը՝



Չհագեցած կետոնների պարզագույն ներկայացուցիչը *մեթիլվինիլկետոնն* է.

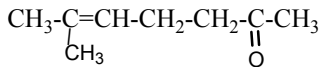


Այն ստացվում է վինիլացետիլենի հիդրատացումից.



Մեթիլվինիլկետոնը հեշտությամբ պոլիմերվում է: Այդ հատկությունն օգտագործում են պլաստմասաներ ստանալու համար:

Եթերային յուղերի բաղադրամասերից է կազմում, ծաղկի դուրեկան հոտով՝ *6-մեթիլհեպտեն-5-ոն-2* կետոնը.



որն օգտագործում են ալիֆատիկ տերպենների և կամֆարայի արտադրության մեջ:

§5.9. ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆԸ

Բնության և մարդու համար ալդեհիդներից և կետոններից առավելագույն վտանգ է ներկայացնում լայնածավալ արտադրություն ունեցող ֆորմալդեհիդը: Դա պայմանավորված է վերջինիս արագ փոխազդեցությամբ տարբեր տիպի (մեթիլենային, ամինային, հիդրօքսիլային, ալդեհիդային) ֆունկցիոնալ խմբերի հետ, որի արդյունքում տեղի է ունենում ֆերմենտների շրջափակում և պասիվացում, սպիտակուցային մոլեկուլների միակարում, օրինակ, կոլագենը և մաշկի կերատինը, ածխաջրերից՝ մասնավորապես, նուկլեինային թթուները: Ի վերջո արագանում է մաշկի դաբաղումը և ծերացումը, առաջանում են ալերգիա և ուռուցքային հիվանդություններ:

Ֆորմալդեհիդը մարդու օրգանիզմ է թափանցում օդից շնչառական ուղիներով կամ մաշկի միջոցով (այդ թվում և կոսմետիկական պատրաստուկներով), սննդի ձևով և այլն:

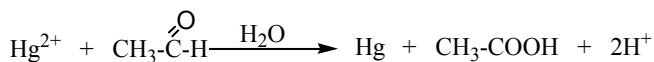
Մանրէասպան հատկությունների շնորհիվ, ֆորմալդեհիդը, դժբախտաբար որոշ անբարեխիղճ արտադրողների կողմից գործածվում է որպես կոնսերվանտ սննդամթերքի և կոսմետիկ միջոցների մեջ, չնայած որ շատ երկրներում դա արգելված է:

Ֆորմալդեհիդի շրջապատող միջավայր ընկնելուց, մարդու և կենդանիների հետ շփվելուց առաջացող վտանգավոր հետևանքներից խուսափելու համար պայքարը պետք է տարվի ոչ միայն արտադրության մեջ, այլև բնակչության հսկողությամբ արտադրանքի որակի վրա, ինչպես նաև նրա էկոլոգիական և իրավաբանական գրագիտության վրա:

Էկոլոգիապես անվտանգ տեխնոլոգիաների ներդրման անհրաժեշտությունը ցույց տալիս քաղաքալդեհիդի արտադրության օրինակի վրա, որի պահանջը օրըստօրե մեծանում է (էջ 77):

Ացետիլենի տրադիցիոն հիդրատացումն, ըստ Կուլչերովի, ունի մի շարք լուրջ թերություններ.

Առաջին՝ կատալիզատորի դեր կատարող սնդիկի աղերից Hg^{2+} -ի վերականգնման ժամանակ առաջացող սնդիկի գոլորշիները որպես կոմուլյատիվ թույն, թունավորման լուրջ վտանգ են ներկայացնում:



Այդպիսի արտադրությունների արդյունքում առաջանում են պրոֆեսիոնալ հիվանդություններ և անժամանակ մահացություն:

Երկրորդ՝ կալցիումի կարբիդից ացետիլենի ստացման ժամանակ առաջացող մեծաքանակ շլակային թափոնները առաջ են բերում դրանց վնասագերծման և իրացման լուրջ խնդիրներ:

Նշված խնդիրներն անհետանում են էթիլենից ացետիլենի ստացման տեխնոլոգիային անցնելիս:

Կոմուլային եղանակով ացետոնի (և ֆենոլի) ստացման ժամանակակից անթափոն արտադրությունը (էջ 355) տնտեսապես ավելի մատչելի է և էկոլոգիապես մաքուր, քան նախկինը՝ պրոպիլենի հիդրատացիայից առաջացող իզոպրոպիլ սպիրտի դեհիդրումը:

ԳԼՈՒԽ VI ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ

Կարբոնական թթուների դասին պատկանում են այն միացությունները, որոնք պարունակում են կարբոքսիլային խումբ՝ -COOH

Այդ խմբերի քանակով տարբերում են միափնման, երկփնման, եռփնման և առնասարակ բազմափնման թթուներ:

Կախված կարբոքսիլային խմբին միացած ռադիկալի բնույթից տարբերում են՝ սահմանային, ոչ սահմանային, արոմատիկ և այլ կարբոնական թթուներ:

§6.1. ՄԻԱՎԻՄՆ ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ /ԱԼԿԱՆԱԹԹՈՒՆԵՐ/

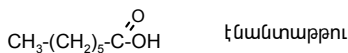
Հանդիսանում են սահմանային ածխաջրածինների մոնոկարբոքսիլավոր ածանցյալները: Ընդհանուր բանաձևն է.

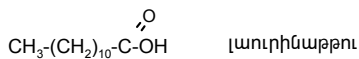


Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը

Ընդհանուր բանաձևից շեղվում է շարքի առաջին անդամը.

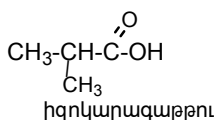
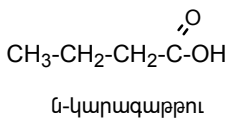
$\text{H}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	մրջնաթթու
$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	քացախաթթու
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	պրոպիոնաթթու
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	կարագաթթու
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	վալերիանաթթու
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	կապրոնաթթու



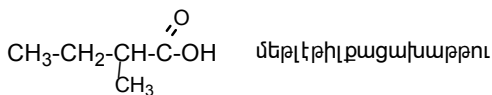


} ճարպաթթուներ

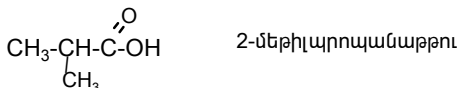
Հոմոլոգիական շարքի առաջին երեք անդամները իզոմերներ չունեն։
Կարագաթթուն ունի երկու իզոմեր.

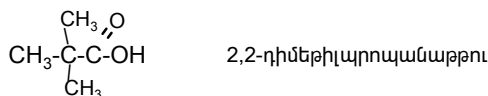
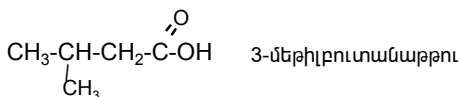


Ռացիոնալ անվանակարգով կարդացվում են ճյուղավորված շղթա
ունեցողները, որոնք դիտվում են քացախաթթվի ածանցյալներ՝



Սիստեմատիկ անվանակարգով կարդալու համար սահմանային
ածխաջրածնի անվանը ավելացվում է թթու բառը, ընդ որում համարա-
կալումը սկսվում է կարբոքսիլային խմբից.





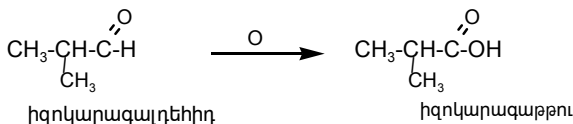
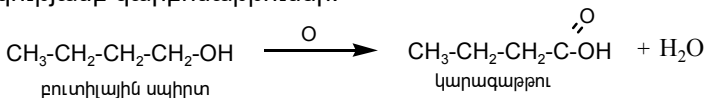
Հատ գործածական են պատահական անունները, որոնք բերված են հոմոլոգիական շարքում:

§6.2. Ստացման եղանակները

Հայտնի են կարբոնաթթուների ստացման մի շարք ընդհանուր եղանակներ:

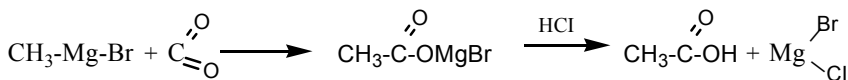
1. Առաջնային ալկոհոլների և ալդեհիդների օքսիդացում

Այս դեպքում առաջանում են ածխածնի ատոմների նույն քանակությամբ կարբոնաթթուներ.

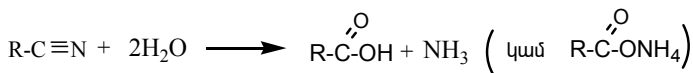
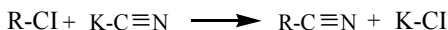


2. Ալկիլհալոգենիդներից՝ երկու եղանակով.

ա) Ալկիլհալոգենիդներից ստանում են Գրինյարի ռեակտիվ, որը միանալով ածխածնի դիօքսիդի հետ առաջացնում է կարբոնաթթվի աղ: Վերջինս հանքային թթվով մշակելիս գոյանում է կարբոնաթթու.



բ) Ալկիլհալոգենիդներից ստանում են ալկիլցիանիդներ կամ նիտրիլներ, որոնց հիդրոլիզից գոյանում են կարբոնաթթուներ.



Բերված ռեակցիաների դեպքում ածխաջրածնային շղթան երկարում է մեկ ածխածնով:

3.Ածխաջրածինների տրիհալոգենածանցյալների հիդրոլիզով, երբ հալոգենի ատոմները գտնվում են միևնույն ածխածնի մոտ:

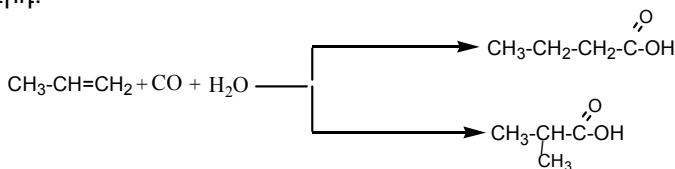
Արտադրության մեջ կարբոնաթթուները ստանում են հետևյալ եղանակով.

1.Ալկանների օքսիդացում օդով կամ թթվածնով

Օքսիդացումը զուգակցվում է ածխաջրածնային շղթայի տրոհումով և առաջանում է տարբեր թվով ածխածնի ատոմներով թթուների խառնուրդ(նայել ալկանների օքսիդացումը):

2.Օքսոսինթեզ

Օլեֆինները փոխազդեցության մեջ են դնում ածխածնի մոնօքսիդի և ջրային գոլորշիների հետ կատալիզատորների ներկայությամբ($Ni(CO)_4$, H_3PO_4 և այլն), ստանում են նորմալ ու իզոկառուցվածքով թթուների խառնուրդ.

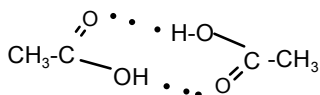


§6.3. Ֆիզիկական հատկությունները

Մինչև երեք ածխածին պարունակող թթուները բնորոշ սուր հոտով, անգույն, դյուրաշարժ հեղուկներ են, ջրի հետ խառնվում են ամեն հարաբերությամբ: 4-9 ածխածին պարունակող թթուները յուղանման, անդուր հոտով հեղուկներ են, որոնց լուծելիությունը ջրում նվազում է մոլեկուլային զանգվածի աճման զուգընթաց: 10 և ավելի ածխածին պարունակող թթուները պինդ են և ջրում անլուծելի: Մրջնաթթվի և քացախաթթվի տեսակարար կշիռը մեծ է մեկից, իսկ մնացածներինը՝ փոքր: Մոլեկուլային զանգվածի մեծացմանը զուգընթաց աճում է եռման ջերմաստիճանը, իսկ նույն ածխածինների թվով

նորմալ կառուցվածքի թթուները ավելի բարձր եռման կետ ունեն, քան իզոկառուցվածքի թթուները:

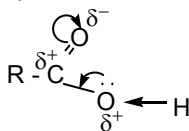
Ածխածինների միևնույն թվով թթուների և սպիրտների եռման կետերի համեմատությունը ցույց է տալիս, որ թթուները եռում են ավելի բարձր ջերմաստիճանում, քան սպիրտները, օրինակ, քացախաթթուն եռում է 118°C -ում, իսկ էթիլային սպիրտը՝ $78,3^{\circ}\text{C}$ -ում: Դա կարելի է բացատրել այն հանգամանքով, որ թթուների մոլեկուլները ավելի ասոցված են: Այդ մասին են վկայում նաև որոշ թթուների մոլեկուլային զանգվածի և գոլորշիների խտության տվյալները, օրինակ, քացախաթթվի մոլեկուլային զանգվածը հեղուկ վիճակում 120 ամ է, իսկ գոլորշի վիճակում՝ 60 ամ: Այդ նշանակում է, որ քացախաթթուն գտնվում է դիմերի ձևով:



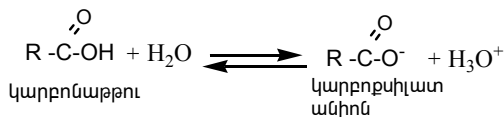
§6.4. Քիմիական հատկությունները

Կարբոնաթթուների քիմիական վարքագիծը առաջին հերթին պայմանավորված է կարբօքսիլային խմբի հատկությամբ, ապա ածխաջրածնային ռադիկալի բնույթով:

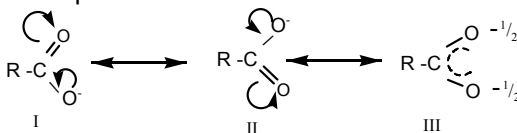
Քննարկենք կարբօքսիլային խմբում էլեկտրոնային խտության բաշխումը չդիսոցված թթվի մոլեկուլներում: π -Կապի էլեկտրոնային ամպի խտությունը $>\text{C}=\text{O}$ խմբում տեղաշարժված է դեպի թթվածնի ատոմը, որի հետևանքով ածխածնի ատոմի մոտ էլեկտրոնային խտությունը փոքրանում է և այն իր կողմն է ձգում հիդրօքսիլային խմբի թթվածնի չօգտագործված էլեկտրոնային զույգը: Արդյունքում $\text{O}-\text{H}$ կապի էլեկտրոնային խտությունը տեղաշարժվում է դեպի թթվածնի ատոմը, ջրածինը դառնում է շարժունակ և պրոտոնի ձևով անջատվելու հատկություն է ձեռք բերում:



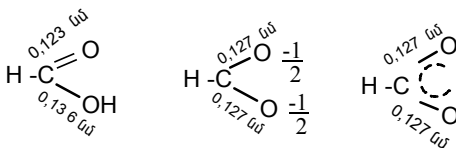
Ջրային լուծույթում կարբոնաթթուն դիսոցվում է առաջացնելով կարբօքսիլատ անիոն և հիդրօքսոնիում իոն:



Կարբոքսիլատ անիոնում բացասական լիցքը տեղայնացված չէ թթվածնի մեկ ատոմի մոտ.



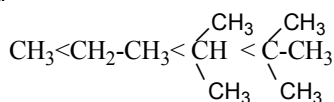
Այսպիսով կարբոքսիլատ անիոնը հանդիսանում է մեզոմեր իոն, որտեղ թթվածնի երկու ատոմները դառնում են համարժեք: Դա հաստատվում է ռենտգենոստրուկտուր անալիզի տվյալներով: Օրինակ, մրջնաթթվի մոլեկուլում ածխածին-թթվածին կապերից մեկն ունի 0,136 նմ երկարություն /միակապ/, իսկ մյուսը՝ 0,123նմ /կրկնակապ/, նատրիումի ֆորմիատում երկու կապերը նույն երկարությունն ունեն /0,127նմ/.



Թթուների դիսոցման աստիճանը, հետևապես և ուժը, կախված է նաև կարբոքսիլային խմբին միացած ռադիկալի մեծությունից և բնույթից: Ռադիկալի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է դիսոցման աստիճանը: Այսպես, քաջախաթթվի $K=1,76 \cdot 10^{-5}$, իսկ վալերիանաթթվի $K=1,50 \cdot 10^{-5}$: Միահիմն հազեցած կարբոնաթթուներից ամենաուժեղը մրջնաթթուն է՝ $K=2,14 \cdot 10^{-4}$: Ընդհանրապես օրգանական թթուները թույլ թթուներ են, ընդ որում +I էֆեկտով ռադիկալները նվազեցնում են թթվային հատկությունը, իսկ -I էֆեկտով՝ ուժեղացնում: Հատկապես ավելի մեծ է α -ածխածնի մոտ գտնվող տեղակալիչների ազդեցությունը.



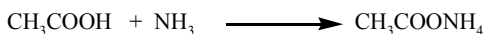
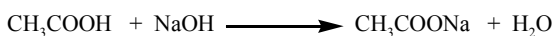
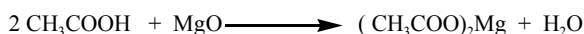
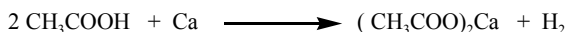
+I էֆեկտով խմբեր են՝



-I էֆեկտով խմբեր են՝ $\text{NR}_2 < \text{OR} < \text{F}$; $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$

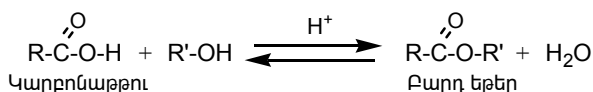
Կարբոնաթթուների համար բնորոշ են հետևյալ ռեակցիաները

1.Աղագոյացում: Կարբոնաթթուները աղ են առաջացնում մետաղների, օքսիդների և հիդրօքսիդների, ամոնիակի հետ.

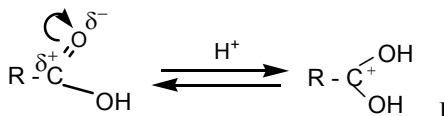


Կարբոնաթթուների աղերը հեշտությամբ հիդրոլիզվում են, առաջին և երկրորդ խմբի մետաղների հետ առաջացրած աղերի լուծույթները ունեն հիմնային ռեակցիա:

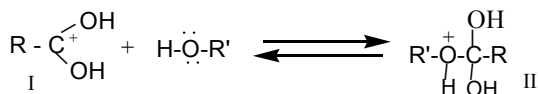
2.Էսթերացում: Կարբոնական թթուները սպիրտների հետ փոխազդելիս, ուժեղ հանքային թթուների ներկայությամբ, առաջացնում են բարդ էսթերներ կամ էսթերներ.



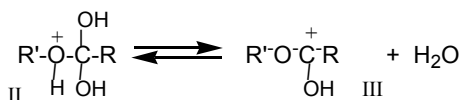
Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերացվում է հետևյալ կերպ. Կարբոնիլային խմբի թթվածինը միանալով պրոտոնի հետ առաջացնում է I կարբեկատիոնը.



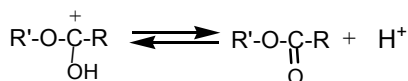
Վերջինս միանում է սպիրտի հետ հիդրօքսիլի թթվածնի չօգտագործված էլեկտրոնային զույգի հաշվին, առաջացնելով II միջանկյալ կոմպլեքսը.



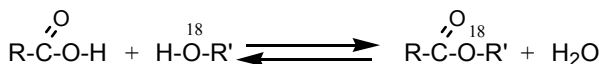
Ստացված կոմպլեքսը դարձելիորեն տրոհվում է անջատելով ջուր և վերածվելով նոր կարբկատիոնի (III)։



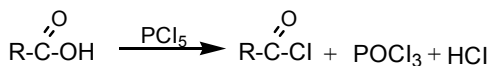
Վերջինս գոյացնում է բարդ եթեր պրոտոնի անջատումով։



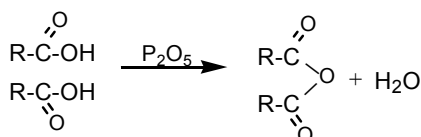
Նշանակիր ատոմների միջոցով ապացուցված է, որ էսթերացման ռեակցիայի ժամանակ ջուրն անջատվում է թթվի հիդրօքսիլի և սպիրտի ջրածնի հաշվին։



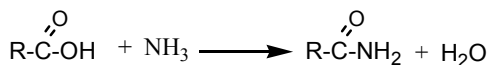
3. Հալոգենանհիդրիդների առաջացում։ Կարբոնաթթուների վրա ֆոսֆորի հալոգենիդներ ազդելիս առաջանում են թթուների հալոգենանհիդրիդներ, այս դեպքում, ինչպես սպիրտների մոտ, հիդրօքսիլը տեղակալվում է հալոգենով։



4. Անհիդրիդների առաջացում։ Ջուր պակուղ նյութերի ներկայությամբ կարբոնաթթուները տաքացնելիս առաջացնում են թթուների անհիդրիդներ։



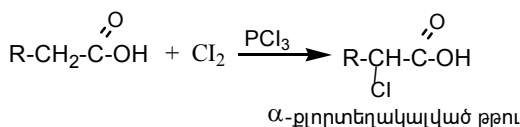
5.Ամիդների առաջացում: Կարբոնաթթուների գոլորշիները ամոնիակի հետ դեհիդրատացնող կատալիզատորների վրայով բաց թողնելիս առաջանում են թթուների ամիդներ.



Ռեակցիաներ ածխաջրածնային ռադիկալում

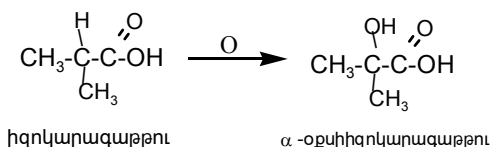
1. Հալոգենացում

Կարբոնաթթուները ենթարկվում են քլորացման և բրոմացման: PCl_3 -ի կամ յոդի աննշան քանակների ներկայությամբ տեղի է ունենում տեղակալում α -ածխածնի մոտ.



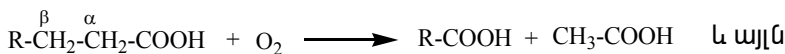
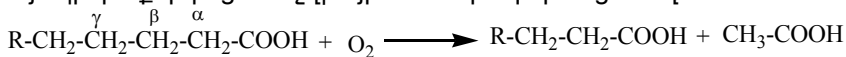
2. Օքսիդացում

Միահիմն կարբոնաթթուները, բացառությամբ մրջնաթթվի, կայուն են օքսիդիչների ներգործության նկատմամբ: Համեմատաբար դյուրին են օքսիդանում α -դիքլում ածխածնի երրորդային ատոմ ունեցող թթուները վերածվելով համապատասխան օքսիթթուների.



Կենդանական և բուսական օրգանիզմներում ընթացող ֆիզիոլոգիական պրոցեսները հասկանալու համար, հետաքրքրություն է ներկայացնում, այսպես կոչված, ճարպաթթուների β -օքսիդացումը, որը մանրամասնորեն ուսումնասիրված է կենդանիների մոտ և բացատրվում է ֆերմենտների ազդեցությամբ: Բարձրակարգ կարբոնաթթուների փոխարկումը ցածրամոլեկուլային կարբոնաթթուների β -օքսիդացման ժամանակ, տեղի է ունենում ածխաջրածնային շղթայի հաջորդական կարճացմամբ ամեն անգամ երկու ածխածնով սկսած կարթօքսիլային խմբից: Արդյունքում գոյանում է քացախաթթու և ճարպաթթու, որի ածխաջրածնային շղթան երկու ածխածնով կարճ է ելանյութից: Օքսիդացումը ընթանում է α - և β -ածխածնի ատոմների

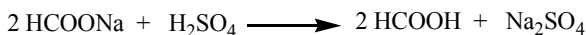
միջև: Առաջացած նոր ճարպաթթուն դարձյալ ենթարկվում է նույնպիսի օքսիդացման շղթայի հետագա կարճացումով.



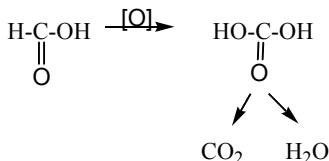
§6.5. Առանձին ներկայացուցիչները

Մրջնաթթուն՝ HCOOH

Մրջնաթթուն բնության մեջ գտնվում է եղինջի հյութի, մրջյունների արտաթորումների, փշատերև ծառերի, պտուղների մեջ: Արտադրության մեջ այն ստանում են ածխածնի մոնօքսիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունից առաջացած նատրիումական աղը (նատրիումի ֆորմիատ) ծծմբական թթվով մշակելիս.

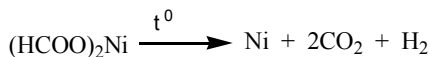


Մրջնաթթուն՝ սուր, ծակող հոտով հեղուկ է, մաշկի վրա թափվելիս այրվածքներ է առաջացնում: Ի տարբերություն մյուս կարբոնաթթուների, միջին ուժեղության թթու է, որը պայմանավորված է կարբօքսիլային խմբին միացած ջրածնի ատոմի փոքր էլեկտրադրական ինդուկցիայով: Մրջնաթթուն մտնում է կարբոնաթթուներին բնորոշ ռեակցիաների մեջ, միաժամանակ օժտված է որոշ յուրահատկություններով, որոնք պայմանավորված են ածխաջրածնային ռադիկալի բացակայությամբ: Մրջնաթթուն հեշտությամբ օքսիդանում է առաջացնելով ածխաթթու գազ և ջուր.

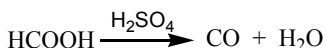


փաստորեն սա թույլ է տալիս այն կիրառել որպես վերականգնիչ:

Սննդարդյունաբերության մեջ մրջնաթթվի այդ հատկությունը օգտագործում են նիկել կատալիզատորի ստացման համար, որը, մասնավորապես կիրառվում է ճարպերի հիդրոգենման ժամանակ.



Մրջնաթթուն խիտ ծծմբաթթվի ներկայությամբ տաքացնելիս քայքայվում է.



Մրջնաթթուն կիրառվում է տեքստիլ արդյունաբերության մեջ կտորների ներկման ժամանակ, կաշվի դաբաղման գործում, սննդի արդյունաբերության մեջ՝ տարողությունների, ինչպես նաև մեղվափեթակների ախտահանման համար, բժշկության մեջ, քիմիական արդյունաբերության մեջ՝ թթնջկաթթվի սինթեզի համար, որպես կոնսերվանտ սիլոսի համար:

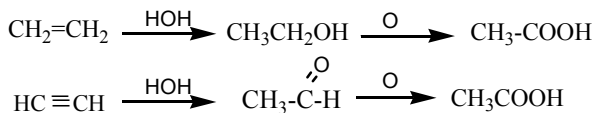
Քացախաթթու՝ CH_3COOH

Քացախաթթուն բնության մեջ տարածված է ինչպես ազատ, այնպես էլ միացությունների, մասնավորապես բարդ եթերների ձևով: Վերջիններից քացախաթթուն անջատում են ծծմբական թթու ազդելով: Քացախաթթու պարունակվում է կենդանական և բուսական օրգանիզմներում, առաջանում է փտման և խմորման պրոցեսների ժամանակ, թթված կաթի, պանրի, կծված կարագի մեջ: Քացախաթթուն օրգանիզմում առաջանում է ճարպերի նյութափոխանակության ժամանակ: Ճարպերից առաջանում են ճարպաթթուներ, որոնք աստիճանաբար վեր են ածվում քացախաթթվի:

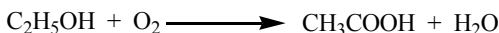


Այս իմաստով էլ քացախաթթուն հանդիսանում է օրգանիզմի հարազատ նյութերից մեկը: Քացախաթթուն ստանում են փայտամշակման արդյունաբերության թափոնների չոր թորումից: Առաջացած խեժի հետ միասին ջրային շերտը պարունակում է մոտ 10% քացախաթթու, որն անջատում են կալցիումի ացետատի ձևով:

Քացախաթթվի ստացման արդյունաբերական եղանակներից է գանազան ածխաջրածինների փոխարկումը.

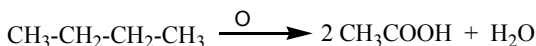


Գինու սպիրտի օքսիդացումը մինչև քացախաթթու՝



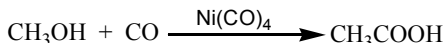
հանդիպում ենք նաև առօրյայում: Գինին երկար ժամանակ օդում պահելիս միկրոօրգանիզմները, որոնք արտադրում են alcohol oxidasa ֆերմենտը, գինու մեջ եղած սպիրտը վեր են ածում քացախի (քացախաթթվի 5-7%-ոց լուծույթ), որը մարդկությանը որպես համեմունք հայտնի է եղել վաղ ժամանակներից: Քացախի թորումից ստանում են քացախաթթվի 70-80%-ոց լուծույթ (քացախի էսենցիա): Մաքուր սպիրտից ֆերմենտներով քացախաթթու չի առաջանա, որովհետև միկրոօրգանիզմները այդ պայմաններում ոչնչանում են:

Քացախաթթուն ստանում են նաև բուտանից կամ այլ ցածրակարգ (հատկապես պենտան) ածխաջրածիններից, որոնք չեն օգտագործվում որպես բենզին:



Այս ռեակցիայի ժամանակ առաջանում է նաև մրջնաթթու և պրոպիոնաթթու: Գոյացած թթուների խառնուրդը կոտորոկային թորումով բաժանում են միմյանցից:

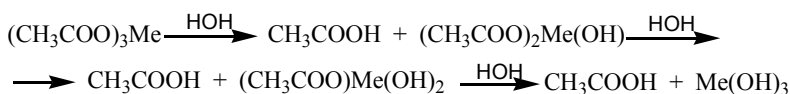
Քացախաթթուն ստանում են նաև օքսոսինթեզով.



Այս ռեակցիայի պայմաններում առաջանում է նաև մրջնաթթվի մեթիլային էսթեր (HCOOCH_3):

Քացախաթթուն բնորոշ սուր ծակող հոտով հեղուկ է, որը եռում է $118,5^\circ\text{C}$ -ում: Ջրի հետ խառնվում է ցանկացած հարաբերությամբ: Անջուր քացախաթթուն $+16,6^\circ\text{C}$ -ում բյուրեղանում է սառույցի տեսքով, որի համար էլ այն անվանում են «սառցային»: Քացախաթթվի մեջ լուծվում են բազմաթիվ օրգանական նյութեր: Սառցային և խիտ քացախաթթուն մաշկի վրա այրվածքներ է առաջացնում: Քիմիական առումով, քացախաթթուն տալիս է կարբոնաթթուներին բնորոշ բոլոր ռեակցիաները: Քացախաթթուն քացախի էսենցիայի ձևով օգտագործ-

վում է մսամթերքների, ձկնամթերքների պահածոյացման, բանջարեղենի և մրգերի մարինադներ պատրաստելու համար: Քիմիական արդյունաբերության մեջ այն ծախսվում է քացախամիկոբիոլոգի, վինիլացետատի, ներկերի, դեղամիջոցների հոտավետ նյութերի, մոնոքլորքացախաթթվի արտադրության մեջ: Վերջինս ահռելի քանակով ծախսվում է պեստիցիդներ ստանալու համար: Քացախաթթվի մի շարք եթերներ օգտագործվում են որպես լուծիչներ, սննդային էսենցիաներ և այլն: Մեծ գործնական նշանակություն ունեն քացախաթթվի մի շարք աղեր՝ ալյումինի, երկաթի, քրոմի, կապարի և այլն: Այդ աղերը մեծ մասամբ ջրում լուծելի են: Դրանց ջրային լուծույթները տաքացնելիս տեղի է ունենում աստիճանական հիդրոլիզ: Օրինակ, եռավալենտ մետաղների աղերը հիդրոլիզվում են հետևյալ ձևով.



Այս ռեակցիան օգտագործում են կտորի կամ թելի վրա տվյալ մետաղի հիդրօքսիդը նստեցնելու համար, որը նպաստում է ներկի ներծծվելուն կտորի վրա:

Քացախաթթվի և արսենային թթվի պղնձային աղերի խառնուրդը՝ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ կոչվում է «փարիզյան կանաչ», շատ թունավոր է, օգտագործվում է որպես պայքարի միջոց գյուղատնտեսական վնասատուների դեմ, ինչպես նաև որպես ներկանյութ: Որպես ինսեկտիցիդ օգտագործվում է նաև պղնձի ացետատը:

Պրոպիոնաթթու՝ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

Պրոպիոնաթթուն հիմնականում ստանում են պենտանի օքսիդացումից: Օգտագործվում է հերբիցիդների, կոնսերվանտների, պոլիմերների արտադրության մեջ:

Ե-Կարագաթթու՝ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Էսթերի ձևով մտնում է կովի կարագի բաղադրության մեջ: Արդյունաբերության մեջ այն ստանում են շաքարների կարագաթթվային խմորմամբ (էջ 305) և ն-բուտիլային սպիրտի օքսիդացումով: Կարագաթթվի մի քանի եթերներ /էթիլային, իզոամիլային և այլն/ օժտված են մրգային հաճելի բուրմուռքով և օգտագործվում են օշարակների, քաղցրավենիքի պատրաստման գործում:

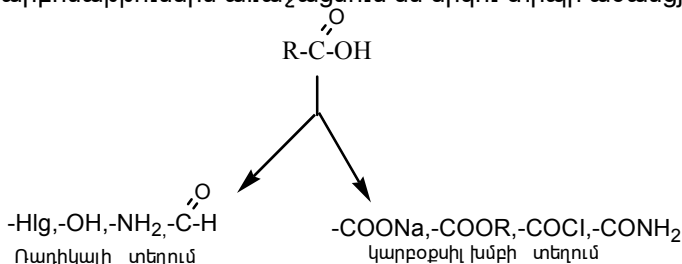
Բարձրակարգ կարբոնական թթուներ՝ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ընդհանուր բանաձևով

Բարձրակարգ միաիմն հագեցած կարբոնական թթուներից կարևորագույն են $n=14$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ կամ $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ՝ պալմիտինաթթու և $n=16$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ կամ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ՝ ստեարինաթթու, որոնք մտնում են ճարպերի, մոմերի և ճարպանման նյութերի բաղադրության մեջ ազատ վիճակում կամ էսթերների ձևով: Այս թթուները առանձնահատուկ են նրանով, որ ունեն զույգ ածխածնի ատոմներով ուղիղ ածխաջրածնային շղթաներ և օրգանիզմում անմնացորդ առաջացնում են միայն քացախաթթու: Ստացվում են պարաֆինների կատալիտիկ օքսիդացումով (էջ 46) և ճարպերի հիդրոլիզով (էջ 210): Նշված թթուները անհոտ, անհամ, մոմանման, ջրում չլուծվող պինդ նյութեր են: Լավ են լուծվում օրգանական լուծիչներում /սալիրտ, եթեր/: Տալիս են թթուներին բնորոշ ռեակցիաները: Ածանցյալներից կարևոր նշանակություն ունեն աղերը, որոնք կոչվում են օձառներ (էջ 211, 213):

Ստեարինաթթվի և պալմիտինաթթվի խառնուրդը կոչվում է ստեարին, օգտագործվում է մոմերի արտադրության և տեխնիկական այլ նպատակների համար:

§ 6.6. ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

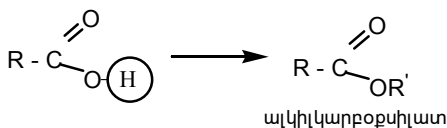
Կարբոնաթթուներն առաջացնում են երկու տիպի ածանցյալներ.



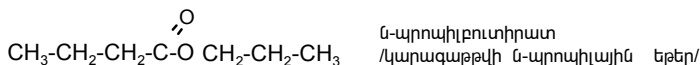
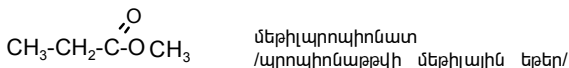
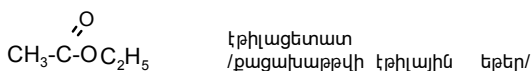
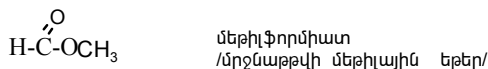
ԲԱՐՂ ԵԹԵՐՆԵՐ (ԷՍԹԵՐՆԵՐ)

§ 6.7. Բնորշումը, բնական աղբյուրները և ստացումը

Բարդ եթերները կարբոնաթթուների այն ածանցյալներն են, որոնց կարբոքսիլային խմբի ջրածնի ատոմը տեղակալված է ռադիկալով.



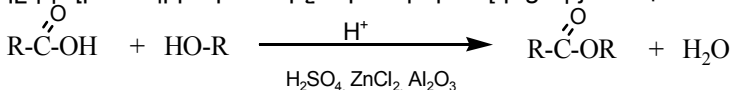
Թթվային մնացորդը կոչվում է կարբօքսիլատ՝ RCOO^- , այսպես, HCOO^- ֆորմիատ, CH_3COO^- ՝ ացետատ, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ՝ պրոպիոնատ, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COO}^-$ բուտիրատ և այլն: Բարդ եթերները կարողւմ են համապատասխան թթվի և սպիրտի մնացորդների անուններից ելնելով, օրինակ.



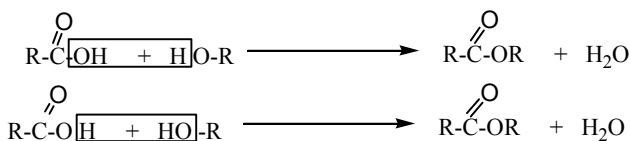
Բարդ եթերները շատ են տարածված բնության մեջ և կարևոր դեր են խաղում կենդանիների և բույսերի կենսագործունեության մեջ: Ծաղիկների և զանազան մրգերի բուրմունքը, դուրեկան համը մեծ մասամբ պայմանավորված է նրանց մեջ եղած ցածրակարգ թթուների և սպիրտների առաջացրած էսթերներով: Բարձրակարգ թթուների էսթերները բարձրակարգ սպիրտների կամ գլիցերինի հետ հայտնի են մոմերի կամ ճարպերի ձևով:

Ստացումը

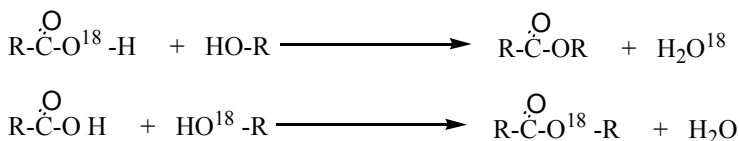
1. Էսթերների ստացման ամենահինավուրց և ամենամատչելի եղանակը թթվի և սպիրտի անմիջական փոխազդեցությունն է.



Այստեղ հնարավոր է ջրի անջատման երկու տարբերակ.

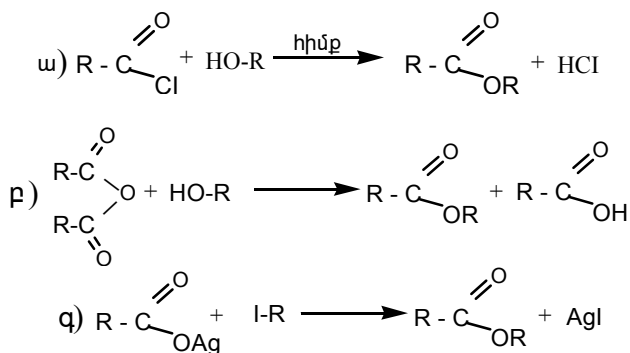


Ապացուցված է, որ ջրի տարրերը անջատվում են թթվի OH-ի և սպիրտի H-ի հաշվին: Ղա հաստատվել է տարբեր մեթոդներով, որոնցից ամենաանառարկելին իզոտոպային մեթոդն է (նշանակիր ատոմներով).

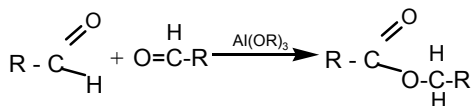


Ռեակցիայի մեխանիզմը պատկերված է էջ 195-ում:

2. Բարդ եթերների ստացման նպատակով կարբոնական թթուներից զատ կիրառվում են նրանց անհիդրիդները, երբեմն էլ աղերը.



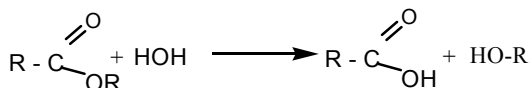
3 Բարդ եթերների ստացման ինքնատիպ եղանակ է հանդիսանում ալդեհիդների բարդ եթերային կոնդենսումը /Տիշչենկոյի ռեակցիա/.



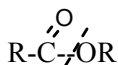
§6.8. Հատկությունները

Կախված մոլեկուլային զանգվածի մեծությունից բարդ եթերները կարող են լինել հեղուկ /ցածրակարգ և միջին հոմոլոգները/ կամ պինդ նյութեր: Ջրում սահմանափակ են լուծվում, լիպոֆիլ են:

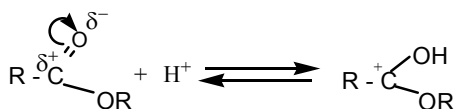
Էսթերների քիմիական հատկությունների առանձնահատկությունները արտահայտվում են նրանց հիդրոլիզով, որն ընթանում է ջրի ներկայությամբ թթվային կամ հիմնային միջավայրում: Հիդրոլիզի սխեման ընդհանուր ձևով պատկերվում է այսպես.



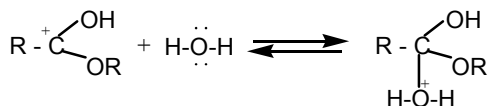
Տարբեր միջավայրերում հիդրոլիզն ընթանում է տարբեր մեխանիզմներով, բայց բոլոր դեպքերում ձեղքումն ընթանում է միևնույն տեղում.



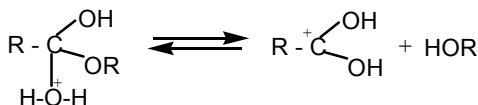
Քննարկենք հիդրոլիզի մեխանիզմը թթվային միջավայրում.
ա/ Էսթերի պրոտոնացում, որն արագացնում է հիդրոլիզը.



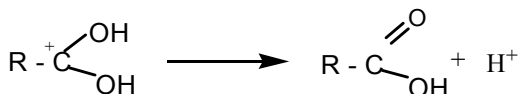
բ/ Առաջացած կարբկատիոնի և ջրի փոխազդեցություն.



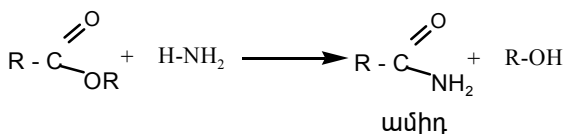
գ/ Օքսոնիումային կոմպլեքսի կայունացում սպիրտի անջատումով.



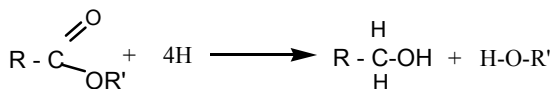
դ/կարբեկատիոնի դեպրոտոնացում և թթվի գոյացում.



Էսթերների հիդրոլիզը կարևոր կենսաքիմիական նշանակություն ունի նյութափոխանակության ժամանակ: Բնական էսթերներից ստանում են թթուներ և սպիրտներ: Էսթերների կարևոր հատկություններից է նաև ամոնոլիզը /հիդրոլիզի մասնավոր դեպք, երբ էսթերի վրա ազդում են ամոնիակ կամ ամին/.



Բարդ էսթերները վերականգնվում են ըստ Բուվո-Բլանի, առաջացնելով միայն սպիրտներ, սա նշանակություն ունի կարբոնաթթվային ռադիկալի համար.



Որպես վերականգնիչներ կիրառվում են նաև հիդրիդները, օրինակ, LiAlH_4 :

§6.9. Առանձին ներկայացուցիչները.

Մրջնաթթվի էսթերներ: Էթիլֆորմիատ՝ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ ունի ռոմի հոտ, օգտագործվում է մրգերի էսենցիաների արտադրության մեջ:

Ամիլֆորմիատ՝ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3 \end{array}$ գտնվում է խնձորի մեջ:

Քացախաթթվի էթերներ: էթիլացետատ $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ Ստանում են քացախալիզինից Տիշենկոյի ռեակցիայով, կամ քացախաթթվի և էթանոլի էթերացման ռեակցիայով: Բնորոշ հոտով հեղուկ է, օգտագործվում է որպես լուծիչ, ելանյութ այլ նյութերի ստացման համար:

Ամիլացետատ $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-O-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ գտնվում է խնձորի և այլ մրգերի մեջ:

Իզոամիլացետատ $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ տանձի հոտով հեղուկ է, օգտագործվում է որպես լուծիչ, ինչպես նաև հրուշակեղենի և հոտավետ նյութերի արտադրության մեջ:

Վինիլացետատ $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-O-CH=CH}_2$ կիրառվում է պլաստմասսաների, արհեստական կաշվի, սոսինձների, լաքերի արտադրության մեջ:

§6.10. ԼԻՊԻԴՆԵՐ

Բարդ եթերների առանձին ներկայացուցիչներ են նաև ճարպերը, որոնք մտնում են լիպիդների կազմության մեջ:

Լիպիդները բազմաթիվ օրգանական միացությունների բարդ խառնուրդներ են, որոնք անջատվում են բուսական, կենդանական և մանրէակենսաբանական հումքից օրգանական լուծիչներով /քլորոֆորմ, բենզոլ, դիէթիլէթեր/, քանի որ ջրում չեն լուծվում: Լիպիդները լայնորեն տարածված են բնության մեջ: Յուրաքանչյուր բջջի անփոխարինելի մասը լինելով, ածխաջրերի և սպիտակուցների հետ առաջացնում են բոլոր կենդանի օրգանիզմների հիմնական զանգվածը:

Լիպիդներն իրականացնում են բջջի կառուցողական, պահեստային և պաշտպանիչ ֆունկցիաները:

Կառուցողական լիպիդները սպիտակուցների և ածխաջրերի հետ մասնակցում են բջիջների մեմբրանների ստեղծմանը և բջիջներում ընթացող տարբեր կենսական պրոցեսներին:

Պահեստային լիպիդները հանդիսանում են օրգանիզմի էներգիայի շտեմարանը: Բույսերի մեջ պահեստային լիպիդները կուտակվում են պտուղների և սերմերի մեջ, իսկ կենդանիների և ձկների մոտ՝ ենթամաշկային ճարպային հյուսվածքներում, լյարդում, ուղեղի հյուսվածք-

ներում և այլն: Պաշտպանիչ լիպիդներով ծածկվում են բույսերի տերևները, սերմերը և պտուղները:

Լիպիդները մարդու սննդի կարևոր բաղադրամասն են և որոշում են նրա սննդային արժեքը: Կարևոր դեր են խաղում սննդի արտադրության տեխնոլոգիայի տարբեր պրոցեսներում: Հացահատիկի և դրա վերամշակման պրոդուկտների որակագրկումը /կծվումը/ պահպանման ժամանակ կապված է լիպիդների ձևափոխության հետ:

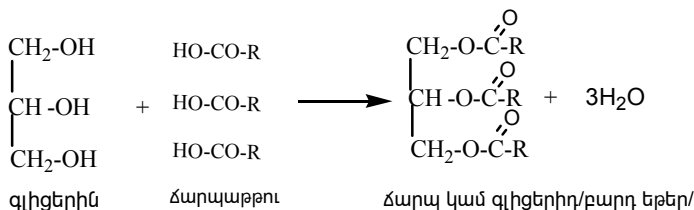
Ըստ քիմիական կառուցվածքի լիպիդները բաժանվում են երկու խմբի՝ պարզ և բարդ:

Պարզ լիպիդներից ծանոթանանք ճարպերի, մոմերի, գլիկոլիպիդների հետ, իսկ բարդ լիպիդներից՝ ֆոսֆոլիպիդների հետ:

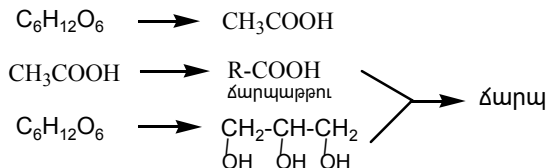
§6.11. Պարզ լիպիդներ

Ճարպեր /գլիցերիդներ/

Ճարպերը բարձրակարգ կարբոնաթթուների /ճարպաթթուների/ գլիցերինային էսթերների խառնուրդ են, որոնք գոյանում են ճարպաթթուների և գլիցերինի փոխազդեցությամբ:



Բնության մեջ ճարպերը առաջանում են վերը նշված ռեակցիայով, իսկ առաջացման հիմնական աղբյուրը շաքարներն են, որոնց ձևափոխությունը պատկերվում է հետևյալ կերպ:



Ճարպերի կառուցվածքը պարզաբանվել է ֆրանսիացի գիտնականներ Շերելի և Բերտուոյի կողմից:

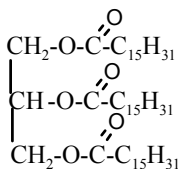
Գլիցերինը ճարպերի հիմնական բաղադրամասն է, իսկ թթուները տարբեր են: Ճարպերից անջատված են մոտ 50 հազեցած և չհազեցած թթուներ:

Պարզված է, որ համարյա բոլոր ճարպաթթուները, որոնք մտնում են ճարպերի կազմության մեջ պարունակում են զույգ թվով ատիսածնի ատոմներ և ուղիղ (չճյուղավորված) ատիսաջրածնային շղթա:

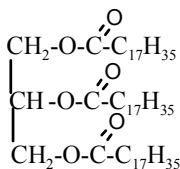
Դրանցից ամենակարևորներն են՝ պալմիտինաթթուն, ստեարինաթթուն, կարագաթթուն (կովի կարագի մեջ), օլեինաթթուն, լինոլաթթուն, լինոլենաթթուն:

Ըստ թթուների տեսակի ճարպերը լինում են երկու տիպի.

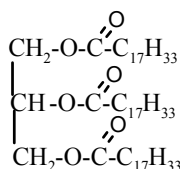
1) *Միաթթվային*՝ պարունակում են միայն մեկ թթվի մնացորդներ.



տրիպալմիտին



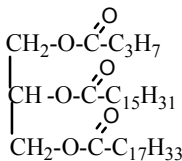
տրիստեարին



տրիօլեին

Նշված երեք գլիցերիդները կազմում են բնական ճարպերի հիմնական բաղադրամասը: Բուսական ճարպերում (ծեթ) գերակշռում է տրիօլեինը, կենդանական ճարպերում՝ տրիստեարինը:

2) *Տարաթթվային*, պարունակում են տարբեր թթուների մնացորդներ: Տիպիկ օրինակ է կովի կարագի մեջ մտնող գլիցերիդը.



բուտիրոպալմիտոլեին

Ստացումը. խոսքը վերաբերվում է ոչ թե կենսասինթեզին, այլ բուսական և կենդանական հումքից անջատմանը, որը կատարվում է երկու եղանակով.

ա) Էքստրակցիոն, անջատվում է լուծիչներով (CHCl_3 , CCl_4 և այլն): Օրինակ, արևածաղկի սերմից կամ ձիթապտղից:

բ) Մեխանիկական, եթե հումքի մեջ ձեթի պարունակությունը շատ է, այն ձգնում են բարձր ճնշման տակ, ապա քամում: Կենդանական հյուսվածքներից ճարպն անջատում են հալելով կամ լուծիչներով: Կաթից սեպարացումով անջատում են սեր, որը մեխանիկական ճանապարհով՝ հարելով, վեր են ածում կարագի:

Ֆիզիկական հատկությունները: Հագեցած թթուների մնացորդներ (պալմիտինաթթվի, ստեարինաթթվի) պարունակող ճարպերը պինդ են, իսկ այն ճարպերը, որոնց մոլեկուլներում գերակշռում են չհագեցած թթուների (օլեինաթթվի, լինոլաթթվի, լինոլենաթթվի) մնացորդները հեղուկ են:

ճարպերը լավ են լուծվում օրգանական լուծիչներում՝ դիէթիլէթեր, քլորոֆորմ, բենզին և այլն: ճարպերը ջրում չեն լուծվում, սակայն կարող են առաջացնել էմուլսիաներ, կարող են կայունանալ մակերեսորեն ակտիվ նյութերի (էմուլգատորներ) ներկայությամբ, ինչպիսիք են սպիտակուցները, օձառները և որոշ սուլֆոթթուներ թույլ հիմնային միջավայրում: ճարպի բնական էմուլսիան կաթն է, որը կայունանում է սպիտակուցներով:

ճարպերի բնութագրման համար կարևոր նշանակություն ունի, այսպես կոչված, թթվային, օձառացման և յոդային «թվերի» որոշումը:

Թթվային թիվը այն ցուցանիշն է, որ բնորոշում է ճարպի մեջ պարունակվող ազատ թթուների քանակը: Այն արտահայտվում է կալիումի հիդրօքսիդի միլիգրամների չափով, որը ծախսվում է 1 գրամ ճարպի մեջ ազատ ճարպաթթուները չեզոքացնելու համար: Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ ճարպեր պարունակող սննդամթերքների պահպանման ժամանակ տեղի է ունենում ճարպերի հիդրոլիզ, ապա թթվային թվի ցուցմունքով կարելի է գաղափար կազմել սննդամթերքի որակի մասին:

Օձառացման թիվը հավասար է կալիումի հիդրօքսիդի միլիգրամների թվին, որն անհրաժեշտ է 1 գ ճարպի գլիցերիդների ձեղքման և ազատ թթուների չեզոքացման համար:

Օձառացման թվով կարելի է գաղափար կազմել ճարպի մեջ մտնող կարբոնաթթուների միջին մոլեկուլային զանգվածի մեծության մասին. որքան փոքր է օձառացման թիվը, այնքան մեծ է ճարպի մեջ մտնող թթուների մոլեկուլային զանգվածը:

Յոդային թիվը ճարպի չհագեցվածության ցուցանիշն է: Զիագեցած թթուները չհագեցած կապերի տեղում միացնում են հալոգեն:

Յոդային թիվը ցույց է տալիս 100գ ճարպին միացած յոդի գրամների թիվը:

Որքան բարձր է յոդային թիվը, այնքան տվյալ ճարպը չհագեցած է, այսինքն այնքան շատ կրկնակապեր են պարունակում նրա ճարպաթթուները:

Քիմիական հատկությունները

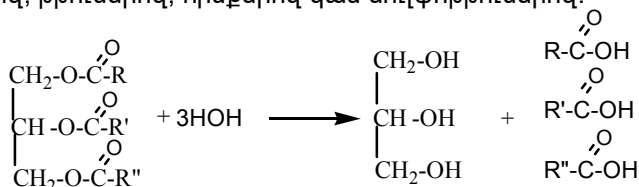
Քիմիական առումով ճարպերը տալիս են երկու տիպի ռեակցիաներ.

ա) ընդհանուր

բ) մասնավոր

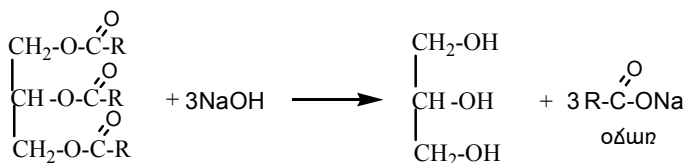
ա) ընդհանուր ռեակցիաներ

1. Հիդրոլիզ: ճարպերի հիդրոլիզը կարելի է իրականացնել լիպազա ֆերմենտով, թթուներով, հիմքերով կամ սուլֆոթթուներով.



Հիդրոլիզն ընթանում է աստիճանաբար, սկզբում առաջանում է դիգլիցերիդ, հետո մոնոգլիցերիդ, ապա ճարպաթթու և գլիցերին: Ստացված թթուների խառնուրդը քանում են, այս ընթացքում հեղուկ չհագեցած թթուները և գլիցերինը հեռացվում են, իսկ մնացածը հագեցած թթուների, հիմնականում ստեարինաթթվի և պալմիտինաթթվի պինդ խառնուրդն է, որը կոչվում է ստեարին: Լիպազա ֆերմենտով հիդրոլիզը կատարվում է մարդու օրգանիզմում, իսկ տեխնիկական նպատակների համար օգտագործվող այս ֆերմենտը անջատում են գերչակի սերմերից:

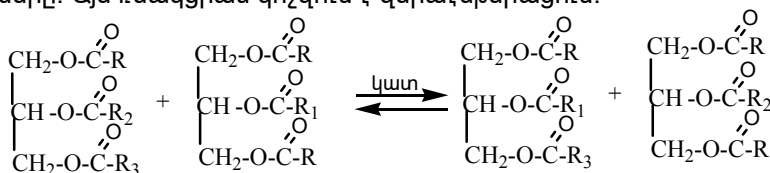
Ճարպերի հիմնային հիդրոլիզը կատարում են ալկալիներով (NaOH, KOH): Արդյունքում ստացվում է գլիցերին և ճարպաթթուների աղերի խառնուրդ, որը իրենից ներկայացնում է օճառ.



Այս ռեակցիայից ելնելով բոլոր բարդ եթերների հիմնային հիդրոլիզը անվանում են օճառացում:

Ճարպերի, հացահատիկի լիպիդների, ալյուրի և ճարպ պարունակող այլ մթերքների հիդրոլիտիկ ճեղքումը հանդիսանում է դրանց որակի անկման պատճառը, որով սննդի համար դառնում են ոչ պիտանի: Այդ պրոցեսն արագանում է, երբ անհրաժեշտ խոնավությունը և ջերմաստիճանը չի պահպանվում:

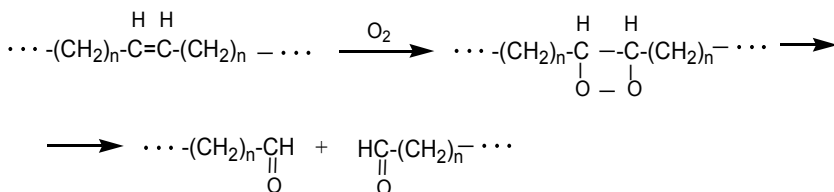
2. Վերաէսթերացում: Ճարպերը կատալիզատորների (նատրիումի մեթիլատ և էթիլատ, նատրիում, կալիում, նատրիումի հիդրօքսիդ) ներկայությամբ միմյանց հետ փոխազդելով կարող են փոխանակել իրենց թթուները: Այս ռեակցիան կոչվում է վերաէսթերացում.



Վերաէսթերացումը հանգեցնում է պինդ և հեղուկ ճարպերի հատկությունների փոփոխությանը, որի համար էլ այն օգտագործվում է սննդարդյունաբերության մեջ ցանկալի որակով սննդամթերք ստանալու համար:

3. Օքսիդացում: Տարբերում են թերի և լրիվ օքսիդացում:

Թերի օքսիդացման ժամանակ ճարպը շփվելով օդի թթվածնի հետ, լույսի և խոնավության ներկայությամբ ձեռք է բերում տիպիկ հոտ և համ: Այս պրոցեսը պայմանավորված է ճարպի օքսիդացումով ու հիդրոլիզով և կոչվում է ճարպի կծկում: Ճարպի կազմության մեջ մտնող թթուները, օքսիդանում են կրկնակապի տեղում, ըստ երևույթին, առաջացնում են պերօքսիդային միացություններ, որոնց հետագա տրոհումից գոյանում են անդուր հոտով, կարագաթթվի տիպի կարճ շղթաներով ալդեհիդներ և կետոններ:



Կարագի և հալած յուղի գլիցերիդները հիդրոլիզի հետևանքով առաջացնում են կարագաթթու: Ճարպերի կծկելուն նպաստում են նաև զանազան միկրոօրգանիզմներ, որոնք իրենց կենսագործունեության ըն-

թացքում ճարպաթթուները վերածում են տարբեր միացությունների, օրինակ, կետոնների: Օքսիդացումից առաջացած նյութերը ճարպը սննդի համար դարձնում են ոչ պիտանի:

Ճարպի կծվումը կանխելու համար, դրան ավելացնում են հատուկ նյութեր (պոլիֆենոլներ, քինոններ 372թ էջ), որոնք կոչվում են անտի-օքսիդանտներ:

Ճարպի լրիվ օքսիդացման ժամանակ անջատվում է ածխաթթու գազ, ջուր և ջերմություն.

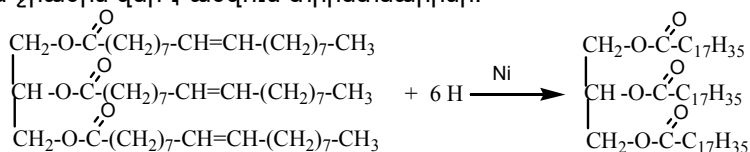


Ճարպերը ապահովում են օրգանիզմի էներգիան: Ի տարբերություն սպիտակուցների և շաքարների ճարպերն օժտված են էներգիայի ավելի մեծ պաշարով. 1գ ճարպի օքսիդացումից առաջանում է 39.36 Կջոուլ, 1գ սպիտակուցից՝ 16.75 Կջոուլ, իսկ 1գ շաքարից՝ 17.58 Կջոուլ ջերմություն: Պատճառը ճարպերի մեջ եղած ածխաջրածնային ռադիկալներն են, որոնցով դրանք նմանվում են ալկաններին և երկրորդ, ճարպերը ավելի քիչ են օքսիդացած, քան շաքարները: Օրինակ, տրիպալմիտինի՝ $\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6$ -ի մեջ 8 ածխածին համընկնում է թթվածնի մեկ ատոմ, իսկ գլյուկոզի՝ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ -ի մեկ ածխածին՝ մեկ թթվածնի ատոմ: Ճարպային հյուսվածքները միաժամանակ հանդիսանում են ջերմամեկուսիչներ, չեն թողնում էներգիան հեռանա օրգանիզմից:

բ) Մասնավոր ռեակցիաներ. բնորոշ են այն ճարպերին, որոնք պարունակում են չհագեցած թթուների մնացորդներ:

1) Հիդրում

Հիդրման ռեակցիան իրականացնում են հեղուկ ճարպերի (ծեթերի) հետ, որոնք պարունակելով չհագեցած թթուների մնացորդներ միանում են ջրածնի հետ, վերածվելով հագեցած թթուների մնացորդների և արդյունքում ծեթերը պնդանում են: Օրինակ, տրիօլեինը միացնելով 6 ատոմ ջրածնի վեր է ածվում տրիստեարինի.



Հիդրման պրոցեսի համար հումք է ծառայում ծովային կաթնասունների ճարպը արևածաղկի, բամբակի և այլ ծեթերը: Հիդրման արգասիքները հայտնի են սալոլին, սալոմաս անուններով:

Հիդրված ճարպերը մնան են բնական պինդ ճարպերին: Սննդի համար օգտագործելի ճարպը ստանում են հիմնականում գետնանուշի, բամբակի, սոյայի ձեթերից: Այսպես, արհեստական յուղը կամ մարգարինը հիդրված բուսական ճարպի էմուլսիան է կաթի մեջ, որը հոտով և համով հիշեցնում է կարագը: Հոտը և համը ստանում են նախապես կաթը խմորելով կաթնային այն բակտերիաներով, որոնք սինթեզում են դիացետիլ (կարագին հատուկ բուրմունք հաղորդողը): Երբեմն ավելացնում են սինթետիկ դիացետիլ: Էմուլսիան կայունացնելու համար, մարգարինին ավելացնում են բնական էմուլգատորներ, ինչպիսիք են լեցիտինը, որն անջատում են ձվի դեղնուցից կամ սոյայից:

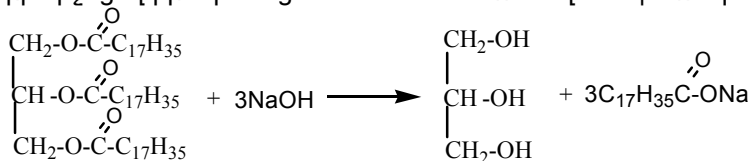
2) Յուղերի չորացում

Բուսական յուղերը լինում են չչորացող (նշի, ձիթապտղի), կիսաչորացող (արևածաղկի, բամբակի) և չորացող (վուշի, կանեփի):

Չորացող յուղերը ընդունակ են օդում պնդանալու, ամուր նուրբ թաղանթների ձևով, որոնք չեն լուծվում օրգանական լուծիչներում և կայուն են մթնոլորտային գործոնների ներգործությանը: Այդ հատկությունների հիման վրա այդ յուղերը օգտագործում են օլիֆներ և յուղաներկեր պատրաստելու համար: Օլիֆ ստանալու համար ձեթը տաքացնում են $250-300^{\circ}\text{C}$ սիկատիվների ներկայությամբ: Սիկատիվները (կապարի կամ մանգանի միացություններ) չորացման պրոցեսները արագացնող կատալիզատորներ են: Օլիֆից պատրաստում են մոմլաթ, լինոլեում և այլն: Օլիֆի չորացման հիմքում ընկած է չհագեցած թթուների մնացորդների պոլիմերումը, միաժամանակ օքսիդացումը: Օդի թթվածինը, ինչպես նաև սիկատիվները հանդիսանում են պոլիմերման կատալիզատորներ:

Օճառներ

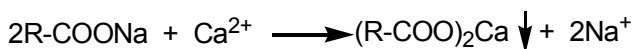
Ճարպերի հիմնային հիդրոլիզը նատրիումի կամ կալիումի հիդրօքսիդների միջոցով իրականացնում են օճառ ստանալու նպատակով.



Օճառները, փաստորեն բարձրակարգ սահմանային կարբոնական թթուների նատրիումական կամ կալիումական աղերն են և ջրում լավ են լուծվում, իսկ հողալկալիական (Ca, Ba) և ծանր մետաղների (Pb, Cu) աղերը ջրում չեն լուծվում:

Ժողովրդական տնտեսության մեջ կարևոր դեր են կատարում նատրիումական և կալիումական աղերը

Արդյունաբերության մեջ օձառի ստացման հումք են ծառայում կենդանական ցածրորակ և հիդրոգենացված ճարպերը, բամբակի, արմավի, կոկոսի յուղերը: Վերջիններս ալկալիների հետ տաքացնելիս առաջացնում են թանձր լուծույթ («օձառի սոսինձ»), որը պարունակում է գլիցերին և ճարպաթթուների աղերի խառնուրդ: Այնուհետև դեռ տաք հեղուկին ավելացնում են կերակրի աղ: Քանի որ օձառները չեն լուծվում աղի լուծույթում բարձրանում են ռեակցիոն զանգվածի մակերեսին: Այդ պրոցեսը կոչվում է օձառի աղարկում և հնարավորություն է տալիս անջատել օձառը հիդրոլիզի երկրորդ բաղադրամաս գլիցերինից, ինչպես նաև հիմքի ավելցուկից, այլ խառնուրդից և ջրից: Նատրիումական օձառները սառելուց հետո պնդանում են, իսկ փափուկ կամ հեղուկ օձառները սովորաբար կալիումական աղերն են, որոնք գործածվում են բժշկության մեջ: Կոշտ ջրին նատրիումական օձառ ավելացնելիս կալցիումի և մագնեզիումի իոններն առաջացնում են ջրում չլուծվող, հետևաբար լվացող հատկություններից զուրկ համապատասխան աղեր:



§6.12. Սինթետիկ լվացող միջոցներ (դետերգենտներ)

Օձառների արտադրությունը պահանջում է կենդանական և բուսական ճարպերի մեծ ծախս: Ներկայումս դրանք փոխարինվում են ավելի մատչելի սինթետիկ լվացող միջոցներով՝ դետերգենտներով: Վերջիններս իրենցից ներկայացնում են բարձրակարգ սպիրտների ծծմբաթթվական էսթերների նատրիումական աղերը՝ $\text{R-OSO}_3\text{Na}$ և ալկանսուլֆոթթթուների նատրիումական աղերը՝ $\text{R-SO}_3\text{Na}$, որտեղ $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$

Դրանց ստացման հումք են ծառայում նավթի և քարածխի վերամշակման պրոդուկտները և օքսոսինթեզով ստացվող բարձրակարգ սպիրտները:

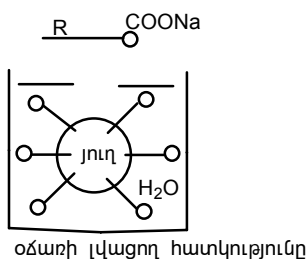
Դետերգենտները, ի տարբերություն սովորական օձառների, չեն կորցնում իրենց հատկությունը թթվային միջավայրում, չեն քայքայվում բրդյա և մետաքսե գործվածքները, լվացող հատկությունը չի նվազում կոշտ ջրում, որովհետև դրանց կալցիումական և մագնեզիումական աղերը ջրում լուծելի են:

Բոլոր դետերգենտները և օձառները պատկանում են մակերեսորեն ակտիվ միացությունների դասին, քանի որ դրանք էմուլսիա առաջացնող միջոցներ են յուղի և ջրի խառնուրդը վեր են ածում կայուն էմուլսիայի: Էմուլսման պրոցեսի շնորհիվ մաշկի կամ հագուստի վրա նըստած յուղի բիծը, որը ներծծել է կեղտը, կարելի է հեռացնել ջրով: Օձառների լուծման ժամանակ, որպես ուժեղ հիմքերից և թույլ թթուներից առաջացած աղերի, տեղի է ունենում հիդրոլիզ, որի հետևականքով օձառների ջրային լուծույթներն ունեն հիմնային ռեակցիա:



Ալկալիները նպաստում են ճարպերի էմուլսիայի վերածվելուն, այսինքն դրանց վերածում են ջրի երեսին լողացող մանրագույն կաթիլների: Նշանակում է օձառների վացող հատկությունը, մասամբ կարելի է բացատրել դրանց հիդրոլիզից առաջացող ալկալիների էմուլսող հատկությամբ:

Սակայն այս բացատրությունը բավարար չէ, քանի որ ազատ հիմքերը չեն կարող փոխարինել օձառին այդքան փոքր քանակներով, իսկ ավելի խիտ լուծույթներում դրանք քայքայում են գործվածքը կամ մաշկը: Շատ կարևոր է օձառի մոլեկուլների դասավորությունը ջուր-յուղ բաժանման մակերեսին: Օձառի ածխաջրածնային մասը կամ «պոչը» ընդունակ է լուծվելու յուղի մեջ, իսկ կարբօքսիլային խումբը կամ «գլուխը» ձգվում է ջրի կողմից: Դրա շնորհիվ յուղի յուրաքանչյուր կաթիլի մակերևույթ



ծեռք է բերում բացասական լիցք և վանվում է նման կաթիլների կողմից, որը հանգեցնում է էմուլսիայի առաջացմանը:

Ցանկացած դետերգենտի մոլեկուլը պետք է պարունակի հիդրոֆիլ-խումբ, ինչպիսին կարբօքսիլն է և երկար ածխաջրածնային շղթա: Կենցաղից բացի դետերգենտների մեծ քանակներ օգտագործվում են

լեռնամետալուրգիական, նավթարդյունահանման, նավթավերամշակման, մեքենաշինության, բժշկության, գյուղատնտեսության բնագավառներում, քիմիական, թեթև արդյունաբերության մեջ և այլն: Պետք է նշել, որ առավելություններով հանդերձ, որոշ սինթետիկ լվացող միջոցներ օժտված են նաև թերություններով: Հիմնականն այն է, որ դրանք հոսող ջրերից դժվար են հեռացվում կենսաբանական միջոցներով և վնասում են ջուրը վնասագերծող մանրէներին, որի հետևանքով խախտվում է գետերի կենսաբանական գոտումը կողմնակի նյութերից: Այդ ուղղությամբ լուրջ հետազոտություններ են կատարվում:

§ 6.13. Մոմեր

Մոմերը գերազանցապես կազմված են բարձրակարգ հագեցած և չհագեցած միափմն (երբեմն երկփմն) կարբոնաթթուների և բարձրակարգ միատոմ սպիրտներից առաջացած էսթերների խառնուրդից, ընդ որում թե՛ թթուները և թե՛ սպիրտները մեծ նասանք պարունակում են զույգ թվով ածխածնի ատոմներ ($C_{16}-C_{36}$): Բացի այդ մոմերը պարունակում են ազատ թթուներ, սպիրտներ, երբեմն էլ ածխաջրածիններ:

Մոմերը լինում են բուսական, կենդանական և հանքային: Դրանք բույսերի համար կատարում են զխավորապես պաշտպանիչ դեր. ծածկելով բարակ թաղանթով ցողունը, տերևները, պտուղները մոմային ծածկույթով կանխում են վնասատուների ազդեցությունը, հիվանդությունը և ջրի գոլորշիացումը:

Ի տարբերություն գլիցերիդների, մոմերի բարդ եթերները ավելի դժվար են հիդրոլիզվում, ավելի վատ են լուծվում ճարպերի լուծման համար նախատեսված լուծիչներում: Զրում չեն լուծվում, կայուն են օդի թթվածնի ներգործության նկատմամբ: Բուսական մոմերից տեխնիկական նշանակություն ունեն արմավենու տերևները պատող մոմերը (կարնաուբյան մոմ), վուշի ցողունի մոմը, բրնձի, արևածաղկի լիպիդների մոմերը:

Կենդանական մոմերից է սպերմացետը, այն անջատում են շնաձկների գլխուղեղից: Սպերմացետի մեջ գերակշռում է պալմիտինաթթվի ցետիլային էսթերը՝ $C_{15}H_{31}COO C_{16}H_{33}$:

Մեղրամոմը, որն արտադրվում է մեղվի մոմային գեղձերի կողմից պարունակում է $C_{24} - C_{34}$ ածխածնի ատոմներով սպիրտներ, որոնք էսթերացված են բարձրակարգ թթուներով, օրինակ, պալմիտինաթթվի միոհիլային եթեր՝ $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$:

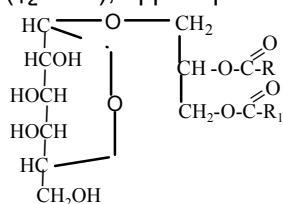
Ոչխարի քրտնագեղձից արտադրվող մոմը կաշում է բրդին, որի վերամշակումից անջատում են վազելինատիպ մի նյութ՝ լանոլին: Լանոլինը, ինչպես նաև հանքային մոմերը (լեռնային, գորշ ածուխների մոմը) նույնպես բարդ եթերների խառնուրդ են: Որոշ բույսերի մոմեր պարունակում են ավելի շատ բարձրակարգ ալկաններ, քան էթերներ: Այսպես, ծխախոտի և կաղամբի տերևների մոմային ծածկույթը կազմված է մինիայն 25-33 ածխածնի ատոմներից կազմված ալկանների խառնուրդից:

Մոմերն ունեն գործնական կիրառություն: Դրանք օգտագործվում են որպես էլեկտրամեկուսիչ ծածկույթներ, տարբեր լվացող միջոցների ելանյութեր, հավելանյութեր մածուկների, քսուկների, օձառների համար:

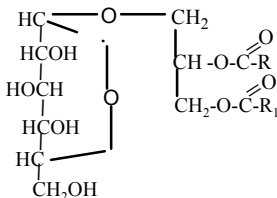
Գլիկոլիպիդներ

Գլիկոլիպիդների մոլեկուլներում, ի տարբերություն ճարպերի, ճարպաթթվի մնացորդից մեկը փոխարինված է մոնոսախարիդների մնացորդներով:

Գլիկոլիպիդները լայնորեն տարածված են բույսերի, կենդանիների և միկրոօրգանիզմների մեջ: Դրանք կատարում են կառուցողական ֆունկցիա, մասնակցում են մեմբրանների ստեղծմանը, ձևավորում են ցորենի սնձանը (клеяковина), որի պարունակությամբ բնութագրում են ալյուրի հացաթխման որակը: Գլիկոլիպիդների մոլեկուլների առաջացմանը հաճախ մասնակցում են D-գալակտոզը, D-գլյուկոզը, ուրոնաթթուները (էջ 332), օրինակ



գալակտոզիլիպիդների



գլյուկոզիլիպիդների

R-, R₁- ածխաջրածնային ռադիկալներ են

§6.14. Բարդ լիպիդներ

Ֆոսֆոլիպիդներ

Ֆոսֆոլիպիդներ կամ ֆոսֆատիդներ կոչվում են այն լիպիդները, որոնց հիդրոլիզի ժամանակ բացի գլիցերինից և բարձրակարգ կարբո-

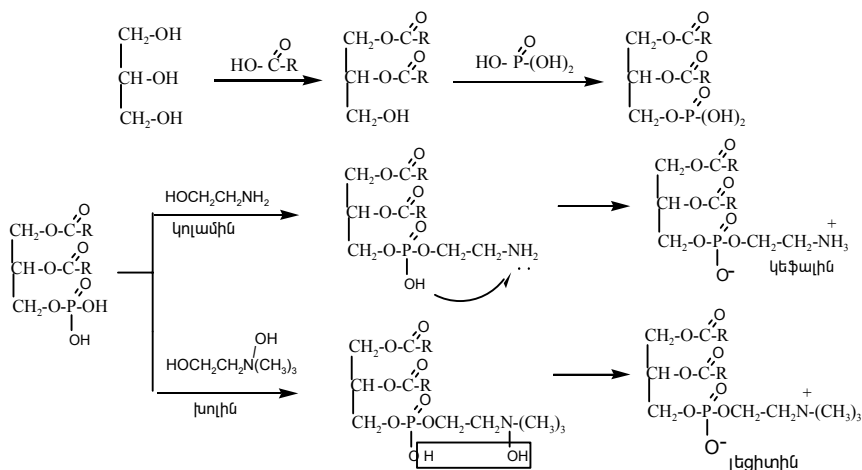
նաթթուներից առաջանում են ֆոսֆորական թթու, ամինոսպիրտներ կամ այլ բարդ կառուցվածքի սպիրտներ:

Ծանոթանանք, ամենից շատ տարածված ֆոսֆոլիպիդներից կեֆալինների և լեցիտինների հետ:

Կեֆալինների մոլեկուլում գլիցերինի սպիրտային երկու խմբերը էսթերացված են ճարպաթթուների երկու մնացորդներով (պալմիտինաթթվի, ստեարինաթթվի, օլեինաթթվի) և պարունակում են ֆոսֆոկոլ-ամինաթթվային խմբակցություն:

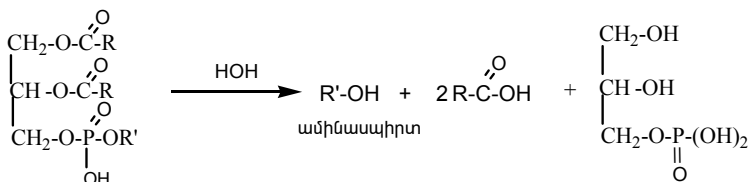
Լեցիտինները կառուցվածքով նման են կեֆալիններին, տարբերվում են նրանով, որ ֆոսֆոկոլամինաթթվային խմբակցության փոխարեն պարունակում են ֆոսֆոխոլինաթթվային խմբակցություն:

Կեֆալինները և լեցիտինները օրգանիզմում գոյանում են գլիցերինի բազմափուլ էսթերացման շնորհիվ.



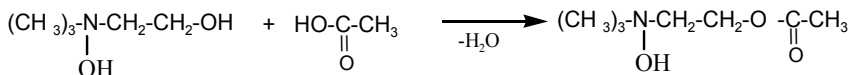
Կեֆալինները առաջին անգամ անջատվել են գլխուղեղի հյուսվածքներից (հունարեն *kephall*՝ գլուխ), իսկ լեցիտինները հայտնաբերվել են ձվի դեղնուցի մեջ (հունարեն *lekithos*՝ դեղին), որտեղից էլ ստացել են իրենց անունները:

Ֆոսֆատիդները նյութափոխանակության ժամանակ ենթարկվում են հիդրոլիզի. առաջին փուլում անջատվում է կոլամին կամ խոլին, երկրորդ փուլում՝ ճարպաթթուները և ֆոսֆորական թթու.



α- գլիցերինֆոսֆորական թթու

α-Գլիցերինֆոսֆորաթթվական էսթերը նպաստում է, որ օրգանիզմում շաքարները փոխարկվեն ճարպերի: Խոլինը ենթարկվելով էսթերացման վեր է ածվում ացետիլխոլինի:



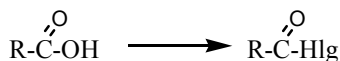
Ներկայիս պատկերացումներով ացետիլխոլինը հանդիսանում է նյարդային ազդակների փոխանցողը մկաններին:

Արդյունաբերության մեջ ֆոսֆոլիպիդները ստացվում են որպես կողմնային նյութեր բուսական յուղերի արտադրության ժամանակ:

Ֆոսֆոլիպիդները լայն կիրառություն ունեն բժշկության, սննդարդյունաբերության մեջ (բարելավում են հացաթխման, հրուշակեղենի որակը):

§ 6.15. ՀԱԼՈՂԵՆԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐ

Հալոգենանհիդրիդները կարբոնաթթուների այն ածանցյալներն են, որոնց կարբօքսիլային խմբի հիդրօքսիլը տեղակալված է հալոգենով:

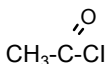


Hlg = F, Cl, Br, I

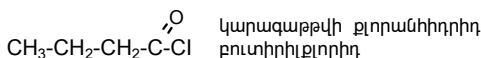
Անվանակարգը: Կարդացվում են երկու ձևով՝ թթվի հալոգենանհիդրիդ կամ ացիլհալոգենիդ, օրինակ.



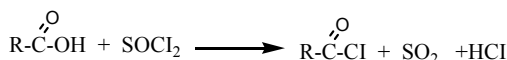
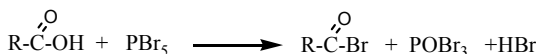
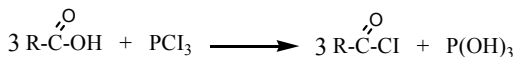
մրջնաթթվի ֆտոր անհիդրիդ
ֆորմիլֆտորիդ



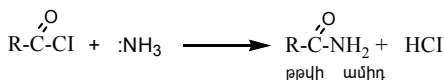
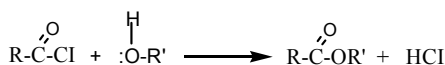
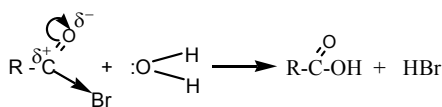
քացախաթթվի քլորանհիդրիդ
ացետիլքլորիդ



Ստացումը: Հալոգենանհիդրիդները ստանում են թթուների և ֆոսֆորի հալոգենիդների կամ թիոնիլքլորիդի փոխազդեցությամբ.

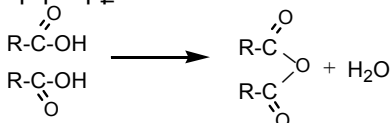


Հատկությունները: Արտակարգ ակտիվ նյութեր են, որը պայմանավորված է հալոգենի շարժունակությամբ: Ի տարբերություն ալկիլհալոգենիդների կարբոնիլի ածխածինը ավելի էլեկտրոֆիլ է և շատ հեշտությամբ է ռեակցվում նուկլեոֆիլ ռեագենտների հետ.



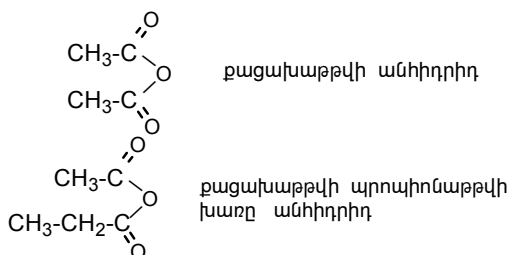
§ 6.16. ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐ

Անհիդրիդները դիտվում են կարբոնաթթվի երկու մոլեկուլից ջրի անջատման արգասիք.

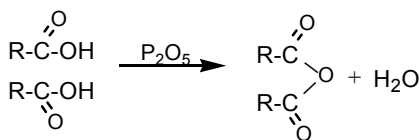


Եթե $\text{R}=\text{R}'$ անհիդրիդը կոչվում է մաքուր, եթե $\text{R} \neq \text{R}'$ խառը:

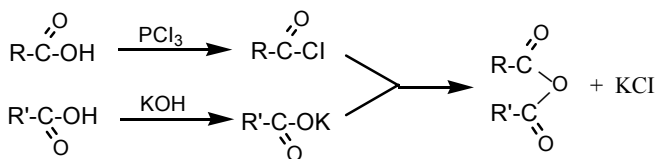
Անվանակարգը: Կարդացվում են թթվի անհիդրիդ.



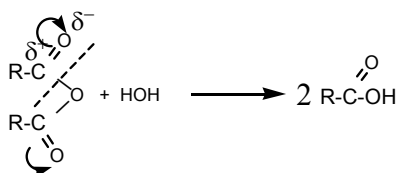
Ստացումը: Համընդհանուր եղանակ է թթուներից ջրի անջատումը ջուր պոկող ուժեղ նյութերով.



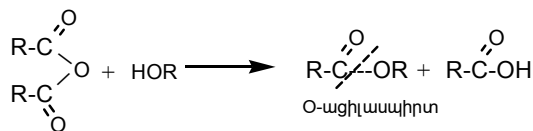
Խառն անհիդրիդ ստանալու համար իրագործում են հետևյալ փոխարկումները.



Հատկությունները: Մեծ մասամբ սուր հոտով, դյուրաշարժ հեղուկներ են, բայց պակաս ռեակցիոնունակ են, քան հալոգենանհիդրիդները: Ի տարբերություն հալոգենանհիդրիդների հիդրոլիզվում են տաքացման պայմաններում.



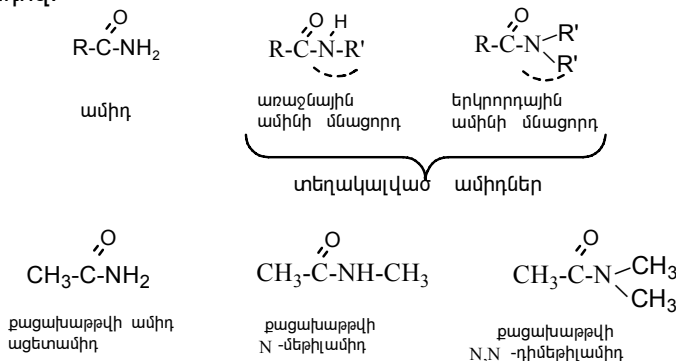
Հալոգենանհիդրիդների պես անհիդրիդներն օգտագործվում են ացիլման ռեակցիաների համար.



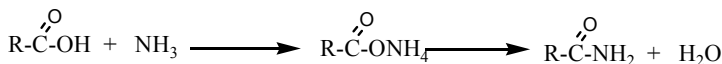
Կարևոր ներկայացուցիչ է քացախաթթվի անհիդրիդը, որը կայուն է և օգտագործվում է ացետիլցելյուլոզի, ասպիրինի արտադրության մեջ և այլն:

§6.17. ԱՄԻՂՆԵՐ

Ամիդները կարբոնաթթուների այն ածանցյալներն են, որոնց կարբօքսիլային խմբի հիդրօքսիլը տեղակալված է ամոնիակի կամ ամինի մնացորդով:

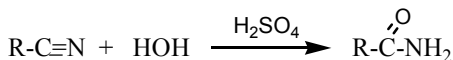


Ստացումը 1. Քուն թթուներից.

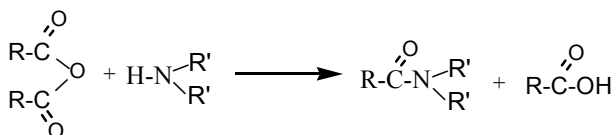
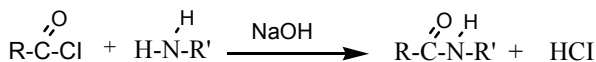


2. Թթուների ածանցյալներից

ա) Նիտրիլների մասնակի հիդրոլիզով.

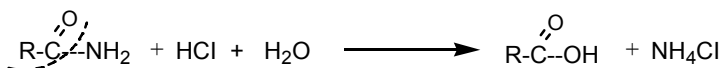


բ) Ամիդներ, ինչպես նաև տեղակալված ամիդներ ստանալու համար օգտագործում են հալոգենանհիդրիդների և անհիդրիդների ռեակցիան ամոնիակի կամ ամինների հետ.

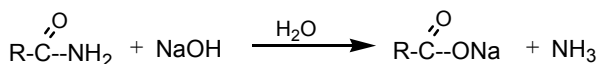


Հատկությունները: Ամիդները մեծ մասամբ բյուրեղային նյութեր են, կան մի քանի հեղուկ ներկայացուցիչներ:

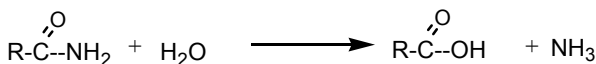
Ստորին ներկայացուցիչները ջրում լուծվում են ամեն հարաբերությամբ, բարձրակարգ ներկայացուցիչները՝ անլուծելի են: Ամիդների ամենաբնութագրական ռեակցիաներից է հիդրոլիտիկ ձեղքումը (ի տարբերություն անհիդրիդների կամ էսթերների ավելի դժվար են հիդրոլիզվում): Հիդրոլիզի արագությունը կախված է ամիդների բնույթից և պայմաններից ընդ որում առաջանում են տարբեր արգասիքներ: Թթվային միջավայրում հիդրոլիզը տանելիս առաջանում են ազատ թթուներ և ամոնիումի աղեր:



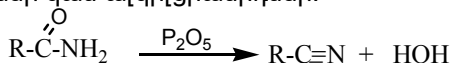
Հիմնային միջավայրում՝ կարբոնաթթուների աղեր և ազատ ամոնիակ կամ ամին:



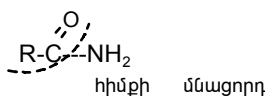
Այս ռեակցիան պատկերվում է հետևյալ փուլերով.



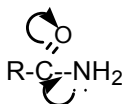
Ամիդների վրա ջուր խլող նյութեր ազդելիս գոյանում են համապատասխան նիտրիլներ կամ ալկիլցիանիդներ.



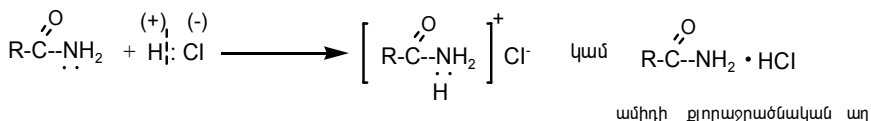
Ամիդներն ունեն երկդիմի հատկություն որովհետև պարունակում են թթվային և հիմնային մնացորդ.



Ամիդային խմբի ազոտի վրա էլեկտրոնային ամպի խտությունը փոքրացած է և դրա համար դժվար է միացնում պրոտոն: Ազոտի էլեկտրոնային զույգը տեղաշարժված է դեպի թթվածինը.



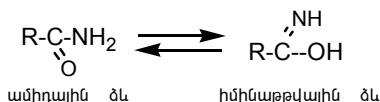
Չնայած թույլ արտահայտված հիմնային հատկություններին, այնուհանդերձ, ամիդները ուժեղ թթուների հետ առաջացնում են աղեր.



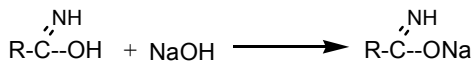
Այս աղերը, որպես թույլ հիմքի և ուժեղ թթվի աղ, արագորեն հիդրոլիզվում են.



Ամիդների թթվային հատկությունն արտահայտվում է տաուտոմերիայի շնորհիվ իմինաթթվային ձևի առաջացմամբ.

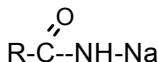


Որպես թթու ռեակցվում են հիմքերի հետ.

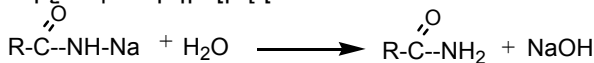


ամիդի իմինաթթվային ձևի աղ

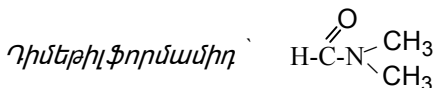
որը կարելի է գրել նաև այսպես՝



Այս աղերը անկայուն են (առաջացել են թույլ թթվից և ուժեղ հիմքից) և ջրում անմիջապես հիդրոլիզվում են.



§ 6.18. Առանձին ներկայացուցիչները



Հեղուկ է, ընտրողական հատկություններով օժտված լուծիչ է, դրա միջավայրում իրականացվում են բազմաթիվ ռեակցիաներ: Դիմեթիլֆորմամիդի մեջ լավ է լուծվում ացետիլենը, որով այն բաժանում են այլ գազերից:



Ամիդների նշանակությունը: Ամիդային ֆունկցիան մտնում է սպիտակուցների կազմության մեջ, որոնք դիտվում են որպես պոլիամիդներ, պարունակում են $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH-}}{\text{C}}}-$ խմբակցությունը, որը սպիտակուցների մեջ կոչվում է պեպտիդային:

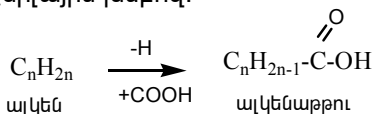
Պոլիպեպտիդներ են նաև բուրդը, նայլոնը, կապրոնը:

Ամիդներն օժտված են նաև կենսաբանական ակտիվությամբ՝ նիկոտինամիդ, սուլֆամիդներ (սուլֆոդիմեզին, ստրեպտոցիդ):

Որոշ թթուների գոյության ձևը բնության մեջ հանդիսանում են ամիդները:

§ 6. 19. ԷԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱԿԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ (ԱԼԿԵՆԱԹԹՈՒՆԵՐ)

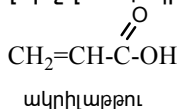
Միահիմն չհագեցած կարբոնաթթուները ալկենների այն ածանցյալներն են, որոնց մոլեկուլում ալկենի ջրածնի ատոմներից մեկը տեղակալված է կարբօքսիլային խմբով.



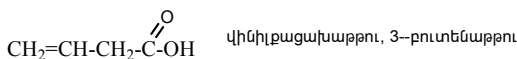
Անվանակարգը և իզոմերիան

Չհագեցած թթուների համար, ինչպես և հագեցած թթուների մոտ, անվանակարգը է պատահական և անվանակարգը:

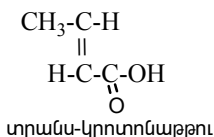
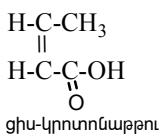
Չհագեցած թթուների պարզագույն ներկայացուցիչը՝ ակրիլաթթուն միջազգային անվանակարգով կոչվում է պրոպենաթթու.



Չհագեցած թթուների իզոմերիան պայմանավորված է ոչ միայն ածխաջրածնային ռադիկալի կառուցվածքով, այլև կրկնակի կապի դիրքով: Այսպես չորս ածխածնի ատոմ պարունակող թթուն կարող է գոյություն ունենալ երեք իզոմերների ձևով.



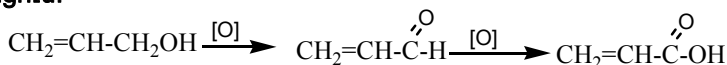
Կրոտոնաթթուն հանդես է գալիս նաև ցիս-տրանս իզոմերներով.



§ 6.20.Ստացման ընդհանուր եղանակները

Ալկենաթթուները ստանում են երկու հիմնական եղանակով՝ կամ կրկնակապ պարունակող միացությունների մեջ ներմուծում են կարբոքսիլային խումբ, կամ էլ կարբոքսիլավոր միացությունների մեջ առաջացնում են կրկնակապ.

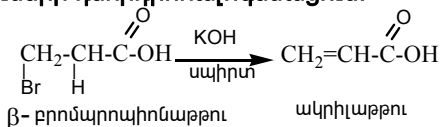
1. էթիլենային շարքի առաջնային սպիրտների կամ ալդեհիդների օքսիացում.



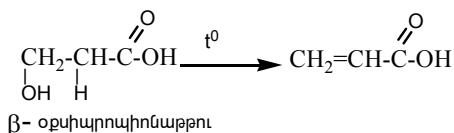
2. Չհագեցած թթուների նիտրիլների հիդրոլիզ.



3. β-Հալոգենաթթուների դեհիդրոհալոգենացում.

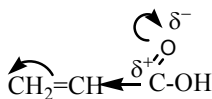


4. β-օքսիթթուների դեհիդրատացում.

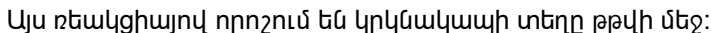
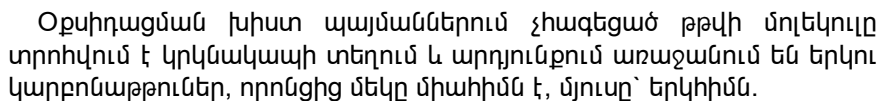
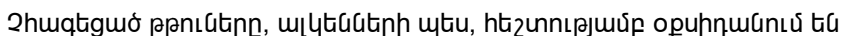
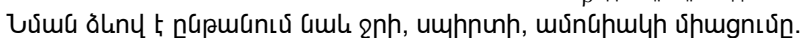


§6.21.Ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները

Ալկենաթթուները սուր ծակող հոտով ջրում լուծվող հեղուկներ են: Ավելի ուժեղ թթուներ են, քան համապատասխան հագեցածները, պատճառը կրկնակապի առաջացրած բացասական ինդուկտիվ էֆեկտն է (-I).



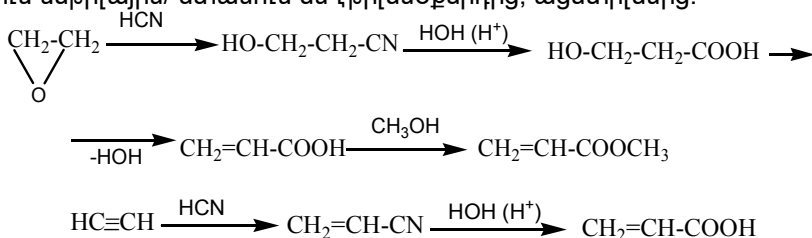
Այն թառները, որոնց մոլեկուլում կրկնակապը գտնվում է երկրորդ և երրորդ ածխածինների միջև, ցուցաբերում են յուրահատուկ քիմիական վարքագիծ կրկնակապի և կարբոքսիլային խմբի զուգորդման պատճառով: Օրինակ՝ հալոգենաջրածինների միացումը կատարվում է հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի.



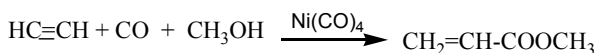
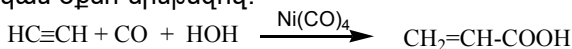
§6.22. Առանձին ներկայացուցիչները

Ակրիլաթթու՝ $CH_2=CH-COOH$

Արդյունաբերության մեջ ակրիլաթթուն և նրա էսթերները /հիմնականում մեթիլային/ ստանում են էթիլենօքսիդից, ացետիլենից.



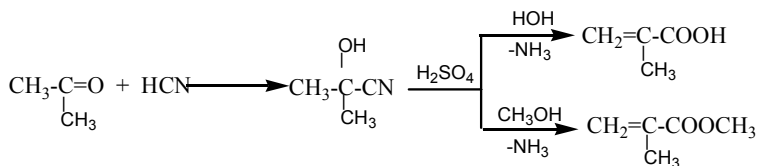
կամ օքսո-սինթեզով.



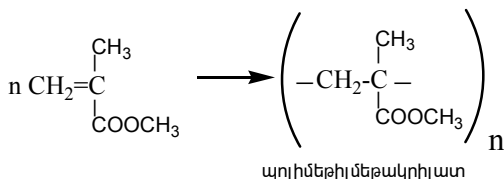
Ակրիլաթթուն, նրա մեթիլային եթերը կամ նիտրիլը որպես մատչելի մոնոմերներ օգտագործվում են արժեքավոր պոլիմերների արտադրության մեջ, իսկ ակրիլամիդից ստացված պոլիմերով բարելավում են հողի կազմությունը:

Մեթակրիլաթթու՝ $CH_2=C(\text{CH}_3)\text{COOH}$

Արդյունաբերության մեջ մեթակրիլաթթուն և նրա մեթիլային եթերը ստանում են ացետոնից և ցիանջրածնից.



Մեթակրիլաթթվի մեթիլային եթերի /մեթիլմեթակրիլատ/ պոլիմերումից ստանում են արժեքավոր թափանցիկ պոլիմեր, որն անվանում են օրգանական ապակի /պլեկսիլազ/.

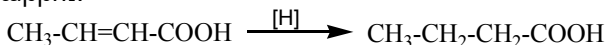


Կրոտոնաթթու՝ $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$

Կրոտոնաթթուն գոյություն ունի երկու իզոմերների ձևով.

ա/ Կրոտոնաթթու /տրանս ձև/ տարածված է բնության մեջ: Առաջանում է *Croton tiglium* բույսի սերմերի մեջ:

բ/ *Իզոկրոտոնաթթու*՝ /ցիս ձև/, վերջինս անկայուն է և հեշտությամբ վեր է անցնում տրանս ձևի: Ցիս- և տրանսձևերի հիդրումից առաջանում է կարագաթթու.



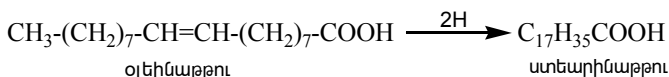
§ 6.23. Բարձրակարգ չհագեցած կարբոնաթթուներ

Օլեինաթթու՝ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

Օլեինաթթուն լայնորեն տարածված է բնության մեջ, համարյա բոլոր ճարպերի բաղադրամասն է: Նրա պարունակությունը հատկապես մեծ է ձիթապտղի (70-85%), նշի(75-77%), արևածաղկի(30-33%) ձեթերի մեջ:

Ստանում են ճարպերի հիդրոլիզով:Այն անհոտ, անհամ յուղանման հեղուկ է: Օդում արագ օքսիդանում և դեղնում է:

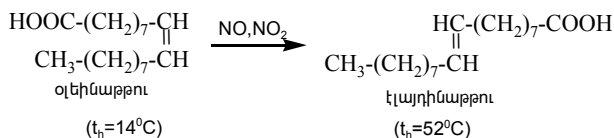
Մոլեկուլում պարունակելով մեկ կրկնակի կապ տալիս է չհագեցած թթուներին բնորոշ ռեակցիաներ: Հիդրվելիս վեր է անցնում ստեարինաթթվի.



Գունաթափում է բրոմի և կալիումի պերմանգանատի ջրային լուծույթները (կրկնակապի հայտնաբերման որակական ռեակցիաներ):

Օլեինաթթուն իրենից ներկայացնում է ցիս-իզոմեր (որպես կանոն բնության մեջ տարածված բարձրակարգ չհագեցած թթուները

պատկանում են ցիս շարքին): Ազոտի օքսիդների ազդեցությամբ օլեինաթթուն պնդանում է վերածվելով էլայդինաթթվի (տրանս-իզոմեր)



Օլեինաթթուն ոչ միայն սննդի կարևոր բաղադրամաս է, այլև այն լայն կիրառություն ունի տեխնիկայում. օգտագործվում է պլաստմասսաների, օձառի արտադրության մեջ, անալիտիկ քիմիայում: Օլեինաթթվի օձառներով հատկապես լվանում են բուրդը:

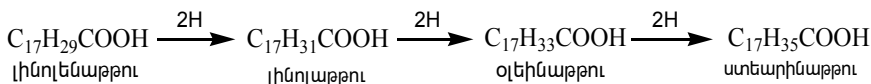
Արևածաղկի, եգիպտացորենի, վուշի, կանեփի, բամբակի ձեթերի մեջ գլիցերիդների ձևով հայտնաբերված են նաև երկու և երեք կրկնակապ պարունակող թթուներ: Դրանք են՝

լինոլաթթուն $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

լինոլենաթթուն



Այս թթուների վերականգնումից գոյանում է ստեարինաթթու:



Լինոլաթթուն և լինոլենաթթուն պատկանում են անփոխարինելի ճարպաթթուների թվին, որովհետև մարդու և կենդանիների մեծամասնության օրգանիզմներում չեն սինթեզվում և պետք է մտնեն մարդու սննդաբաժնի մեջ, քանի որ նպաստում են նյութափոխանակությանը:

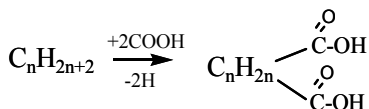
Զիագեցած թթուներ պարունակող ձեթերը չորացող յուղեր անվան տակ օգտագործվում են օլիֆի, լաքերի արտադրության մեջ:

Սորբինաթթու $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

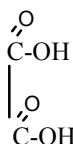
Բյուրեղային նյութ է, օժտված է խիստ հականեխիչ հատկությամբ և օգտագործվում է բանջարեղենի, մսի, ձկան, պանրի, մրգերի, մրգա-հյութերի պահածոյացման ժամանակ:

§ 6.24. ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐ

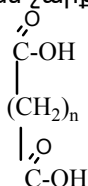
Սահմանային երկհիմն կարբոնաթթուները հանդիսանում են ալկանների երկկարբոքսիլավոր ածանցյամները.



Ինչպես երևում է բերված բանաձևից այստեղ երկվալենտ ալկիլեն ռադիկալին՝ $\text{C}_n\text{H}_{2n}<$ միացած են երկու կարբոքսիլային խմբեր, բացառություն է կազմում հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամը՝ օքսալաթթուն՝



հոմոլոգիական շարքի մյուս անդամները՝



$n=1$ մալոնաթթու

$n=2$ սաթաթթու

$n=3$ գլութարաթթու

$n=4$ ադիպինաթթու

$n=5$ պիմելինաթթու

$n=6$ խցանաթթու

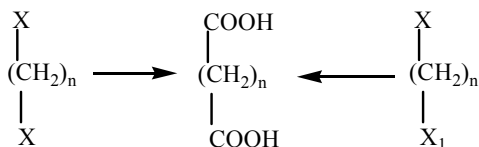
$n=7$ ազելայինաթթու

$n=8$ սեբացինաթթու

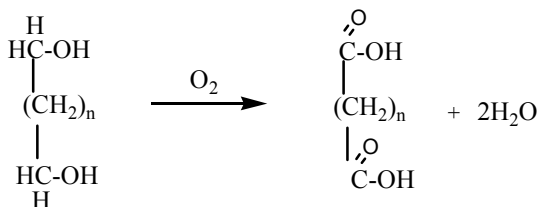
Անվանակարգը: Սովորաբար սրանց անվանում են ալկիլենկարբոնաթթու, օրինակ, մեթիլենդիկարբոնաթթու՝ մալոնաթթու, էթիլենդիկարբոնաթթու՝ սաթաթթու: Համաձայն միջազգային կան սիստեմատիկ անվանակարգի սրանց անվանում են ալկանդիոթթու: Օքսալաթթուն՝ էթանդիոթթու, մալոնաթթուն՝ պրոպանդիոթթու: Սակայն դրանք, քանի որ ունեն բնական ծագում, այդ պատճառով էլ ստացել են պատահական անուններ, օրինակ, օքսալաթթուն՝ թրթնջկաթթու, առաջին անգամ ստացվել է թրթնջուկից, սաթաթթուն՝ սաթից:

§6.25. Ստացումը

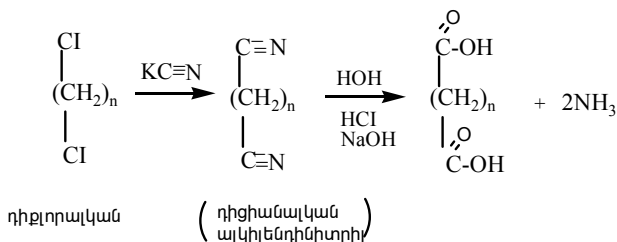
Երկիմն թթունների ստացման հիմքում ընկած են նույն կամ խառը երկֆունկցիոնալ ածանցյալների կիրառումը, որոնք կարծօքսիլային խմբի ներմուծման հանրահայտ ռեակցիաների օգնությամբ վեր են ածվում երկիմն կարբոնաթթուների.



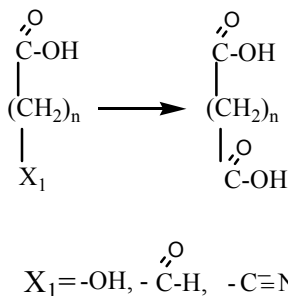
Այսպես՝ 1. Երկիրն թթուներ կարելի է ստանալ առաջնաառաջնային գլխուների օքսիդացումից.



2. Դինիտորիլների ստացում և հետագա հիդրոլիզ ըստ հետևյալ սխեմայի.

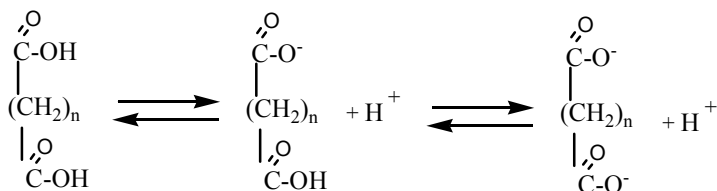


3.Կարժնաթուների սպիրտա-, ալդեհիդա-,ցիանաժանցյալների, ֆունկցիոնալ խմբերը կարծօքսիլով փոխարինելով.

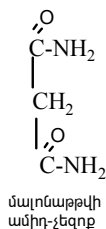
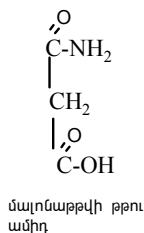
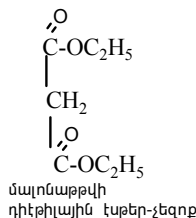
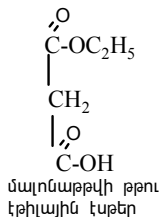
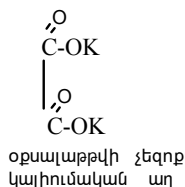
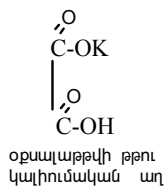


§ 6.26. Հատկությունները

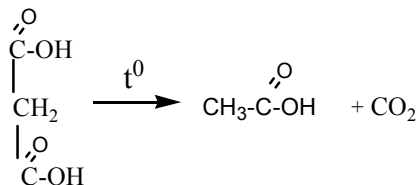
Երկհիմն թթուները առանց բացառության բյուրեղային նյութեր են, ստորին ներկայացուցիչները ջրում լուծվում են, բարձրակարգերը՝ ոչ: Սրանք լուծվում են որոշ օրգանական լուծիչներում՝ սպիրտ, ացետոն և այլն: Երկհիմն թթուները առհասարակ մտնում են ռեակցիաների մեջ, որոնք բնութագրական են կարբոնաթթուներին: Սրանք դիսոցվում են այնպես, ինչպես միահիմն թթուները, սակայն դիսոցման աստիճանը ավելի բարձր է, քան միահիմն թթուներինը: Դիսոցումն ընթանում է երկու աստիճանով.



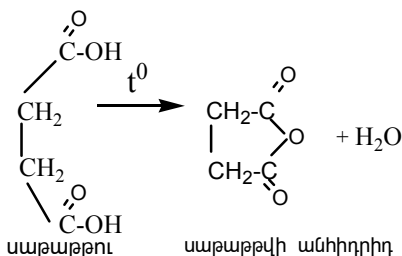
Հայտնի են սրանց աղերը, էսթերները, քլորանհիդրիդները, ամիդները, որոնք լինում են երկու տիպի՝ լրիվ կամ չեզոք և ոչ լրիվ կամ թթու: Օրինակ՝



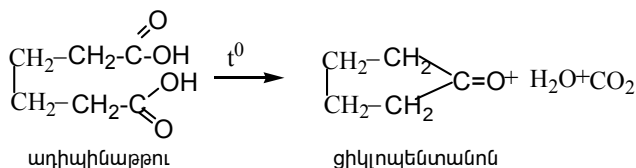
Ջերմաքայքայման ռեակցիաներ: Երկհիմն թթուները տաքացման նկատմամբ ավելի զգայուն են, քան միահիմն թթուները; Կախված թթուների կառուցվածքից (կարբօքսիլային խմբերի փոխադարձ դիրքից) առաջանում են քայքայման տարբեր արգասիքներ: Չափավոր տաքացման ժամանակ ստորին ներկայացուցիչները ենթարկվում են դեկարբօքսիլման և գոյանում են միահիմն թթուներ:



Որոշ կարբոնաթթուներ ենթարկվում են ներմոլեկուլային դեհիդրատացման՝ ըստ էության տեղի է ունենում ցիկլոդեհիդրատացում:



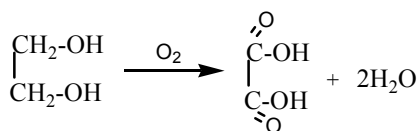
Նման ձևով է ձևափոխվում և գլութարաթթուն: Համեմատաբար բարձրակարգ ներկայացուցիչները միաժամանակ ենթարկվում են դեկարբոքսիլման և դեհիդրատացման:



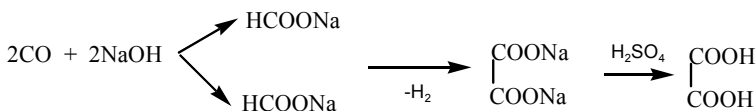
§ 6. 27. Առանձին ներկայացուցիչները

Օքսալաթթու (էթանդիոթթու)՝ HOOC-COOH

Բնության մեջ շատ է հանդիպում, ինչպես բուսական, այնպես էլ կենդանական աշխարհում, մասնավորապես աղերի ձևով (օքսալատներ պարունակող բույսը, աճում է հաղթահարելով բնական արգելքը՝ քարը, ասվալտը): Կենդանական աշխարհում նյութափոխանակության խանգարման ժամանակ գոյանում և կուտակվում է երիկամների մեջ ջրում անլուծելի կալցիումի օքսալատի ձևով: Առաջանում է էթիլենգլիկոլի օքսիդացումից.

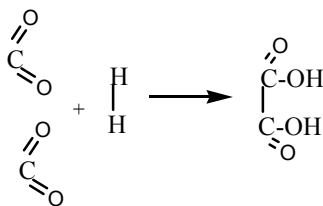


Արտադրության մեջ ստանում են մատրիումի ֆորմիատից.

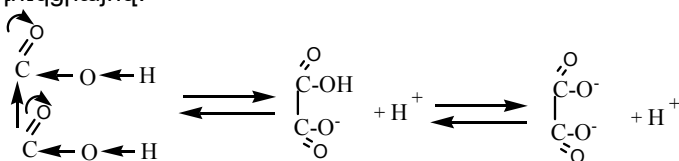


Նատրիումի ֆորմիատը պիրոլիզի ենթարկելիս գոյանում է մատրիումի օքսալատ ջրածնի անջատումով

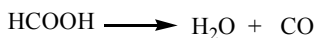
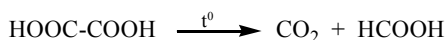
Վերջին տարիներին օքսալաթթուն ստանում են ածխաթթու գազից և ջրածնից.



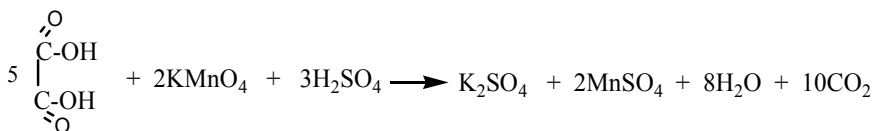
Օքսալաթթուն հանդես է գալիս երկու ձևով՝ անջուր և բյուրեղահիդրատով՝ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Օքսալաթթուն առաջացնում է աղեր, էսթերներ, բայց ոչ անհիդրիդ: Այն ի տարբերություն մյուս թթուների, ուժեղ թթու է, որը պայմանավորված է կարբօքսիլային խմբերի էլեկտրաբացասական ինդուկցիայով:



Օքսալաթթուն տաքացնելիս քայքայվում է առաջացնելով H_2O , CO և CO_2 : Ըստ երևույթին քայքայումն ընթանում է երկու փուլով. նախ անջատվում է CO_2 և մրջնաթթու: Հետագա տաքացումից մրջնաթթվից գոյանում է H_2O և CO .



Օքսալաթթուն դասվում է նաև ուժեղ վերականգնիչների շարքին, դրա համար այն օգտագործում են մանգանատաչափության մեջ կալիումի պերմանգանատի տիտրը որոշելու համար համաձայն քանակապես ընթացող հետևյալ ռեակցիայի.



Օքսալաթթուն և նրա աղերը լայնորեն կիրառվում են արդյունաբերության մեջ. չթատպման ժամանակ, գործվածքների վրայից ժանգա-

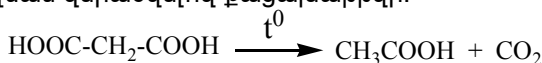
բծերը հեռացնելու, բնափայտը մշակելու համար, ինչպես նաև պոլիկոնդենսման ռեակցիաների կատալիզատոր:

Մալոնաթթու (պրոպանդիոթթու)՝ $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$

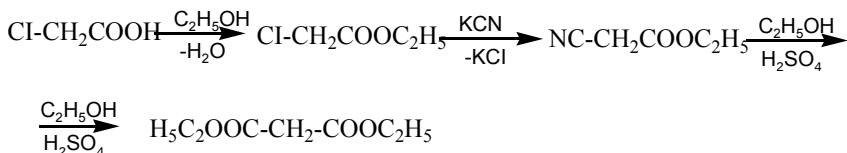
Գտնվում է Ճակնդեղի հյուլի, խնձորի մեջ, որից ստացել է իր անունը: Մալոնաթթուն արդյունաբերության մեջ ստանում են քացախաթթվից ըստ հետևյալ ռեակցիաների.



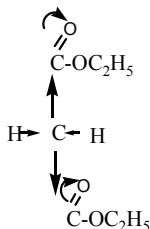
Մալոնաթթուն անկայուն է, չափավոր տաքացումից ենթարկվում է դեկարբոքսիլման վերածվելով քացախաթթվի.



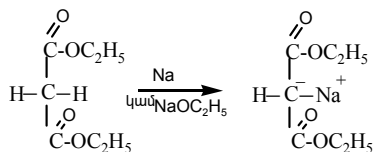
այդ պատճառով էլ կիրառվում է նրա դիէթիլային էսթերը՝ մալոնաթթվային էթեր անվան տակ: Ստանում են վերջինս հետևյալ ձևով.



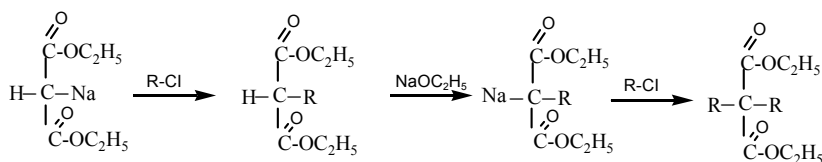
Մալոնաթթվական էթերի մեթիլենային խմբի ջրածնի ատոմները հարևան երկու կարբոնիլային էլեկտրոնաակցեպտոր խմբերի ազդեցությամբ ավելի շարժունակ են, քան միահիմն թթուների α -ջրածնի ատոմները.



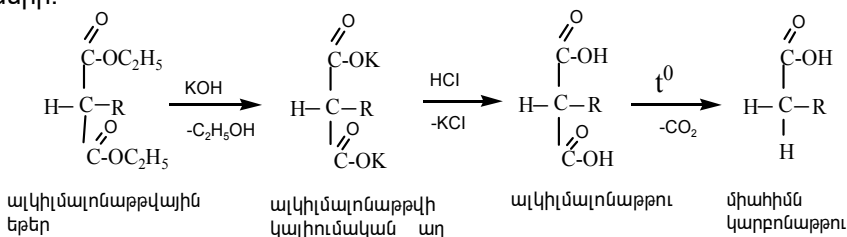
Հնորիիվ այս հանգամանքի մալոնաթթվային էթերը մետաղների կամ ալկոհոլատների ազդեցությամբ առաջացնում է մետաղօրգանական միացություններ, օրինակ նատրիում մալոնաթթվային էթեր.



Ստացվածը իոնական միացություն է և հասկանալի է թե ինչու բերված անիոնը ուժեղ նուկլեոֆիլ է ու հեշտությամբ կռեակցի էլեկտրոֆիլսուբստրատների՝ ալկիլհալոգենիդների հետ առաջացնելով α -ալկիլ- կամ α, α -դիալկիլմալոնաթթվական եթերներ ըստ հետևյալ հավասարման.



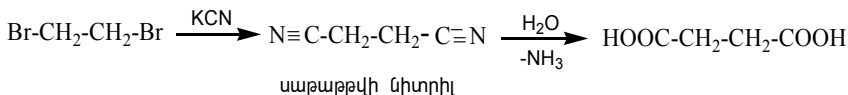
Մալոնաթթվային եթերը և նրա ալկիլային կամ դիալկիլային ածանցյալները օժառացնելիս առաջացնում են համապատասխան աղեր, որոնք հեշտությամբ վեր են ածվում թթուների: Վերջիններս տաքացնելիս կորցնում են ածխաթթու գազ վերածվելով միահիմն կարբոնաթթուների.



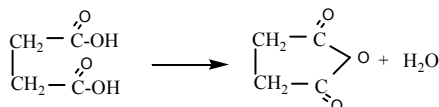
Բերված ռեակցիան ալկիլհալոգենիդների փոխարեն հալոգենաթթուներով իրականացնելիս, վերջնական արդյունքում կարելի է ստանալ երկհիմն և եռհիմն թթուներ:

Սաթաթթու (բուտանդիդթթու)՝ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

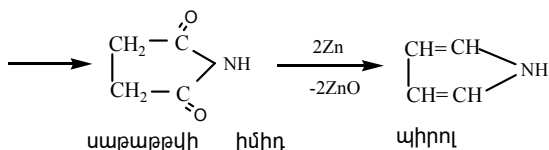
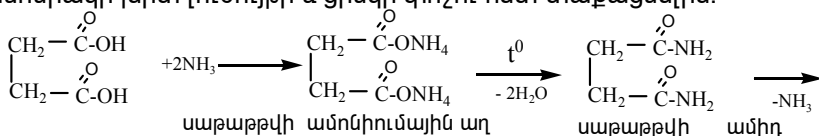
Գտնվում է սաթի, գորշ ածխի, շատ բույսերի, հատկապես խակ մրգերի մեջ: Սինթետիկ ձանապարհով ստանում են դիբրոմէթանից հետևյալ փոխարկումներով.



Սաթաթթուն տաքացնելիս վեր է ածվում օղակավոր անհիդրիդի ջրի անջատումով:



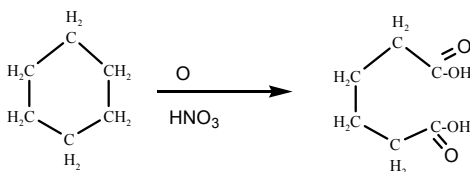
Սաթաթթվի վերածվելը օղակավոր ածանցյալների նկատվում է նաև պիրոլի առաջացման ժամանակ, որն իրականացվում է սաթաթթուն ամոնիակի խիտ լուծույթի և ցինկի փոշու հետ տաքացնելիս.



Բերված ռեակցիան հետաքրքիր է նրանով, որ ցույց է տալիս ճարպային շարքի միացությունների անցումը ազոտ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների, միաժամանակ հաստատելով առաջացած պիրոլի կառուցվածքը (էջ 442):

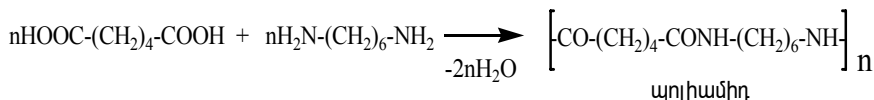
Ադիպինաթթու (հեքսանդիոթթու)՝ HOOC-(CH₂)₄-COOH

Հայտնաբերվել է ճարպերի օքսիդացման արգասիքների մեջ, այստեղից էլ ստացել է իր անունը, լատիներեն «adeps»- ճարպ բառից; Արտադրության մեջ ադիպինաթթուն ստանում են ցիկլոհեքսանի օքսիդացումից.



Օգտագործվում է սինթետիկ խեժերի , պլաստիֆիկատորների, նայլոն մանրաթելի ստացման համար:

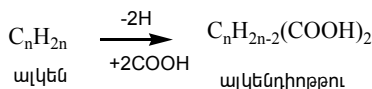
Վերջինս առաջանում է ադիպինաթթվի և հեքսամետիլենդիամինի պոլիկոնդենսման ռեակցիայով.



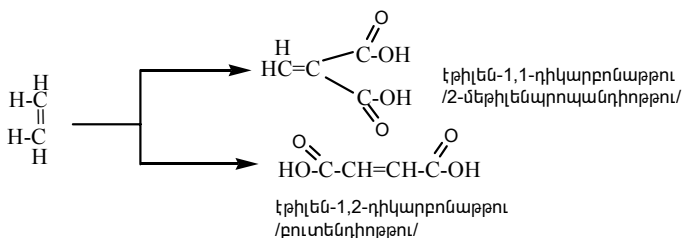
Սննդարդյունաբերության մեջ ադիպինաթթուն օգտագործում են որպես կիտրոնաթթվի փոխարինիչ:

§ 6. 28. ԷԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ (ԱԼԿԵՆԴԻՈԹՈՒՆԵՐ)

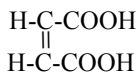
Չհագեցած երկհիմն կարբոնաթթուները ալկենների այն ածանցյալներն են, որոնց մոլեկուլում ալկենի ջրածնի ատոմներից երկուսը տեղակալված են երկու կարբօքսիլային խմբերով.



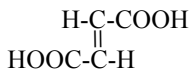
Օրինակ, էթիլենից կարելի է ածանցել երկու ալկենդիթթու.



Նշված թթուները հանդիսանում են կառուցվածքային իզոմերներ: Բացի այդ բուտենդիթթուն հանդես է գալիս երկրաչափական իզոմերներով.

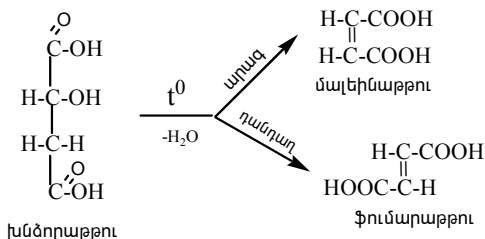


Ցիս-ձև
մալեինաթթու

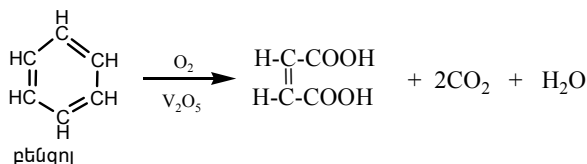


Տրանս-ձև
ֆումարաթթու

Ֆումարաթթուն պարունակվում է շատ բույսերի և հատկապես սրնկերի մեջ: Մալեինաթթուն բնության մեջ հայտնաբերված չէ: Երկու թթուներն էլ ստանում են խնձորաթթվի (օքսիսաթաթթվի) տաքացումից: Ուժեղ և արագ տաքացումից առաջանում է մալեինաթթու, իսկ դանդաղ և զգույշ տաքացումից՝ ֆումարաթթու:

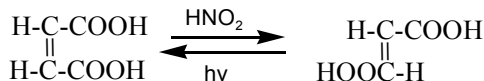


Մալեինաթթուն արդյունաբերության մեջ ստանում են բենզոլի օքսիդացումից.

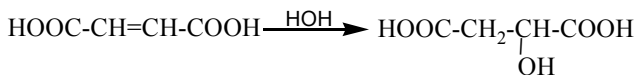
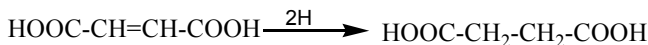


Ֆումարաթթուն և մալեինաթթուն տարբերվում են իրենց ֆիզիկական հատկություններով. ֆումարաթթուն հալվում է ավելի բարձր ջերմաստիճանում, քան մալեինաթթուն: Ֆումարաթթուն ի տարբերություն մալեինաթթվի ջրում համարյա չի լուծվում և ավելի վատ է դիսոցվում:

Քիմիական առումով մալեինաթթուն ավելի ակտիվ է և ազոտային թթվի ազդեցության տակ վեր է ածվում ֆումարաթթվի, որը ավելի կայուն է.

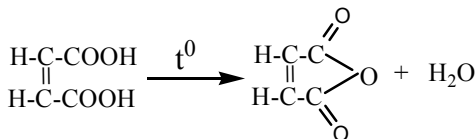


Մալեինաթթուն և ֆումարաթթուն տալիս են կրկնակապին և կարբօքսիլ խմբին բնորոշ ռեակցիաներ. օրինակ, միանում են ջրածնի, հալոգենների, ջրի հետ:



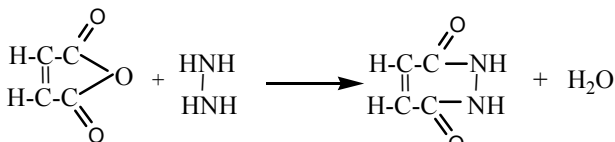
Թթվային խմբերի հաշվին առաջացնում են թթու և չեզոք աղեր, էսթերներ, ամիդներ և այլն:

Ի տարբերություն ֆումարաթթվի մալեինաթթուն տաքացնելիս առաջացնում է անհիդրիդ: Սա ապացուցում է, որ մալեինաթթուն ցիս-իզոմեր է.



մալեինաթթվի անհիդրիդ

Մալեինաթթվի անհիդրիդը օգտագործվում է օրգանական սինթեզներում: Մալեինաթթվի անհիդրիդից ստանում են հիդրազիդ, որը կենսաբանորեն ակտիվ նյութ է և օգտագործվում է որպես բույսերի աճը ճնշող միջոց.



հիդրազին

մալեինաթթվի հիդրազիդ

Մալեինաթթուն սննդարդյունաբերության մեջ օգտագործվում է որպես ճարպերի, յուղերի, չոր կաթի կայունացնող միջոց:

ԳԼՈՒԽ VII

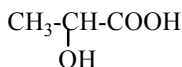
ԽԱՌԸ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԽՄԲԵՐՈՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Երկու և ավելի տարբեր տեղակալիչներ պարունակող միացությունները կոչվում են խառը ֆունկցիոնալ խմբերով միացություններ: Այս գլխում կժանոթանանք օքսի-, օքսոկարբոնաթթուների և օքսիմրջնաթթվի ածանցյալների հետ:

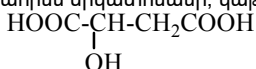
§ 7.1 ՕՔՍԻԹԹՈՒՆԵՐ

Օքսիթթուները կամ հիդրօքսիկարբոնական թթուները այն կարբոնական թթուներն են, որոնք կարբօքսիլային խմբից բացի, ածխաշրածնային ռադիկալում պարունակում են մեկ կամ մի քանի հիդրօքսիլային խմբեր:

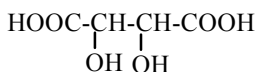
Կարբօքսիլային խմբերի թվով որոշում են օքսիթթուների հիմնայնությունը, իսկ հիդրօքսիլային խմբերի թվով, ներառյալ և կարբօքսիլային խմբի մեջ պարունակվողը, որոշում են օքսիթթուների ատոմայնությունը, օրինակ՝



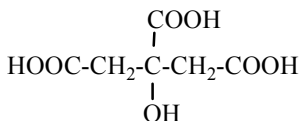
միահիմն երկատոմանի, կաթնաթթու



երկհիմն եռատոմանի, խնձորաթթու



երկհիմն քառատոմանի, զինեթթու



եռհիմն քառատոմանի, կիտրոնաթթու

§ 7.2 Միահիմն երկատոմանի օքսիթթուներ

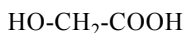
Միահիմն երկատոմանի օքսիթթուները հանդիսանում են միահիմն հագեցած կարբոնաթթուների մոնոհիդրօքսիլավոր ածանցյալները:

Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը

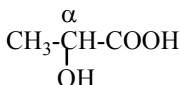
Հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամը՝ HOCOOH , օքսիմրջնաթթուն, կամ ածխաթթուն, այստեղ չի ուսումնասիրվում, քանի որ այս թթուն իր հատկություններով և ածանցյալներով կտրուկ տարբերվում է օքսիթթուներից և դիտարկվում է առանձին (էջ 261):

Օքսիթթուները, սովորաբար, ունեն պատահական անուններ (գլիկոլաթթու, կաթնաթթու և այլն): Միստենատիկ անվանակարգով կարդալով համապատասխան կարբոնաթթուն, ռադիկալում OH խմբի համար ավելացվում է հիդրօքսի նախածանցը, համապատասխան թվով ցույց տալով տեղը: Համարակալումը սկսվում է կարբօքսիլային խմբից:

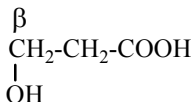
Ռացիոնալ անվանակարգի դեպքում հիդրօքսիլի տեղը ցույց է տրվում հունական այբուբենի տառերով (α -, β -, γ - և այլն) ապա ավելացվում է հիդրօքսի կամ օքսի- նախածանցը՝ այնուհետև տրվում է թթվի պատահական կամ տրիվիալ անունը.



օքսիքացախաթթու, գլիկոլաթթու



α -հիդրօքսի/օքսի/պրոպիոնաթթու, 2-հիդրօքսիպրոպանաթթու, կաթնաթթու



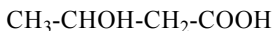
β -հիդրօքսիպրոպիոնաթթու, 3-հիդրօքսիպրոպանաթթու

Օքսիպրոպանաթթուները դիրքային իզոմերներ են, տարբերվում են հիդրօքսիլային խմբի դիրքով:

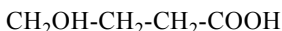
Օքսիկարագաթթուների մոտ հանդիպում ենք դիրքային և շղթայական իզոմերների.



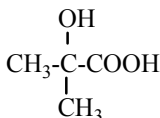
α -հիդրօքսիկարագաթթու, 2-հիդրօքսիբուտանաթթու



β -հիդրօքսիկարագաթթու, 3-հիդրօքսիբուտանաթթու



γ -հիդրօքսիկարագաթթու, 4-հիդրօքսիբուտանաթթու



α -հիդրօքսիդիկարագաթթու, 2-մեթիլ-2-հիդրօքսիպրոպանաթթու

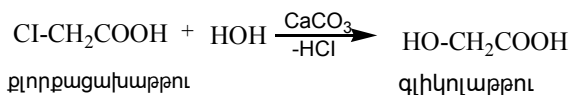
Բացի կառուցվածքային իզոմերներից օքսիթթուների մոտ բացահայտված է նաև տարածական իզոմերիայի մի տեսակ՝ օպտիկական իզոմերիան, որը կոչվում է այս գլխի վերջում:

Ստացման ընդհանուր եղանակները

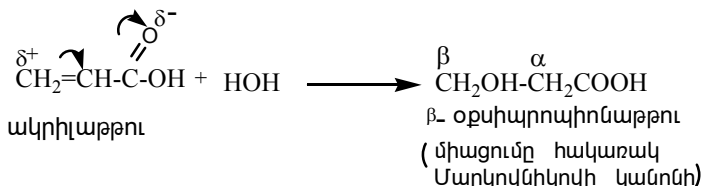
Քանի որ օքսիթթուները միաժամանակ պարունակում են հիդրօքսիլային և կարբօքսիլային խմբեր, կարելի է ստանալ երկու ճանապարհով.

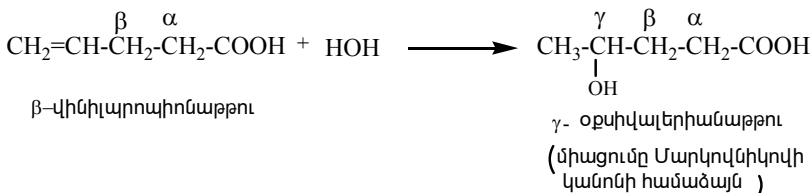
ա/ կարբոնական թթուներից՝ ներմուծելով հիդրօքսիլային խումբ
բ/ հիդրօքսիլավոր միացություններից՝ ներմուծելով կարբօքսիլային խումբ

ա/ 1. Հալոգենաթթուների հիդրոլիզ

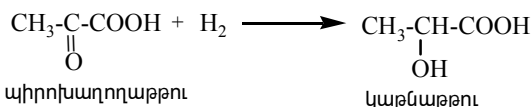


2. Էթիլենային շարքի կարբոնաթթուների հիդրատացում

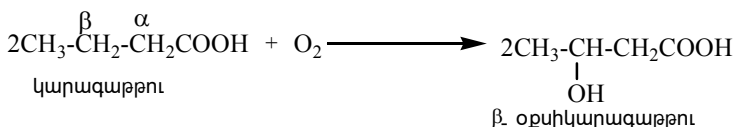




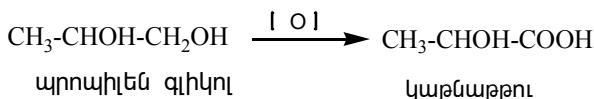
3. Օքսոթթւոնների հիդրում



4. Կարբոնաթթուների ֆերմենտատիվ օքսիդացում β -տեղում

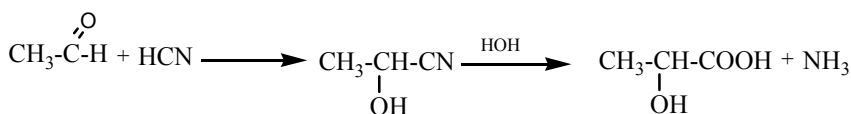


բ) 1. Առաջնային գլիկոլների թերի օքսիդացում



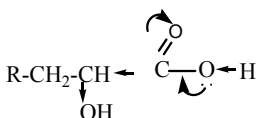
2. Օքսինիտրիլների հիդրոլիզ

Օքսինիտրիլները, որոնք ստացվում են ալդեհիդներից և կետոններից շատ հարմար են α -օքսիթթւոնների սինթեզի համար.



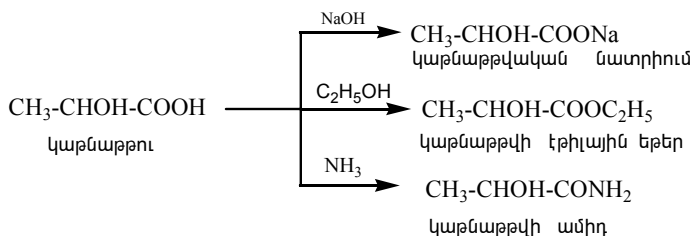
Ֆիզիկական հատկությունները: Օքսիթթւոնները հեղուկներ կամ մեծ մասամբ բյուրեղային նյութեր են: Ջրում ավելի լավ են լուծվում քան համապատասխան կարբոնական թթւոնները և ունեն ավելի մեծ դիսոցման աստիճան, ընդ որում α -օքսիթթւոնները ավելի ուժեղ են, քան համապատասխան β- կամ γ- թթւոնները՝ α > β > γ

Սա բացատրվում է հիդրօքսիլային խմբի առաջացրած էլեկտրաբացասական ինդուկցիայով.

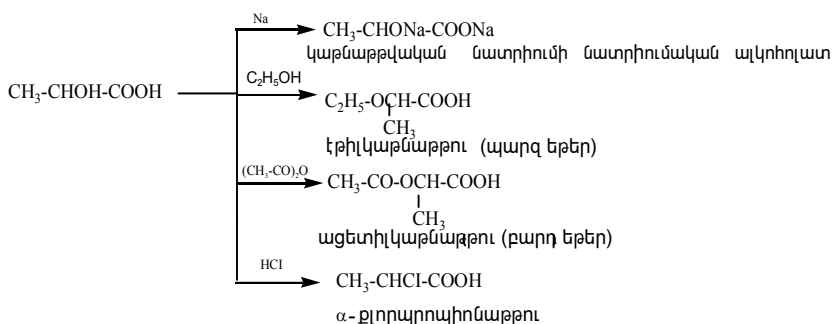


Քիմիական հատկությունները: Օքսիթթուները ցուցաբերում են թթուների և սպիրտների բնորոշ հատկությունները:

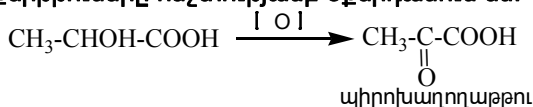
Օրինակ, որպես թթու առաջացնում են աղեր, էսթերներ, ամիդներ և այլն



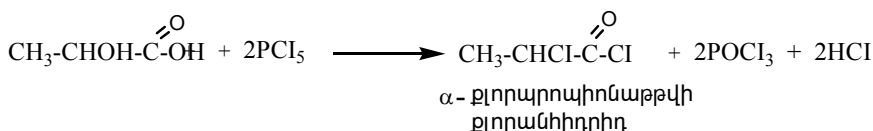
Սպիրտների պես առաջացնում են ալկոհոլատներ. պարզ էսթերներ, էսթերներ, հալոգենածանցյալներ և այլն.



Օքսիթթուները հեշտությամբ օքսիդանում են.

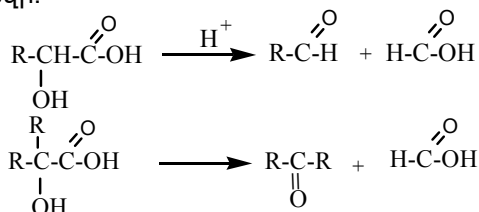


Ֆոսֆորի հալոգենածանցալի հետ միաժամանակ փոխազդում են երկու հիդրօքսիլային խմբերը.

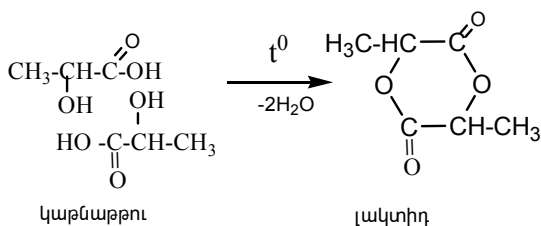


Օքսիթթուների բնորոշ ռեակցիաները

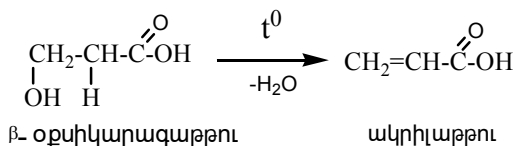
Օքսիթթուների մոլեկուլում հիդրօքսիլային և կարբօքսիլային խմբերի միաժամանակյա առկայությունը դրանց օժտում է որոշակի յուրահատկություններով. այսպես α -օքսիթթուները հանքային թթուների նոսր լուծույթների հետ տաքացնելիս տրոհվում են ալդեհիդի կամ կետոնի և մրջնաթթվի.



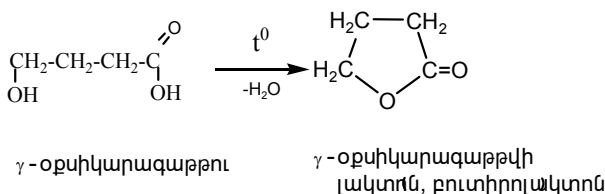
Բոլոր օքսիթթուները տաքացնելիս հեշտությամբ կորցնում են ջուր, առաջացնելով տարբեր արգասիքներ: Սա հիմք է ծառայում զանազանելու α , β , γ -օքսիթթուները մեկը մյուսից: Այսպես α -օքսիթթուները առաջացնում են օղակավոր էսթերներ /լակտիդներ/.



β -օքսիթթուներից գոյանում են չհագեցած կարբոնաթթուներ.



γ-,δ- օքսիթթւոնները ջուր կորցնելիս վեր են ածվում ներքին էսթերների /լակտոնների/.



Լակտոնային խմբակցությունը մտնում է մի շարք բնական նյութերի բաղադրության մեջ:

§ 7.3 Օպտիկական կամ հայելատարածական իզոմերիա

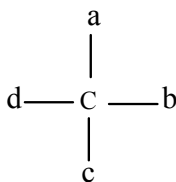
Կաթնաթթվի օրինակով ծանոթանանք տարածական իզոմերիայի մի նոր տեսակի՝ օպտիկական կամ հայելատարածական իզոմերիայի հետ:

Ֆիզիկայի դասընթացից հայտնի է, որ լույսը հանդիսանում է էլեկտրամագնիսական ալիքներ, որոնց տատանումները ուղղահայաց են դրանց տարածման ուղղությանը: Սովորական կամ բնական լույսի մոտ այդպիսի տատանումները տեղի են ունենում տարբեր հարթություններում: Եթե լույսի ճառագայթը անց են կացնում օպտիկական պրիզմայի միջով (Նիկոլի պրիզմա), ապա էլեկտրամագնիսական տատանումները կատարվում են միայն մեկ որոշակի հարթության վրա: Այդպիսի լույսը կոչվում է **բևեռացած**, իսկ այն հարթությունը, որին ուղղահայաց ուղղությամբ տեղի են ունենում բևեռացած լույսի տատանումները կոչվում է **բևեռացման հարթություն**:

Որոշ օրգանական նյութեր ընդունակ են պտտելու բևեռացած լույսի հարթությունը: Այդպիսի միացությունները կոչվում են **օպտիկապես ակտիվ** և գոյություն ունեն երկու **օպտիկական իզոմերների** ձևով: Դրանցից մեկը բևեռացած լույսի հարթությունը պտտում է աջ, մյուսը՝ նույն անկյան տակ ձախ: Աջ պտտումը նշանակում են (+), իսկ ձախը՝ (-) կամ համապատասխանաբար d և l: Այս նշանները դրվում են օպտիկական իզոմերի անվանումից առաջ: Այդպիսի իզոմերները կոչվում են **անտիպոդներ** կամ **էնանտիոմերներ** (հունարեն enantio՝ հակադիր): Աջ և ձախ պտտող օպտիկական իզոմերների

(օպտիկական անտիպոդների) հավասար քանակներով վերցրած խառնուրդը կոչվում է **ռացեմիկ խառնուրդ** կամ ուղղակի **ռացեմատ** և օպտիկապես ակտիվ չէ, բենեռացած լույսի հարթությունը ոչ աջ է պտտում, ոչ էլ ձախ նրա մեջ մտնող իզոմերների օպտիկական ակտիվության փոխադարձ չեզոքացման հետևանքով:

Հարց է առաջանում: Ինչո՞վ է բացատրվում որոշ օրգանական միացությունների օպտիկական ակտիվության դրսևորումը: Այս հարցի պատասխանը տրվել է Վանտ-Հոֆի և Լե-Բելի (1874թ) տեսութադրիկ տեսության հիման վրա; Ըստ այդ տեսության օպտիկական ակտիվությամբ են օժտված այն միացությունները, որոնց մոլեկուլներն ունեն ասիմետրիկ (ոչ սիմետրիկ) կառուցվածք, որը պայմանավորված է այդպիսի մոլեկուլների մեջ ածխածնի ասիմետրիկ ատոմի առկայությամբ: **Ածխածնի ասիմետրիկ ատոմ** է կոչվում այն ատոմը որին միացած են չորս տարբեր ատոմներ կամ ատոմների խմբեր.

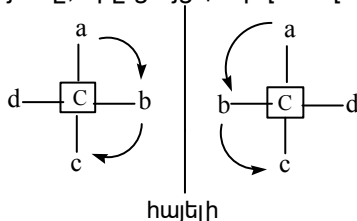


Մոլեկուլում ածխածնի մեկ ասիմետրիկ ատոմի առկայության դեպքում հնարավոր են երկու տարածական իզոմերներ, որոնց մեջ

ա) առկա են միևնույն ատոմները կամ ատոմական խմբերը

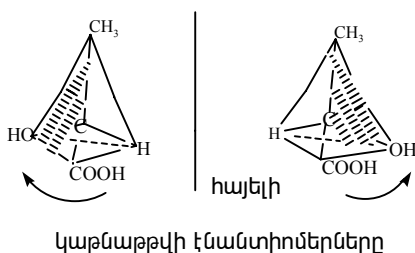
բ) խմբերի դասավորության հաջորդականությունը նույնն է (a,b,c,d)

գ) տարբեր է միևնույն ատոմների կամ ատոմական խմբերի հաջորդականության ուղղությունը, որը ցույց է տրված սլաքներով.

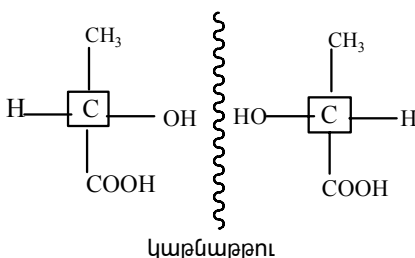


Այս երկու իզոմերները մեկը մյուսի նկատմամբ հայելային պատկերներ են, որի պատճառով էլ այս իզոմերները կոչվում են «հայելատարածական»: Տարածության մեջ իրար հետ չհամատեղվող մոլեկուլները համեմատում են ձեռքերի հետ և անվանում են նաև «խիրալ» (իունարեն «խերի»՝ ձեռք): Օպտիկական իզոմերները պատկերում են տես-

րաէդրիկ մոդելներով: Կաթնաթթվի (+) և (-) մոլեկուլների համար կունենանք հետևյալ մոդելները.



Ավելի հարմար է օգտվել Ֆիշերի կողմից առաջարկված պրոյեկցիոն բանաձևերից, որոնք հանդիսանում են տետրաէդրիկ մոդելների պրոյեկցիաները թղթի հարթության վրա: Դրա համար թղթի վրա տանում են ուղղահայաց գիծ և այն հատում են ասիմետրիկ ածխածնի ատոմների թվին համապատասխանող հորիզոնական գծերով.



Պրոյեկցիոն բանաձևերով օպտիկական իզոմերների անհամատեղելիությունը ստուգում են երկու ձևով.

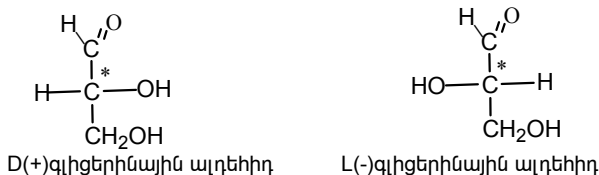
ա) իզոմերներից մեկը մտքով պոկում են հարթությունից և տեղադրում մյուսի վրա, եթե նման խմբերը իրար չեն համընկնում, ապա դրանում համոզվելու համար

բ) պրոյեկցիոն բանաձևերից մեկը շրջում են 180° և դարձյալ տեղադրում են երկրորդի վրա, եթե այս դեպքում էլ հաստատվում է անհամատեղելիությունը, ապա խոսքը վերաբերվում է օպտիկական իզոմերների:

Նշանակում է այս դեպքում տեղակալիչները տարբեր ձևով են դասավորված ածխածնի ասիմետրիկ ատոմի շուրջը:

Տեղակալիչների որոշակի դասավորությունը ասիմետրիկ ատոմի շուրջը կոչվում է **կոնֆիգուրացիա**: Պայմանականորեն ընդունված է,

այն օպտիկապես ակտիվ միացություններում, որոնց պրոյեկցիոն բանաձևում հիդրօքսիլը գտնվում է ածխածնի ասիմետրիկ ատոմից աջ պատկանում է D-շարքին, եթե ձախ՝ L-շարքին; Համեմատության համար որպես չափանիշ Ռոզանովի կողմից ընտրված է գլիցերինային ալդեհիդը.



Աստղանիշով նշվում է ածխածնի ասիմետրիկ ատոմը:

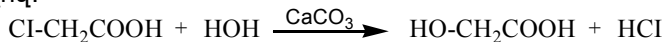
D- և L- նշանները ցույց են տալիս միայն ատոմների և ատոմների խմբերի տարածական համեմատական դասավորությունը ածխածնի ասիմետրիկ ատոմի շուրջը և կապ չունեն պատման անկյան ուղղության հետ: Գլիցերինալդեհիդի մոտ պատման նշանը և կոնֆիգուրացիան համընկնում են՝ D(+) և L(-), բայց սա պարտադիր պայման չէ: Օրինակ աջ պտտող կաթնաթթուն պատկանում է L-շարքին, ձախ պտտողը՝ D-շարքին: Առհասարակ անտիպոդների վերագրումը L- կամ D-շարքին նպատակահարմար է կատարել միայն շաքարների և α -ամինաթթուների համար:

Ստերեոիզոմերները, բացի բևեռացման հարթության պատման անկյան ուղղությունից ոչնչով չեն տարբերվում, դրանց ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները նույնն են, այնինչ ռացեմատները իրենց ֆիզիկական հատկություններով կտրուկ տարբերվում են իրենց ակտիվ ստերեոիզոմերներից:

§ 7.4. Միափմն երկատոմանի օքսիթթուների առանձին ներկայացուցիչները

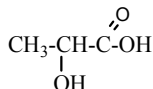


Բնության մեջ տարածված է հատկապես խակ պտուղների մեջ (խաղող): Սինթետիկ ձանապարհով ստանում են քլորքացախաթթվի հիդրոլիզով.



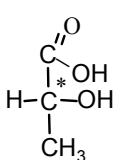
Օգտագործվում է օրգանական սինթեզում:

Կաթնաթթու (α -օքսիպրոպիոնաթթու)՝

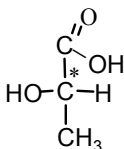


Պարունակում է ածխածնի մեկ ասիմետրիկ ատոմ, որին միացած են -H, -OH, -CH₃, և -COOH խմբերը:

Գոյություն ունի օպտիկական երկու իզոմերների և մեկ ռացեմատի ձևով



D(-)
-3,82°

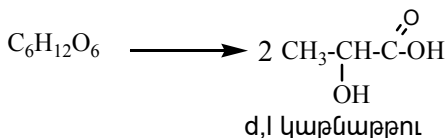
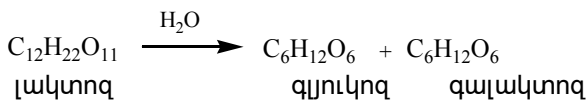


L(+)
+3,82°

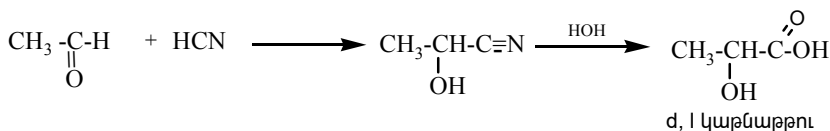
dl (ռացեմատ)

Ռացեմիկ կամ սովորական կաթնաթթու: Հայտնաբերվել է 1780թ. գերմանացի դեղագործ և քիմիկոս Շեելեյի կողմից թթված կաթի մեջ, որտեղից էլ ստացել է իր անունը: Հետագայում պարզվեց, որ կաթնաթթուն գոյանում է կաղամբի, վարունգի թթվեցման, պանրի հասունացման, խոտի սիլոսացման ժամանակ: Այս մթերքների թթվեցումը իրագործվում է կաթնաթթվային բակտերիաների կենսագործունեությամբ (խմորում) դրանց մեջ եղած շաքարային նյութերի հաշվին:

Շաքարային նյութերի խմորումից կաթնաթթվի առաջացումը պատկերվում է այսպես.



Սինթետիկ ճանապարհով ստանում են քացախալեհեիդից



d- Կաթնաթթու: Կաթնաթթվի ձախ պտտող իզոմերն է. առաջանում է շաքարների խմորումից այլ բակտերիաներով:

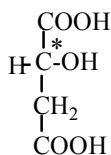
l- Կաթնաթթու: 1832թ. Լիբիխը մկաններից անջատեց l-կաթնաթթուն, որը ի տարբերություն d-կաթնաթթվի բևեռացած լույսի տատանման հարթությունը պտտում է աջ: Լիբիխը այդ թթվին անվանեց մսակաթնաթթու: Այն հանդիսանում է պահեստային պոլիսախարիդ՝ կենդանական օսլայի կամ գլիկոգենի տրոհման արդյունք: Աշխատանքի ժամանակ կաթնաթթվի պարունակությունը մկաններում կտրուկ աճում է, հանգստի ժամանակ կաթնաթթվի մի մասը դարձյալ վեր է ածվում գլիկոգենի, իսկ մյուս մասը օքսիդանում է մինչև CO_2 և H_2O :

Կաթնաթթուն օգտագործվում է կաշեզործության, տեքստիլ արդյունաբերության, բժշկության մեջ: Օժտված լինելով պահածոյացնող հատկությամբ նպաստում է անասնակերի սիլոսացմանը: Կերի շաքարները մասնակիորեն վեր են ածվում կաթնաթթվի, որը ապահովում է կերի որակը:

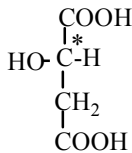
§ 7.5. Բազմաիմն բազմատոմանի օքսիթթուներ

խնձորաթթու կամ մոնօօքսիսաթթու

Երկիմն եռատոմանի օքսիթթու է, պարունակում է ածխածնի ասիմետրիկ ատոմ, գոյություն ունի երկու օպտիկական իզոմերների և ռացեմատի ձևով:



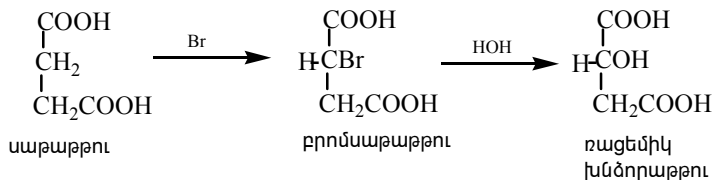
D (+) խնձորաթթու



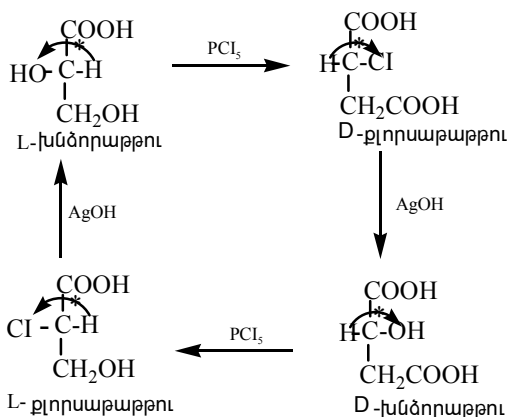
L(-) խնձորաթթու

Բնության մեջ տարածված է ձախ պտտող խնձորաթթուն՝ խակ պտուղների, հատկապես խնձորի մեջ, որտեղից էլ ստացել է իր անունը: Շատ խնձորաթթու են պարունակում նաև արոսի պտուղները, որտեղից էլ այն անջատում են:

Սինթետիկ ճանապարհով խնձորաթթու ստանում են սաթաթթվից:



Աշխատելով խնձորաթթուների հետ, Վալդենը կատարեց փոխադարձ անցում մի ստերեոիզոմերից մյուսին: Այս փոխակերպումները ստացել են «Վալդենյան դարձ» անունը և պատկերվում են հետևյալ կերպ.

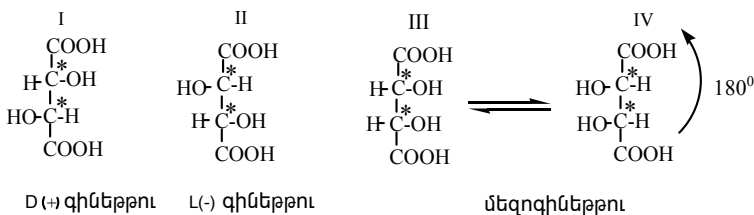


Խնձորաթթուն օգտագործում են սննդարդյունաբերության, հրուշակագործության, ոչ ալկոհոլային խմիչքների արտադրության մեջ, օրգանական սինթեզում (ստանում են ֆումարաթթու և մալեինաթթու):

Գինեթթու կամ դիօքսիսաթաթթու

Գինեթթուն իր մոլեկուլում պարունակում է ածխածնի ասիմետրիկ երկու ատոմ: Եթե մոլեկուլում առկա են ասիմետրիկ մի քանի կենտրոն (n), ապա օպտիկական իզոմերների՝ i թիվը որոշում են $i=2^n$ բանաձևով:

Ըստ այդ բանաձևի գինեթթուն պետք է ունենա չորս օպտիկական իզոմեր և երկու ռացեմատ.



Իրականում գինեթթուն ունի օպտիկապես ակտիվ երկու իզոմեր, մեկ օպտիկապես ոչ ակտիվ (ինակտիվ) իզոմեր և մեկ ռացեմատ:

Պատճառը պարզաբանելու համար ստուգենք իզոմերների անհամատեղելիությունը, դրանցից մեկը պտտելով 180° և տեղադրելով մյուսի վրա: Արդյունքում II-ը I-ի վրա չի համատեղվում, նշանակում է I և II օպտիկական անտիպոդներ են, իսկ IV-ը համատեղվում է III-ի հետ, հետևապես III և IV արտահայտում են միևնույն մոլեկուլի բանաձևը, որը համապատասխանում է մեզոգինեթթվին: Փաստորեն d և l գինեթթուները միմյանց հայելային պատկերներ են, իսկ մեզոգինեթթուն դրանց հայելային պատկերը չէ և հանդիսանում է d և l գինեթթուների դիաստերեոիզոմերը:

Դիաստերեոիզոմերները օպտիկական այն իզոմերներն են, որոնք իրար նկատմամբ հայելային պատկերներ չեն և տարբերվում են իրենց հատկություններով՝ եռման, հալման կետերով, լուծելիությամբ, պտտման անկյան մեծությամբ:

Այսպիսով իրարից տարբերվում են I, II և III բանաձևերը: Դրանց մոտ յուրաքանչյուր ասիմետրիկ կենտրոնի հետ կապված են $-\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ և $\text{H}-\text{C}-(\text{COOH})-\text{OH}$ խմբերը:

Ընդունենք, որ ջրածնի ատոմից կարբօքսիլի վրայով դեպի հիդրօքսիլ, պայմանավորում է բևեռացման հարթության պտտումը աջ (I բանաձևի վերին կեսը): Նույն բանաձևի ներքևի մասում դարձյալ H -, $-\text{COOH}$ և $-\text{OH}$ խմբերը նույնպես դասավորված են ժամացույցի սլաքի ուղղությամբ: Հետևապես բանաձևի ներքևի մասը դարձյալ ցույց է տալիս աջ պտտումը: Քանի որ նույն մոլեկուլի ներսում (I) պտտման անկյունները նման ուղղություն ունեն կգումարվեն. պայմանականորեն այն կարելի է գրել այսպես $+\alpha^\circ + (+\alpha^\circ) = +2\alpha^\circ$

Ըստ II բանաձևի մոլեկուլը կպատի ձախ՝ $-\alpha^\circ + (-\alpha^\circ) = -2\alpha^\circ$

Այժմ դիտարկենք III բանաձևը, որի վերևի կեսը նման է աջ պտտող գինեթթվին, իսկ ներքևի կեսը՝ ձախ պտտողին: Պտտման անկյունները փոխադարձաբար չեզոքացնում են իրար՝ $+\alpha^\circ + (-\alpha^\circ) = 0^\circ$ և մոլեկուլը դառնում է օպտիկապես ինակտիվ, չնայած պարունակում է ածխածնի ասիմետրիկ երկու ատոմ: Այսպիսով III բանաձևը մեզոգինեթթվի բա-

նաձևն է, որի ածխածինների երկու ասիմետրիկ ատոմներին միացած են նման դասավորությամբ նման խմբեր $-H$, $-COOH$ $-OH$ և $H-C-(COOH)-OH$ մոլեկուլը դարձնում են սիմետրիկ: $D(+)$ և $L(-)$ գինեթթուների համահավասար խառնուրդը առաջացնում է ռացեմատ, որը կոչվում է խաղողաթթու և օպտիկապես ինակտիվ է:

Առանձին ներկայացուցիչները

$D(+)$ Գինեթթու (գինեքարաթթու)

Բնության մեջ հանդիպում է խաղողի, խնձորի, արոսի մեջ: Թթու կալիումական աղի (գինեքարի) ձևով նստում է տակառների հատակին խաղողի հյութի խմորման ժամանակ:

Գինեթթուն ստանում են գինեքարից կամ սինթետիկ ճանապարհով: Գինեթթուն օգտագործում են սննդարդյունաբերության մեջ մրգահյութերի պատրաստման, խմորի փխրեցման, անալիտիկ քիմիայում կալիումի իոնի հայտնաբերման համար, բժշկության մեջ: Լայն կիրառություն են գտել նաև գինեթթվի աղերը: Կալիում-նատրիումական խառն աղը՝ $NaOOC-CHOH-CHOH-COOK \cdot 4 H_2O$, որը կոչվում է սեգնետյան աղ օգտագործում են ֆելինգի լուծույթ պատրաստելու համար, որով որակապես և քանակապես որոշում են վերականգնող հատկությամբ օժտված նյութերը (ալդեհիդները, շաքարները և այլն):

$L(-)$ Գինեթթու

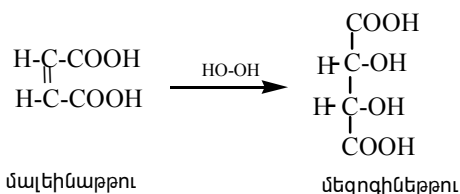
Բնության մեջ չկա, տարբերվում է d -գինեթթվից միայն պտտման անկյան մեծությամբ: Ստանում են խաղողաթթվից (d , l գինեթթու):

Մեզոգինեթթու

Ի տարբերություն d - և l -գինեթթուների մեզոգինեթթվի մոլեկուլն ունի ներքին սիմետրիա: Երկու կեսերը իրար հայելային պատկերներ են, տեղի է ունենում ներմոլեկուլային կոմպենսում, որի հետևանքով մոլեկուլը ինակտիվ է: d և l -գինեթթուները հիմքով տաքացնելիս առաջանում է մեզոգինեթթու:

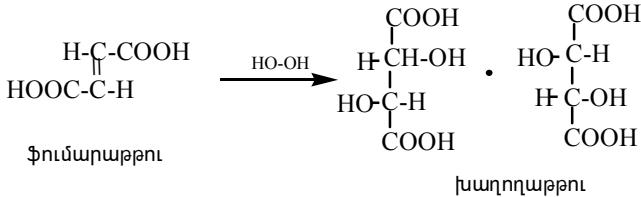


Սա նշանակում է, որ մեզոգինեթթուն գինեթթուների ամենակայուն ձևն է: Ստացվում է մալեինաթթվի օքսիդացումից.



Ուացեմիկ կամ d,l- գինեթթու (խաղողաթթու)

Խաղողաթթուն ոչ թե օպտիկապես ակտիվ գինեթթուների d- և l- պարզ խառնուրդն է, այլ քիմիական միացությունը կամ ռացեմիկ միացությունը: Տարբերվում է d- և l-գինեթթուներից աղերի ջրում ունեցած տարբեր լուծելիությամբ: Խաղողաթթուն առաջանում է ֆումարաթթուն H_2O_2 -ով օքսիդացնելիս.



Խաղողաթթուն բյուրեղանում է մեկ մոլեկուլ ջրով:

Օպտիկական իզոմերների բաժանումը ռացեմիկ միացություններից

Օրգանական միացությունների սինթեզի ժամանակ սովորաբար գոյանում են ռացեմիկ միացություններ: Գործնականում երբեմն անհրաժեշտ է լինում անջատել այս կամ այն անտիպոդը: Դա վերաբերում է հատկապես դեղամիջոցներին, քանի որ մարդու օրգանիզմը տարբեր վերաբերմունք է ցուցաբերում անտիպոդների նկատմամբ: Այս առումով մեծ հետաքրքրություն է առաջացնում ռացեմատներից անտիպոդների առանձնացումը:

Բաժանումը ունի նաև տեսական նշանակություն, քանի որ հնարավորություն է տալիս պարզաբանելու օրգանական միացությունների կառուցվածքը և կոնֆիգուրացիան: Գոյություն ունի ռացեմատները օպտիկական իզոմերների բաժանելու երեք եղանակ, որոնք հայտնաբերվել են նշանավոր ֆրանսիացի գիտնական Լուի Պաստյորի կողմից XIX դ. կեսերին գինեթթվի օրինակով:

1. Մեխանիկական եղանակ

Որոշակի պայմաններում թթուների ռացեմիկ խառնուրդի աղերը բյուրեղանում են առաջացնելով երկու տիպի բյուրեղներ, որոնք իրար նկատմամբ հայելային պատկերներ են (էնանտիոմորֆ ձևեր): Այդպիսի բյուրեղները կարելի է իրարից բաժանել մեխանիկական ճանապարհով, օրինակ, մանրադիտակի տակ պինցետով: Նման ձևով Պաստյորն անջատել է խաղողաթթվի ամոնիումնատրիումական աղի բյուրեղները $28^{\circ}C$ -ից ցածր ջերմաստիճանում:

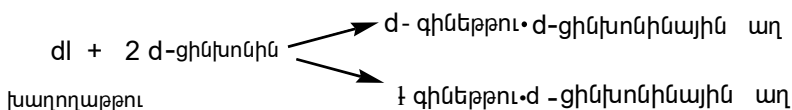
2. Կենսաբանական եղանակ

Որոշ բորբոսասանկեր իրենց կենսագործունեության ընթացքում սընվում են օպտիկական այն իզոմերով, որը բնության մեջ տարածված է:

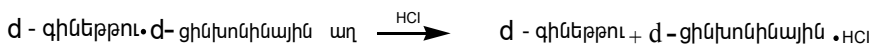
Մյուս ձևը մնում է և կարող է անջատվել մնացորդից: Օրինակ, թանաքագույն բորբոսը խաղողաթթվի լուծույթից օգտագործում է d- գինեթթուն, որոշ ժամանակից հետո կարելի է անջատել միայն l- գինեթթուն:

3.Քիմիական եղանակ

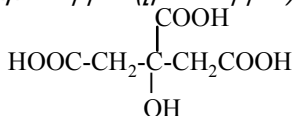
Այս դեպքում ռացեմատում եղած օպտիկական իզոմերները վեր են ածվում դիաստերեոիզոմերների, որոնք տարբերվում են իրենց հատկություններով (մասնավորապես լուծելիությամբ): Օրինակ, խաղողաթթվի վրա ազդում են օպտիկապես ակտիվ հիմքով (ժամանակին օգտագործվել է ալկալոիդ d-ցինխոնինը՝ օրգանական հիմք) որը թթուների հետ առաջացնում է երկու աղ հավասար քանակներով:



Այս աղերը դիաստերեոիզոմերներ են դրանցից մեկը անմիջապես նստում է բենզոլային լուծույթում: Առանձնացված աղերը մշակելով անօրգանական թթվով ստանում են ազատ գինեթթուները:



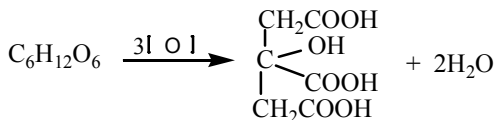
Կիտրոնաթթու (լիմոնաթթու)



Եռիմն քառատոմանի օքսիթթու է:

Բնության մեջ տարածված է կիտրոնի, խաղողի, ձակնդեղի, բալի, մորու պտուղների մեջ, մախորկայի տերևներում նիկոտինի կիտրոնաթթվական աղի ձևով:

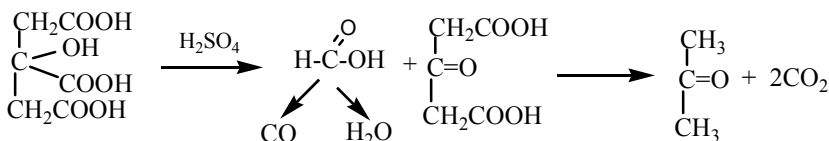
Գործնականում կիտրոնաթթուն ստանում են գլյուկոզի հատուկ խմորումից:



Աշակված է նաև լիմոնաթթվի ստացման արտադրական եղանակ մախորկայից:

Կիտրոնաթթուն սպիտակ բյուրեղական նյութ է, լավ է լուծվում ջրում, սպիրտում:

Կիտրոնաթթուն ծծմբական թթվի ներկայությամբ տաքացնելիս անջատվում է մրջնաթթու, միաժամանակ առաջանում է ացետոնդիկարբոնաթթու, որը հետագա տաքացումից վեր է ածվում ացետոնին:

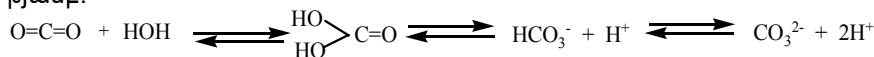


Կիտրոնաթթուն օգտագործվում է սննդարդյունաբերության մեջ՝ կոնֆետների, կրեմների, ոչ ալկոհոլային խմիչքների արտադրության ժամանակ, հրուշակագործության, տեքստիլ արդյունաբերության, լուսանկարչության, բժշկության մեջ (արյան պահածոյացում, հակաթույն):

§7.6 ԱԾԽԱԹԹՎԻ ԿԱՄ ՕՔՍԻՄՐԶՆԱԹՅՎԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Ածխաթթուն և նրա աղերը ուսումնասիրվում են անօրգանական քիմիայի դասընթացում: Օրգանական քիմիայի դասընթացում ուսումնասիրվում են ածխաթթվի քլորանհիդրիդները, էսթերները, ամիդները և այլն:

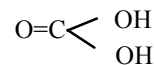
Ածխաթթուն, որը դիտվում է նաև որպես օքսիմրջնաթթու, անկայուն է, այն ազատ վիճակում հնարավոր չէ անջատել, ջրային լուծույթում գոյություն ունի խիստ դեպի ձախ տեղաշարժված հավասարակշռությամբ:



Ածխաթթվին որպես երկհիմն թթու պետք է համապատասխանեն մեկ և երկտեղակալված ածանցյալներ: Մեկ տեղակալված ածանցյալները անկայուն են, իսկ երկտեղակալված ածանցյալները կայուն են և ունեն գործնական կիրառություն:

§ 7.7 Ածխաթթվի հալոգեն անհիդրիդներ

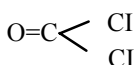
Ածխաթթվին համապատասխանում են երկու հալոգենանհիդրիդներ.



ածխաթթու



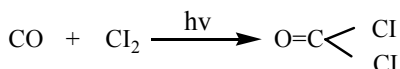
ոչ լրիվ քլորանհիդրիդ
(քլորածխաթթու)



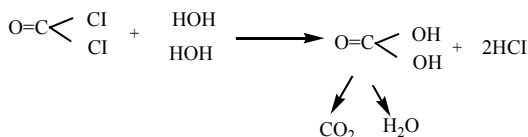
լրիվ քլորանհիդրիդ
(ֆոսգեն)

Քլորածխաթթուն անկայուն է, առաջացման պահին վեր է ածվում HCl -ի և CO_2 -ի, սակայն կայուն են էսթերները, որոնց կարելի է ստանալ ֆոսգենից:

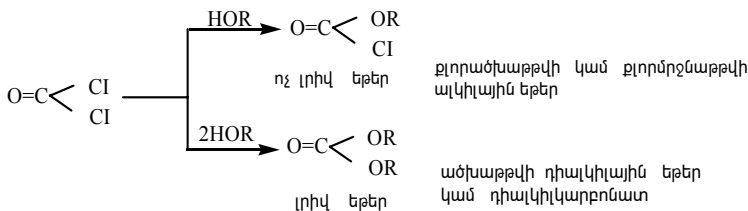
Ֆոսգենը առաջին անգամ ստացել է Պեվին 1811թ. ածխածնի (II) օքսիդի և քլորի փոխազդեցությունից արևի լույսի ներկայությամբ, այստեղից էլ ծագել է անունը՝ ֆոսգեն հունարեն նշանակում է լուսածին՝ « ֆոս»՝ լույս, «գենաո»՝ ծնում են:



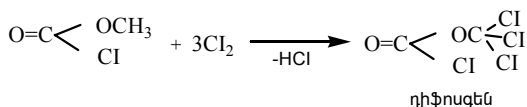
Արդյունաբերության մեջ ֆոսգենը ստանում են նույն ռեակցիայով, սակայն բարձր ջերմաստիճանում և ակտիվացված ածխի ներկայությամբ: Ֆոսգենը շատ ռեակցիոնունակ է, արագ հիդրոլիզվում է ջրից, առավելապես հիմքից.



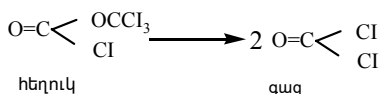
Ֆոսգենը քլորի հաշվին ռեակցվում է սպիրտների հետ, ընդ որում, կախված ռեակցիայի պայմաններից գոյանում են տեղակալման ոչ լրիվ և լրիվ արգասիքներ.



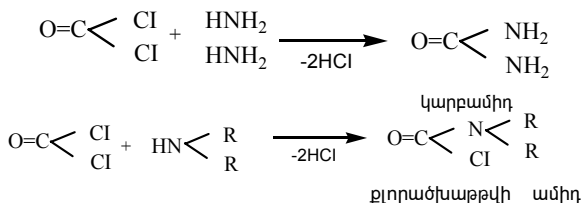
Այս ածանցյալներից հետաքրքիր են ոչ լրիվ եթերները, որոնք քլորի հաշվին կարող են մտնել տարբեր փոխարկումների մեջ: Քլորածխաթթվի մեթիլային եթերը կարող է մեթիլային խմբի հաշվին ռեակցվել քլորի հետ առաջացնելով դիֆոսգեն .



Դիֆոսգենը, ինչպես և ֆոսգենը մարտական թունավոր նյութ է ավելի պակաս շնչարգելող ազդեցությամբ, կայուն է, տաքացնելիս քայքայվում է փոխարկվելով երկու մոլեկուլ ֆոսգենի, այդ պատճառով էլ կոչվում է դիֆոսգեն:



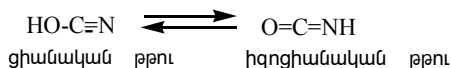
Ֆոսգենը լայն կիրառություն է գտել ածխաթթվի զանազան ածանցյալների ստացման համար: Այն փոխազդում է ամոնիակի և ամինների հետ.



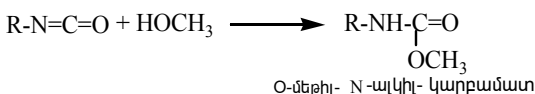
Հնարավոր է նաև, որ երկու քլորի ատոմները փոխազդեն մեկ մոլեկուլ առաջնային ամինի հետ.



Ալկիլիզոցիանատը ալկիլցիանատի իզոմերն է.

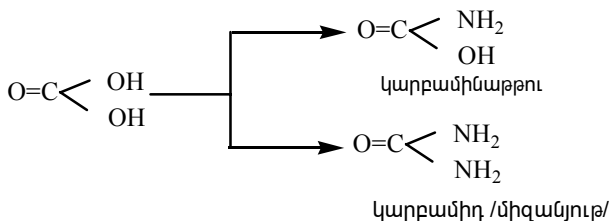


Ալկիլիզոցիանատներն օգտագործվում են օրգանական սինթեզում: Օրինակ սպիրտների ազդեցությամբ փոխարկվում են N,O-տեղակալված կարբամատների.

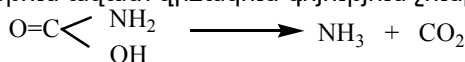


§7.8. Ածխաթթվի ամիդներ

Ածխաթթվին համապատասխանում են երկու ամիդներ.

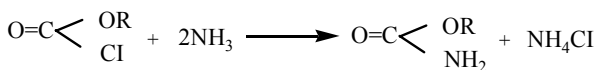
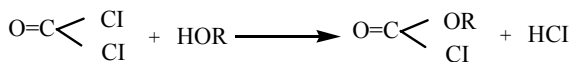


Կարբամինաթթուն ազատ վիճակում գոյություն չունի.



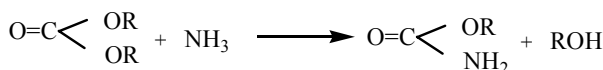
սակայն կայուն են այդ թթվի էսթերները, որոնք կոչվում են կարբամատներ կամ ուրետաններ և ինչպես վերևում ցույց տրվեց ստացվում

են իզոցհանատներից, ինչպես նաև ֆոսգենից: Այս նպատակի համար նախ ֆոսգենը փոխազդում են որևէ սպիրտի հետ, ստանում են քլորածխաթթվի էսթեր, իսկ վերջինս ռեակցիայի մեջ դնում ամոնիակի հետ.

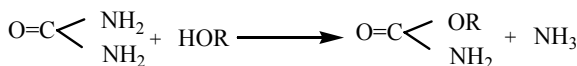


կարբամատ

Կարբամատների ստացման համար հարմար են նաև հետևյալ փոխարկումները.



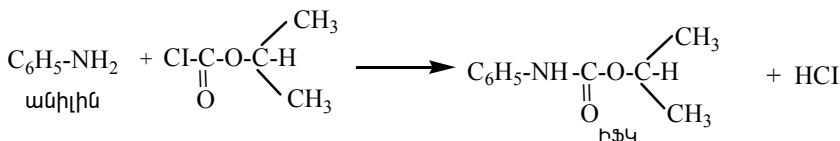
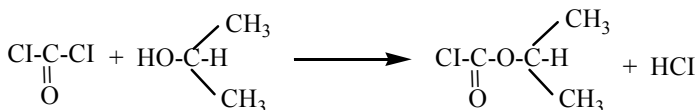
ածխաթթվի
դիալկիլէթեր



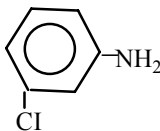
կարբամիդ

Կարբամատները արժեքավոր հատկություններով օժտված նյութեր են և օգտագործվում են բժշկության ու գյուղատնտեսության մեջ: Գյուղատնտեսության մեջ կիրառվում են որպես հերբիցիդներ: Այդ տեսակետից հայտնի են ԻՖԿ (իզոպրոպիլֆենիլկարբամատ) և քլոր-ԻՖԿ (քլորիզոպրոպիլֆենիլկարբամատ) պատրաստուկները:

ԻՖԿ ստանալու համար իզոպրոպիլսպիրտը փոխազդում են ֆոսգենի հետ, այնուհետև առաջացած քլորածխաթթվի իզոպրոպիլային էթերը ռեակցիայի մեջ են դնում անիլինի հետ.

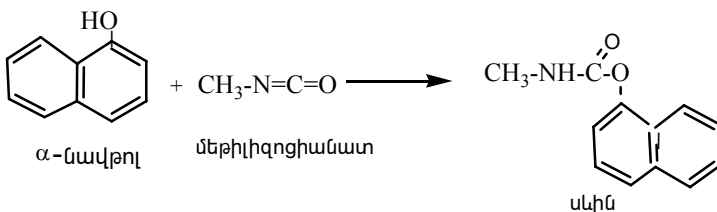


Քլոր-ԻՖԿ ստանալու համար անիլինի փոխարեն վերցնում են 3-քլորանիլին՝



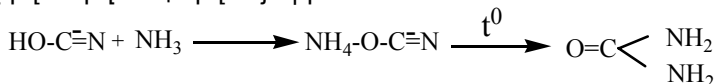
ԻՖԿ և քլոր-ԻՖԿ ընտրողաբար ազդող հերթիցիդներ են (էջ 468) օգտագործվում են երկշաքիլավոր բույսերի ցանքերում (բամբակ, կաղամբ, ձակնդեղ) միաշաքիլ մոլախոտերի ոչնչացման համար:

Որպես ինսեկտիցիդ օգտագործվում է α -նավթիլմեթիլկարբամատը (Սևին), որն ի տարբերություն քլորօրգանական ինսեկտիցիդների պալաս թունավոր է:

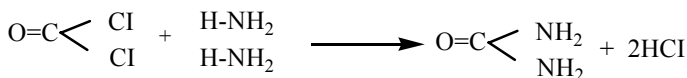


§ 7.9 Կարբամիդ (միզանյութ)

Կարբամիդը ածխաթթվի լրիվ ամիդն է: Հանդիսանում է կաթնասունների օրգանիզմում սպիտակուցային նյութերի փոխարկումների վերջանյութ: Սպիտակուցային նյութերի ազոտի 80%-ը օրգանիզմից անջատվում է միզանյութի ձևով: Մարդու մեզի մեջ այն կազմում է 2%: Մարդն օրական արտաթորում է 20-30գ միզանյութ: Առաջին անգամ միզանյութն անջատել են մեզից, իսկ սինթետիկ եղանակով միզանյութն առաջին անգամ ստացել է Վյուլլերը 1828թ. ամոնիումի ցիանատի ջրային լուծույթը գոլորշիացնելով, որի ժամանակ ամոնիումի ցիանատը իզոմերվում է միզանյութի:

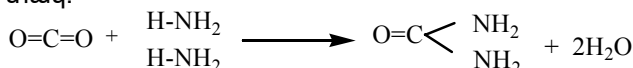


Միզանյութի կառուցվածքը հաստատվել է նաև այն ֆոսգենի և ամոնիակի փոխազդեցությամբ սինթեզելիս:

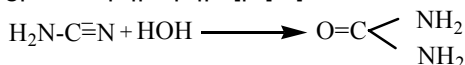


Հաշվի առնելով միզանյութի գործնական մեծ կիրառությունը մշակվել են դրա ստացման շատ եղանակներ.

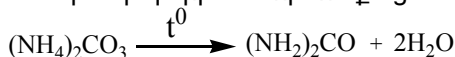
1. ածխաթթու գազից և ամոնիակից 130°C-ում 50 մթն. ճնշման տակ.



2. ցիանամիդի հիդրոլիզով.



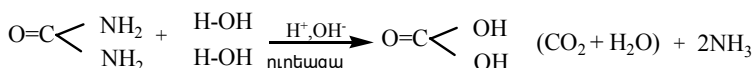
3. ամոնիումի կարբոնատի տաքացումով.



Կարբամիդի հատկությունները

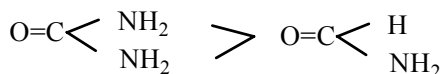
Կարբամիդը բյուրեղային նյութ է, լուծվում է ջրում և որոշ օրգանական լուծիչներում:

Միզանյութը հիմնային, թթվային միջավայրում, ինչպես նաև ուրեազա ֆերմենտի ներկայությամբ հիդրոլիզվում է վերածվելով ամոնիակի և ածխաթթու գազի.

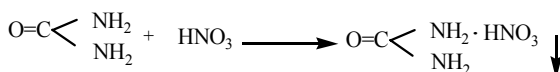


Այս ռեակցիայի հիման վրա կարբամիդն օգտագործվում է որպես պարարտանյութ (հողում հիդրոլիզվելով առաջացած ամոնիակը յուրացվում է բույսի կողմից) Նույն երևույթն է տեղի ունենում, երբ գոմաղբը որոշ ժամանակ մնում է լույսի տակ:

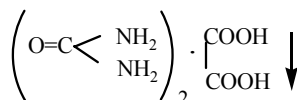
Որպես ամիդ ցուցաբերում է թույլ արտահայտված հիմնային և թթվային հատկություններ, ընդ որում հիմնային հատկություններով գերազանցում է թթուների ամիդներին.



Որպես միաթթվային հիմք միզանյութը միանում է մեկ մոլեկուլ ազոտական թթվի հետ.

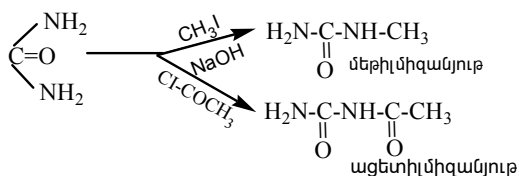


Առաջացած միզանյութի նիտրատը ջրում չի լուծվում և օգտագործվում է միջավայրից այն հեռացնելու համար: Օքսալաթթվի հետ միանում է երկու մոլեկուլ միզանյութ՝



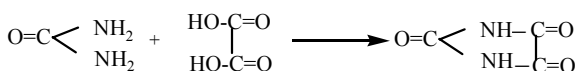
Միզանյութի օքսալատը նույնպես ջրում չի լուծվում և օրգանիզմում առաջացնում է նստվածք:

Միզանյութը ցուցաբերում է նաև թթվային հատկություններ, հանդես է գալիս որպես NH-թթու և կարող է մտնել ալկիլման ու ացիլման ռեակցիաների մեջ:



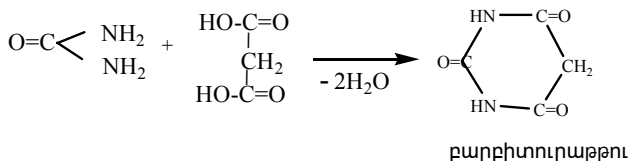
Կարբամիդի ածանցյալները կոչվում են *ուրեիդներ*:

Միզանյութը երկհիմն թթուների հետ առաջացնում է օղակավոր ուրեիդներ.

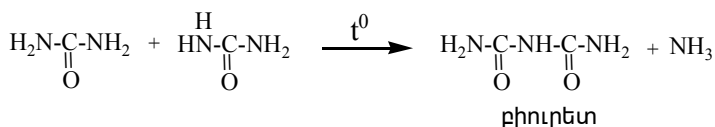


օքսալիլկարբամիդ /պարաբանաթթու\

Ուրեիդները քնաբեր միջոցներ են: Հատկապես կարևոր նշանակություն ունեն բժշկության մեջ բարբիտուրաթթվի (մալոնիլկարբամիդի) ածանցյալները.

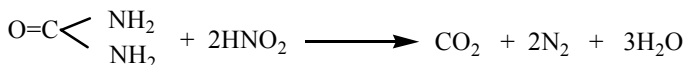


Միզանյութը տաքացնելիս անջատում է ամոնիակ գոյացնելով *բիուրետ*.

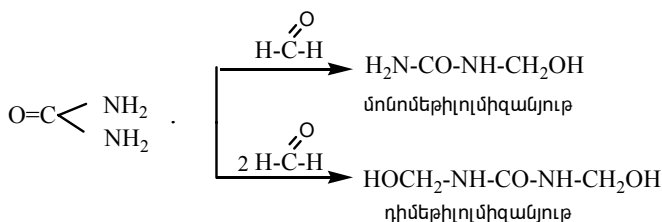


Բիուրետը պղնձի աղերի ալկալիական լուծույթի հետ առաջացնում է գունավորված կոմպլեքս: Կոմպլեքսագոյացման ռեակցիան բնորոշ է բոլոր այն միացություններին, որոնք պարունակում են $-\text{CO}-\text{NH}-$ խմբակցություն, օրինակ, սպիտակուցների մեջ պեպտիդային կապերի հայտնաբերման համար (էջ 424):

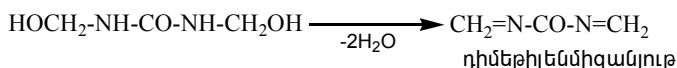
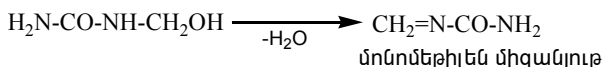
Միզանյութը քանակապես ռեակցվում է ազոտային թթվի հետ.



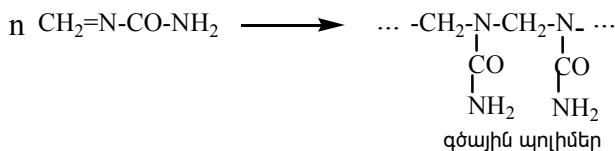
Անջատված ազոտի ծավալով քանակապես որոշում են միզանյութը: Միզանյութը կիրառվում է միզանյութֆորմալդեհիդային (կարբամիդային) խեժերի՝ ամինոպլաստների ստացման համար: Միզանյութի և ֆորմալդեհիդի փոխազդեցությամբ նախ ստացվում են դրա մոնո- կամ դիմերիլածանցյալները.



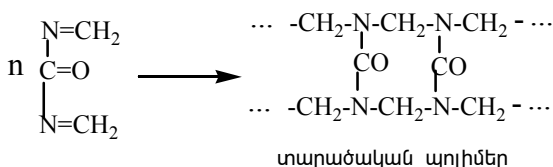
որոնք թթվային միջավայրում կորցնելով ջուր առաջացնում են մերիլենմիզանյութեր.



Ստացված մոմոներների պոլիմերումից առաջանում են գծային և տարածական պոլիմերներ.

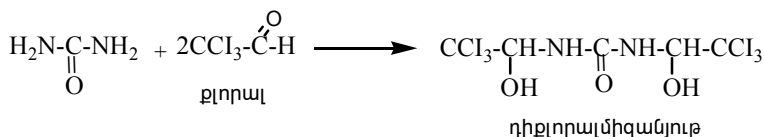


Դիմերիլենմիզանյութի պոլիմերման ժամանակ առաջացած պոլիմերի մոլեկուլում ամինախմբերը միանում են մեթիլենային կամրջակներով.



Կարբամիդային պոլիմերները լուսակայուն, կարծր և մատչելի են ֆենոլֆորմալդեհիդային խեժերի համեմատությամբ: Օգտագործվում են լաքերի, սոսինձների, սպառման առարկաների, արհեստական կաշվի և այլ միջոցների արտադրության համար: Միզանյութն օգտագործվում է որպես երկարատև ազդեցության պարարտանյութ, այն միաժամանակ որոշող կենդանիների համար սննդանյութ է. նրանց ստամոքսում միկրոօրգանիզմների օգնությամբ սինթեզվում են սպիտակուցներ, հետևաբար միզանյութը հանդիսանում է ոչ սպիտակուցային ազոտի լրացուցիչ աղբյուր:

Միզանյութի որոշ ածանցյալներ հերբիցիդներ են (էջ 468)



Օժտված են նույն հատկություններով, ինչոր ԻՖԿ և Զլոր-ԻՖԿ:

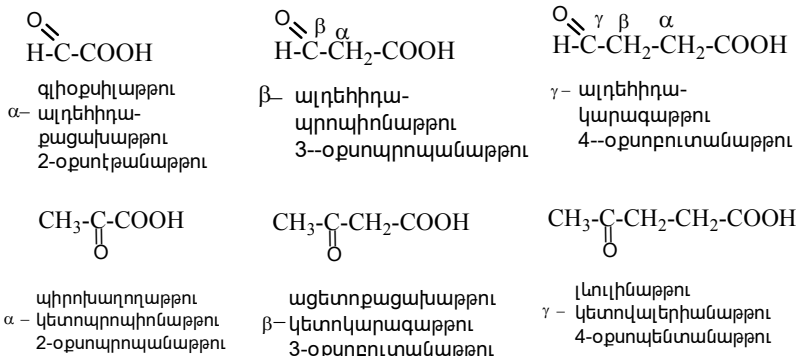
§ 7.10. ԱԼԴԵՀԻԴԱ- ԵՎ ԿԵՏՈՅԹՈՒՆՆԵՐ (Օքսոթթուներ)

Ալդեհիդա- և կետոթթուները այն կարբոնական թթուներն են, որոնք իրենց կառուցվածքում կարբոքսիլային խմբից բացի պարունակում են ալդեհիդային կամ կետոնային խումբ:

Անվանակարգը: Օքսոթթուների համար գործածական են պատահական անունները, որոնք կապված են դրանց ստացման եղանակների հետ:

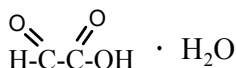
Ռացիոնալ անվանակարգի դեպքում ալդեհիդային կամ կետոնային խմբի դիրքը կարբոքսիլայինի նկատմամբ ցույց է տրվում հունական այբուբենի տառերով (ինչպես օքսիթթուների մոտ):

Միջազգային անվանակարգով կարդալիս ալդեհիդային կամ կետոնային խմբի տեղը ցույց է տրվում համապատասխան թվով ավելացնելով «օքսո» նախածանցը (համարակալումը կարբոքսիլային խմբից)։



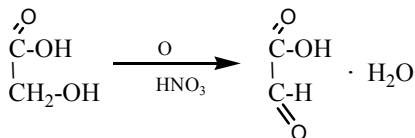
§ 7.11. Ալդեհիդաթթուներ

Ալդեհիդաթթուների պարզագույն ներկայացուցիչը *գլիոքսիլաթթուն* (գլիոքսալաթթուն) է: Միակ α-ալդեհիդաթթուն է: Գլիոքսիլաթթուն գոյություն ունի միայն բյուրեղահիդրատի ձևով՝

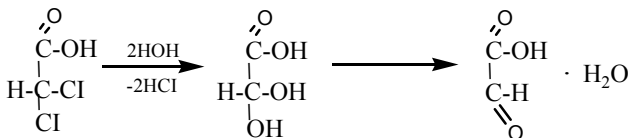


Շատ է տարածված բնության մեջ, հատկապես խակ մրգերում:

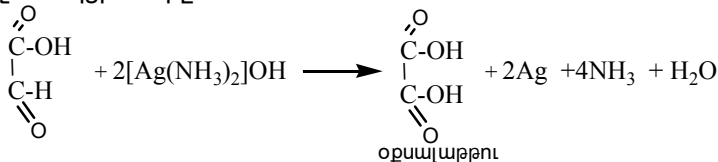
Սինթետիկ ճանապարհով առաջին անգամ ստացել են գլիկոլաթթվի զգույշ օքսիդացումից ազոտական թթվով.



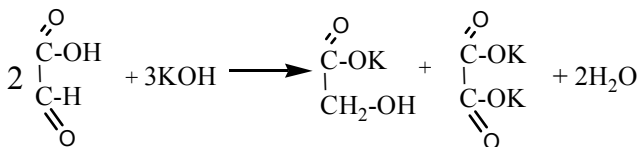
Այն կարելի է ստանալ դիքլորքացախաթթվի հիդրոլիզով.



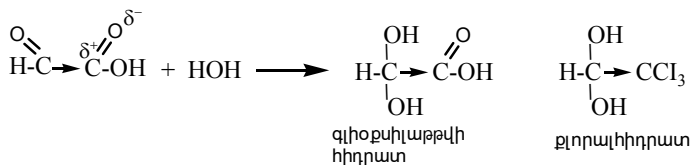
Գլիոքսիլաթթուն տալիս է ալդեհիդներին (արծաթիօքսիդի ամոնիակային լուծույթի, ցիանջրածնական թթվի, բիսուլֆիտի, հիդրօքսիլամինի և այլն) և կարբոնական թթուներին (աղազոյացում, էսթերներ) բնորոշ ռեակցիաները.



Հիմքերի հետ տաքացնելիս գլիոքսիլաթթուն վեր է ածվում գլիկոլաթթվի և օքսալաթթվի աղերի (Կանիցարո).



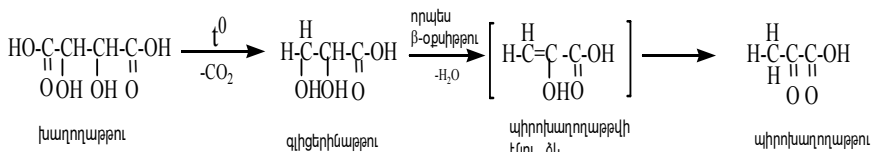
Գլիոքսիլաթթվի բյուրեղահիդրատ առաջացնելը հետևանք է ալդեհիդային խմբի բևեռացված լինելուն հարևան կարբօքսիլային խմբի էլեկտրոնոակցեպտոր հատկության շնորհիվ (մնան է քլորալին).



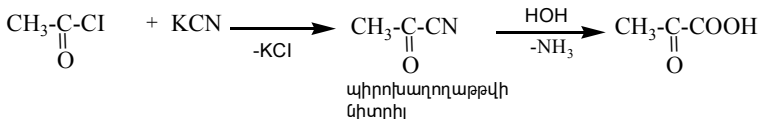
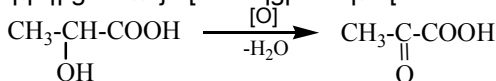
§ 7.12. Կետոթթուներ

α-Կետոթթուներ: Պիրոխաղողաթթու՝ $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}$

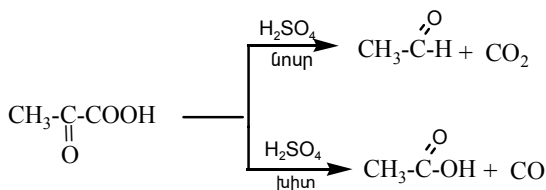
Պիրոխաղողաթթուն առաջին անգամ ստացել են խաղողաթթվի պիրոլիզից (այստեղից էլ ստացել է իր անունը)։



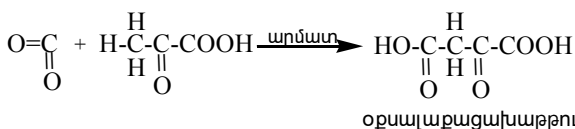
Պիրոխաղողաթթուն կարելի է ստանալ կաթնաթթվի օքսիդացումից կամ ացետիլքլորիդից հետևյալ ռեակցիաներով։



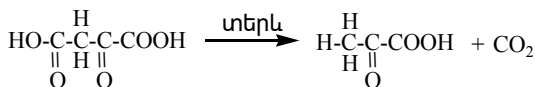
Պիրոխաղողաթթուն ջրում լավ լուծվող, քացախի հոտով հեղուկ է։ Պիրոխաղողաթթվի մոլեկուլում երկու ֆունկցիոնալ խմբերի մոտ լինելը անդրադառնում է թթվի քիմիական հատկությունների վրա։ Այն ավելի ուժեղ թթու է, քան քացախաթթուն և ավելի ակտիվ է, քան սովորական կետոնները։ α-Կետոթթուներին բնորոշ է դեկարբօքսիլումը՝ նոսր ծծմբական թթվով և դեկարբոնիլումը՝ խիտ ծծմբական թթվով տաքացնելիս։



Պիրոխաղողաթթուն հանդիսանում է սպիրտային և այլ խմորումների միջանկյալ արգասիքներից մեկը: Պիրոխաղողաթթուն կարևոր դեր է խաղում նյութափոխանակության մեջ: Առաջանում է բուսական և կենդանական օրգանիզմներում շաքարների, ճարպերի, սպիտակուցների փոխարկումների ժամանակ (Կրեբսի ցիկլ): Բնագիտության մեջ, սկզբնական շրջանում, այն կարծիքն էր իշխում, որ բույսերը ֆոտոսինթեզի ժամանակ անհրաժեշտ ածխաթթու գազը յուրացնում են միայն տերևներով: Հետագայում պարզվեց, որ բույսերը CO_2 կարող են յուրացնել նաև արմատներով, իսկ դա կատարվում է պիրոխաղողաթթվի միջոցով հատուկ ֆերմենտի ազդեցությամբ:

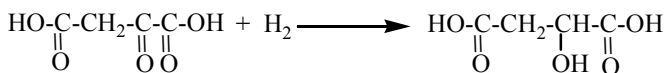


Օքսալաքացախաթթուն բարձրանալով դեպի տերևները դեկարբօքսիլվում է և առաջացած պիրոխաղողաթթուն դարձյալ իջնում է արմատները:

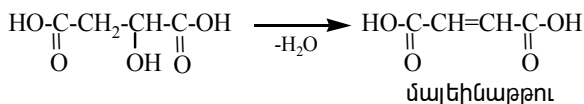


Պիրոխաղողաթթուն, այսպիսով, կատարում է CO_2 -ի տեղափոխողի դերը, հանդիսանալով ածխաթթվի լրացուցիչ աղբյուր ֆոտոսինթեզի համար (էջ 290):

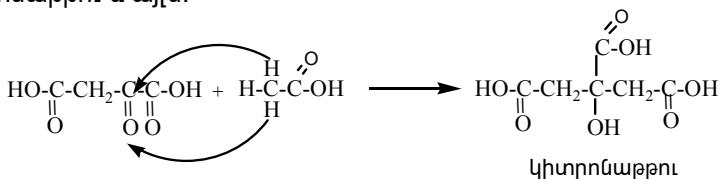
Օքսալաքացախաթթուն բացի դեկարբօքսիլումից կարող է մասնակցել այլ օրգանական միացությունների սինթեզին. օրինակ՝ միանալով ջրածնի հետ առաջացնում է խնձորաթթու:



վերջինս ենթարկվելով դեհիդրատացման վեր է ածվում մալեինաթթվի:



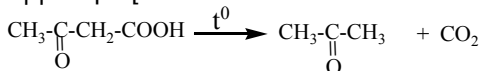
Օքսալաքացախաթթուն միանալով քացախաթթվի հետ գոյացնում է կիտրոնաթթու և այլն.



§ 7.13.β-Կետոթթուներ

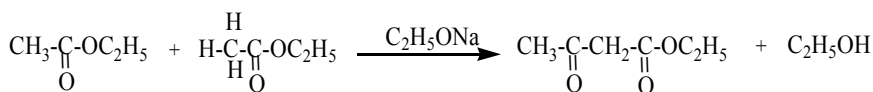
Ացետոքացախաթթու՝ $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Առաջին անգամ հայտնաբերվել է շաքարախտով հիվանդների մեզի մեջ: Անկայուն թթու է, մեղմ տաքացումից տրոհվում է առաջացնելով ացետոն և ածխաթթու գազ.

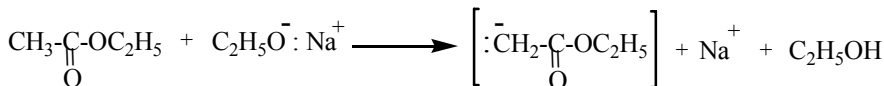


Ացետոքացախաթթվի ածանցյալներից գործնական և տեսական կարևոր նշանակություն ունի էթիլային էսթերը, որը ուղղակի անվանում են ացետոքացախաթթվական եթեր:

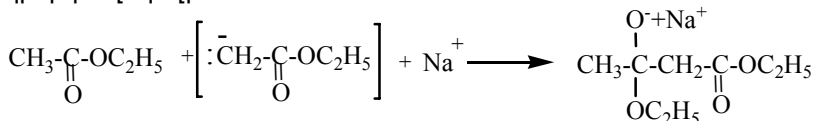
Վերջինս ստանում են Կլայզենի բարդ եթերային կոնդենսումով՝ քացախաթթվի էթիլային էսթերի երկու մոլեկուլների փոխազդեցությունից նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ.



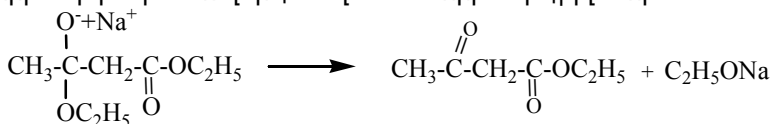
Ռեակցիայի մեխանիզմը հիշեցնում է ալդոլային կոնդենսումը: Ռեակցիայի առաջին փուլում, նատրիումի ալկոհոլատի ազդեցության տակ առաջանում է էթիլացետատի անիոնը.



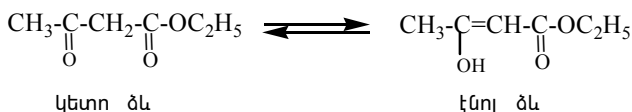
Այս անիոնը, լինելով ուժեղ նուկլեոֆիլ, միանում է էթիլացետատի երկրորդ մոլեկուլին.



Առաջացած նոր անիոնը կայունացման փուլում վեր է ածվում ացետոքացախաթթվական եթերի անջատելով էթիլատ իոն, որը նատրիումի իոնի հետ վեր է ածվում նատրիումի էթիլատի:



Երկու կարբոնիլային խմբի միջև $-CH_2-$ -ի ջրածնի ատոմները շատ շարժունակ են, որի շնորհիվ կետոխմբի թվածնի ատոմը դրանցից մեկը կարող է միացնել իրեն, որի արդյունքում այս էսթերը հանդես է գալիս երկու կառուցվածքով.



Կեսոն ձև

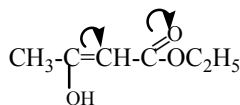
էնոյ ձև

Իզոմերիայի այս տեսակը կոչվում է տաուտոմերիա:

Տառադրամերի ան Երևոյն է, Երբ նյութը կարող է միաժամանակ գոյություն ունենալ մի քանի իզոմերների ձևով, որոնք ինքնաբերաբար անցնում են մեկը մյուսին և գտնվում են շարժուն հավասարակշռության վիճակում:

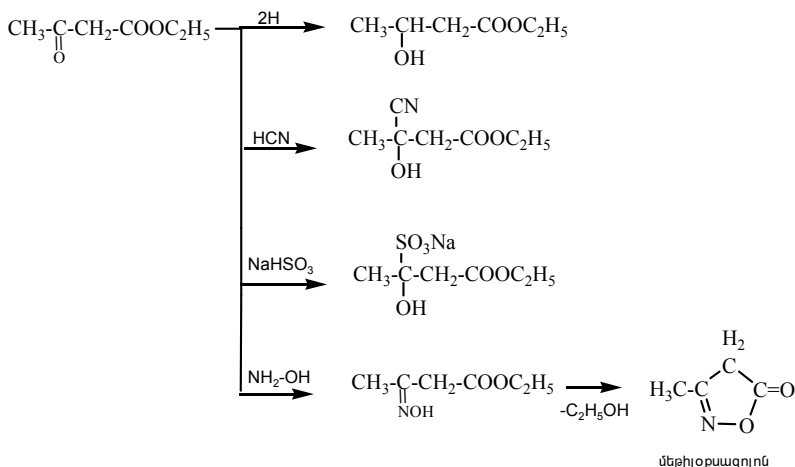
Տառաւորները հայի այս ձևը կոչվում է կետոտ-էնդոլային տառաւորները:

Տառւտոմներ խառնուրդում գերակշռում է կետո ձկի պարունակությունը՝ մոտ 92%, էնոլ ձևը համեմատաբար կայուն է մոլեկուլում զուգորդված կապերի առկայության շնորհիվ:



Քիմիական առումով ացետոքացախաթթվական էսթերը ընդունակ է ռեակցվելու և՛ կետոնային և թե՛ էնոլային ձևերի հաշվին:

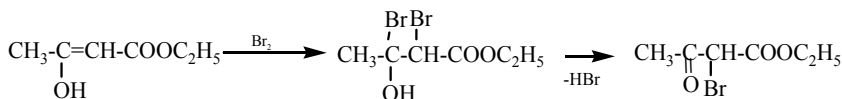
Ռեակցիաներ կետոնային ձևի հաշվին



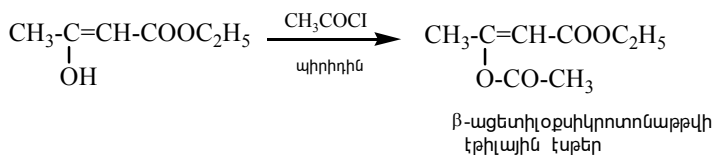
Առաջացած օքսիմը լինելով անկայուն, հեշտությամբ կորցնում է սպիրտ վերածվելով հետերոցիկլիկ միացության:

Ռեակցիաներ էնոլային ձևի հաշվին.

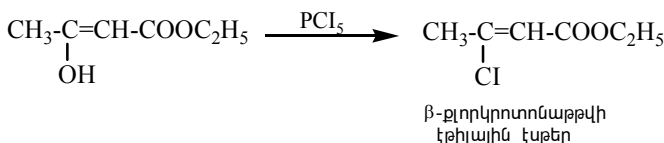
Ացետոքացախաթթվական էսթերը տալիս է էնոլներին բնորոշ որակական ռեակցիա՝ կարմրամանուշակագույն գունավորումով կոմպլեքս միացության առաջացումը FeCl_3 -ի հետ: Բրոմի հետ, փոխազդելով, կրկնակապի հաշվին, առաջացնում է դիբրոմիդ, որը հեշտությամբ կորցնելով բրոմաջրածին վեր է ածվում կետոնային ձևի ածանցյալի.



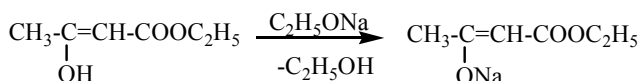
Ացետիլքլորիդի հետ առաջացնում է ացետոքացախաթթվական էսթերի օ- ացետիլածանցալլ.



Որպես սպիրտ փոխազդում է ֆոսֆորի պենտաքլորիդի հետ.



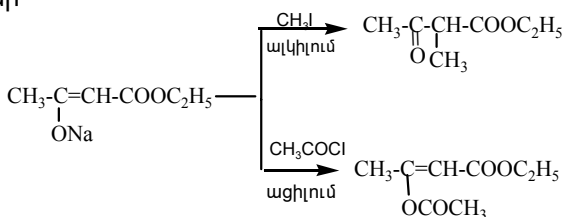
Մետաղական նատրիումի կամ նատրիումի ալկոհոլատի ազդեցությամբ գոյանում է ացետոքացախաթթվական էսթերի նատրիումական ածանցյալը.



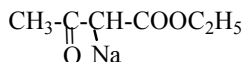
Նեանեյանովի հետազոտությունները ցույց են տվել, որ նշված նատրիումական ածանցյալը գոյություն ունի միայն էնոլ ձևով, որի մեջ թթվածնի բացասական լիցքը տեղաշարժված է դեպի ածխածինը և այդ պատճառով առաջանում է երկու մուկլեոֆիլ ռեակցիոն կենտրոն, էնոլատը ձեռք է բերում երկակի ռեակցիոն ունակություն.



Կախված ռեագենտի բնույթից կարող են առաջանալ O- և C-ածանցյալներ



Ալկիլման ժամանակ առաջանում է C-ածանցյալ, կարծես թե նատրիումացետոքացախաթթվական էսթերը ցուցաբերում է

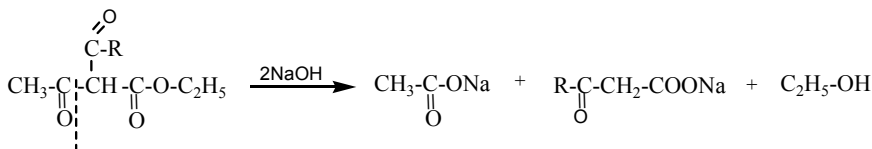
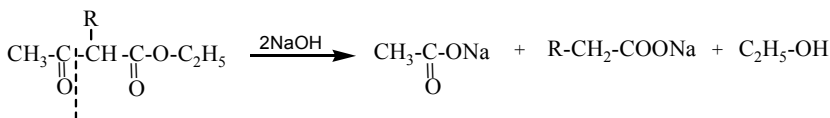
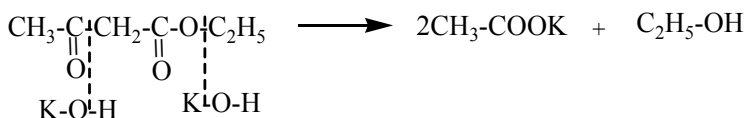


կառուցվածք:

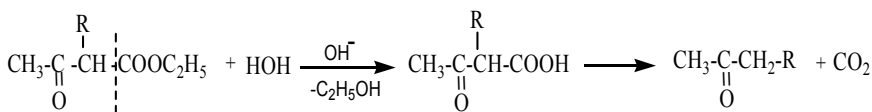
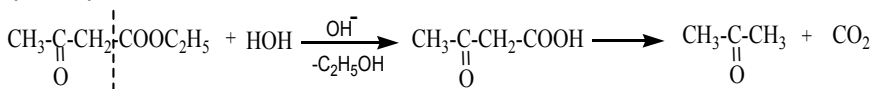
Սա ռեակցիա է ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխությամբ:

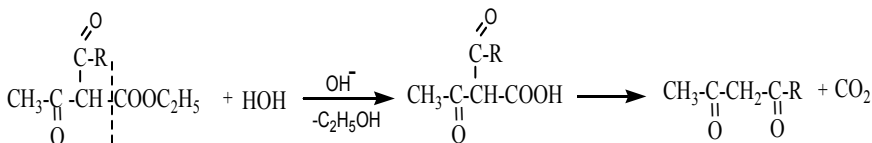
Ացետոքացախաթթվական էսթերի ալկիլ- և ացիլածանցյալները ելանյութ են հանդիսանում տարբեր փոխարկումների համար: Կարևոր նշանակություն ունի այդ միացությունների, ինչպես նաև բուն ացետոքացախաթթվական էսթերի թթվային և կետոնային տրոհումը:

Ացետոքացախաթթվական էսթերի և իր ածանցյալների թթվային ձեղքումը իրականացվում է հիմքերի սպիրտային խիտ լուծույթներով և հանգեցնում է տարբեր կարբոնաթթուների առաջացմանը.



Կետոնային ձեղքումը իրականացվում է հիմքերի կամ թթուների նոսր լուծույթներով. սկզբում էսթերը հիդրոլիզվում է, ապա առաջացած β-կետոթթուն դեկարբոքսիլվում է վերածվելով համապատասխան կետոնի.





Այսպիսով ացետոքացախաթթվական էսթերի, և նրա ալկիլ- ու ացիլ- ածանցյալների թթվային և կետոնային ճեղքումից կարող են ստացվել քացախաթթու և իր հոմոլոգները, նաև ացետոն և իր հոմոլոգները, դի- կետոններ, կետոթթուներ և այլն:

§ 7.14. ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆՈՒ

Կարբոնական թթուների արտադրությունները էկոլոգիական անվտանգության տեսակետից կազմակերպվում են այնպես, ինչպես օրգանական սինթեզի հետ կապված մյուս արտադրությունները:

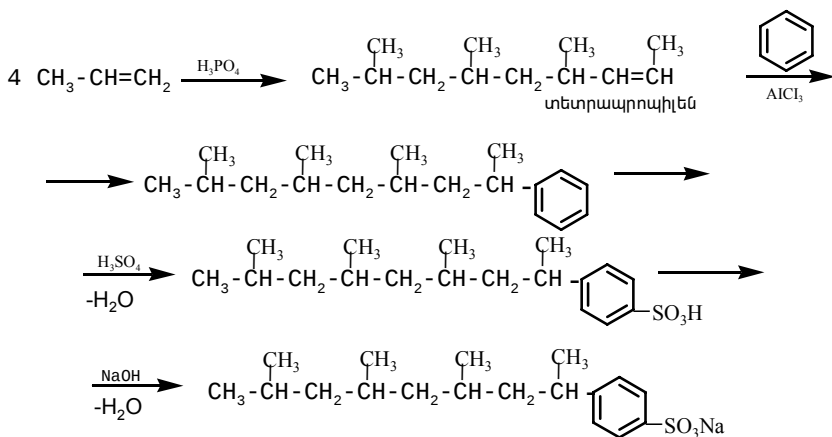
Այստեղ դիտարկման է արժանի կարբոնաթթուների հետ այս կամ այն չափով առնչվող մեծատոննաժ արտադրության երկու բնագավառ.

ա) Մակերեսորեն ակտիվ նյութեր (ՄԱՆ)

Օրգանական սինթեզի վերջնական արտադրատեսակների մեջ ՄԱՆ-ը գրավում են երկրորդ տեղը բարձրամոլեկուլային սինթետիկ նյութերից հետո: ՄԱՆ-ի կիրառության և արտադրության ծավալներն աշխարհում մշտապես աճում են, որի համար էլ դրանց օգտագործման էկոլոգիապես գրագետ խնդիրները դառնում են խիստ արդիական:

Բուսական և կենդանական հումքի սահմանափակումը (աշխարհում սննդամթերքի աճող դեֆիցիտի պայմաններում) բացատրում է օձառների արտադրության կրճատման անհրաժեշտությունը և ՄԱՆ-ի արտադրության զարգացումը: Իրականում օձառների արտադրության ընդհանուր ծավալը նվազում է տնտեսական օձառների արտադրության կրճատման հաշվին: Դրա հետ միասին աճում է հոտավետ օձառների արտադրությունն ու տեսականին, քանի որ դրանց, այսինքն բընական ճարպային թթուների նատրիումական աղերին անվտանգ փոխարինողներ դեռևս չեն առաջարկված: Տնտեսական, կենցաղային, տեխնոլոգիական նպատակների համար ներկայումս, հիմնականում, օգտագործվում են սինթետիկ լվացող միջոցներ (ՍԼՄ): Վերջիններիս օգտագործման ծավալների աճն առաջ է բերում հոսքաջրերի էկոլոգիական վտանգ, որովհետև դժվարանում է նրանց վնասագերծումը:

Ճարպային չճյուղավորված կարբոնաթթուների օժառները հեշտությամբ քայքայվում են միկրոօրգանիզմներով, մինչդեռ ճյուղավորված ածխաջրածնային (հատկապես չորրորդային ածխածնի ատոմով) շղթա պարունակող ՍԼՄ-ը դժվարությամբ են ենթարկվում քայքայման (բիոդեգրատացիա), արդյունքում խախտվում է հոսքաջրերի բնական կենսաբանական մաքրումը ՍԼՄ-ից, տեղի է ունենում դրանց կուտակումը ջրամբարներում և հողում: Այդ պատճառով շատ երկրներում, արգելված է ճյուղավորված ալկիլբենզոլսուլֆոնատների կիրառությունը, չնայած դրանք ստացվում են մատչելի տեխնոլոգիայից բենզոլի ալկիլման ենթարկելիս:



Չճյուղավորված գծային ալկան- և ալկիլբենզոլսուլֆոնատները, ալկիլսուլֆատները, հատկապես վերջիններս, նշանակալիորեն դյուրին են քայքայվում միկրոօրգանիզմներով, քան ճյուղավորվածները: Ալկիլսուլֆատների սինթեզի համար անհրաժեշտ սպիրտներն ստանում են բնական ծագում ունեցող ճարպաթթուներից, սինթետիկ ճարպաթթուներից (ալկանների օքսիդացում) կամ օքսոսինթեզով: Մյուս էկոլոգիական խնդիրը ՄԱՆ-ի բաղադրության մեջ ջրալուծ ֆոսֆատների պարունակությունն է, որոնք անցնելով հոսքաջրերի մեջ նպաստում են ջրամբարներում ջրիմուռի և ջրային այլ բույսերի աճին: Բուսական զանգվածի հետագա փտումը, թթվածնի կոնցենտրացիայի փոքրացումը հանդիսանում է ձկների և առհասարակ կենդանական աշխարհի անկման պատճառ ջրամբարներում:

Այսպիսով, ՍԼՄ-ի կիրառության հետ կապված էկոլոգիական խնդիրը պետք է լուծել բիոդեգրատացիայի ենթարկվող ՄԱՆ-ի և շրջապատող

միջավայրի համար անվտանգ օժանդակ բաղադրամասերի ընտրությանը:

բ) Պեստիցիդներ

Գյուղատնտեսական մշակաբույսերի բերքատվության նշանակալից բարձրացումը, որին մարդկությունը հասել է XX դարում, կապված է ոչ միայն նոր բերքատու տեսակների և պարարտանյութերի կիրառմամբ, այլև պեստիցիդների օգտագործումով (էջ 463):

Քննարկենք կարբոնական թթուների ածանցյալներից առաջացող այն հետևանքները, որոնք գոյանում են կենցաղում մարդու կողմից օգտագործվող սինթետիկ քիմիական միջոցներից:

XX դարի երկրորդ կեսին մատչելի բազմազան նոր պոլիմերների ի հայտ գալը մարդուն թույլ է տալիս բավարարելու իր տարբեր պահանջները, կյանքը դարձնել ավելի հարմարավետ, խնայել բնական հումքը, պակասը լրացնել սինթետիկ միջոցներով:

Պոլիեթերները, պոլիամիդները (առաջին հերթին ալիֆատիկ), պոլիօլեֆինները և դրանց ածանցյալները, պոլիուրետանները ներկայումս լայնորեն կիրառվում են հագուստի, կոշիկի, գուլպաների, կենցաղային իրերի (դույլ, տաշտ), գորգերի, հատակի և պատի ծածկույթների, ներկանյութերի, շինանյութերի (դուռ, պատուհան, մանրահատակ, միջնապատ), գրասենյակային և այլ պիտույքների պատրաստման համար: Սակայն պոլիմերների մասսայական կիրառության հակառակ կողմը հանդիսանում է մարդու առողջության պահպանությունը, նրա անվտանգ էկոլոգիական գոյությունը:

Սինթետիկ պոլիմերային միջոցների շահագործման ժամկետները երկարացնելու, վերամշակումը դյուրացնելու, սպառողների պահանջարկը բավարարելու համար, հիմնական պոլիմերային բաղադրամասին ավելացնում են տարբեր կառուցվածքի բազմապիսի հավելանյութեր՝ ջերմա-, լուսա-, բիոստաբիլիզատորներ, պլաստիֆիկատորներ, ներկեր և պիգմենտներ, անտիստատիկներ, կարծրացնողներ, փափկեցնողներ և այլն: Ժամանակի ընթացքում այդ խառնուրդներն աստիճանաբար ցնդում են, որոնց մի մասը վտանգավոր է դառնում մարդու առողջության համար:

Դրա համար այսպիսի «անվտանգ» խառնուրդները հսկվում են համապատասխան սանիտարահիգիենիկ չափանիշներով, պետական ստանդարտներով և տեխնիկական պայմաններով, սակայն գործնականորեն լրիվ հսկողություն իրականացնել անհնար է և մարդու առողջությանը հասցվող վնասը դառնում է անխուսափելի:

Ի տարբերություն բնական հումքի՝ բնափայտ, բամբակ, բուրդ, բնական մետաքս, կաշի և այլն, սինթետիկ պոլիմերներն ունեն պոլիմե-

րային շղթայի ավելի պարզ կառուցվածք: Վերջինս բյուրեղների դասավորությունը դարձնում է ավելի խիտ: Բացի այդ ԲՄՄ-ի վերամշակման պայմանները նպաստում են պնդացման ժամանակ ապակենման վիճակի պահպանմանը: Այդ գործոնները պոլիմերային հումքից պատրաստված ապրանքատեսակներին (հագուստ, կոշիկ, շինանյութեր) դարձնում են պակաս հիգիենիկ, խոնավության և օդի համար քիչ թափանցելի կամ անթափանց: Ահա թե ինչու բնական նյութերն այդքան ցանկալի են և աճող պահանջարկը բարձրացնում է դրանց գինը:

ԳԼՈՒԽ VIII

ԱԾխԱԶՐԵՐ (ՇԱՔԱՐՆԵՐ)

Ածխաջրերի քիմիան հանդիսանում է օրգանական քիմիայի ամենահետաքրքիր և կարևոր բնագավառներից մեկը:

Ածխաջրերը բնական միացությունների բավականին տարածված խումբ են: Կազմում են բուսական աշխարհի չոր մասի մինչև 80%, իսկ կենդանական օրգանիզմում ածխաջրերի պարունակությունը հասնում է 20%: Հանդիսանալով ֆոտոսինթեզի առաջնային արգասիքները, ածխաջրերը համարվում են բնության մեջ ածխածնի շրջապտույտի առաջին օրգանական նյութերը, սրանով կարծես կամուրջ դառնալով օրգանական և անօրգանական միացությունների միջև:

Ածխաջրերը կարևոր դեր են խաղում մարդու, կենդանիների և բույսերի կյանքում: Հանդիսանում են մարդու սննդի հիմնական բաղադրիչներից մեկը, կենդանիների հիմնական կերը, կենսական պրոցեսները ապահովում են էներգիայով, ինչպես նաև ելանյութ են հանդիսանում օրգանիզմում սինթեզվող ֆիզիոլոգիական կարևոր միացությունների համար:

Հաստատված է, որ ածխաջրերը մտնում են նուկլեինաթթուների կառուցվածքի մեջ, որոնց միջոցով իրագործվում է սպիտակուցների կենսասինթեզը և ժառանգական հատկանիշների փոխանցումը:

Միաժամանակ ածխաջրերն ունեն տեխնիկական նշանակություն: Օրինակ, թաղանթանյութը կարևոր հումք է ծառայում տեքստիլ, թղթի, քիմիական արդյունաբերության և այլ ճյուղերի համար:

Ածխաջրեր անունը հնացած է, բայց գործածական:

Ելնելով այն փաստից, որ ածխաջրերի ուսումնասիրման սկզբնական շրջանում հայտնի էին այնպիսիները, որոնց բաղադրությունը համապատասխանում էր $C_n(H_2O)_m$ բանաձևին, օրինակ $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$ կամ $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}(H_2O)_{11}$, դրանց դիտում էին ածխածնի և ջրի միացությունների, ուստի անվանեցին «Ածխաջրեր»:

Հետագայում պարզվեց, որ այս պատկերացումը սխալ է, հայտնաբերվեցին այնպիսի ածխաջրեր (դեզօքսիդիբոզ $C_5H_{10}O_4$, ռամնոզ $C_6H_{12}O_5$), որոնց մեջ ջրածնի և թթվածնի հարաբերությունը այլ է: Միաժամանակ հայտնի էին այդ բանաձևին համապատասխանող, բայց ածխաջրերի դասին չպատկանող նյութեր, օրինակ՝ $CH_3COOH = C_2(H_2O)_2$: Չնայած այս բոլորին «Ածխաջրեր» անունը արմատացել է և պահպանվել մինչև օրս:

Նորագույն անվանակարգով ածխաջրերը կոչվում են Գլիցիդներ (հուն. գլիկո՝ քաղցր) կամ շաքարներ: Առհասարակ ածխաջրերը կարողում են պատահական անուններով:

Ածխաջրերի դասակարգումը

Ըստ հիդրոլիզվելու հատկության, ածխաջրերը բաժանվում են երկու խմբի.

I. Չհիդրոլիզվող ածխաջրեր, պարզ շաքարներ՝ մոնոսախարիդներ, միաշաքարներ կամ մոնոզներ (ածխաջրերին բնորոշ է «-ոզ» վերջավորությունը) օրինակ ռիբոզ, գլյուկոզ, ֆրուկտոզ:

II. Հիդրոլիզվող ածխաջրեր, բարդ ածխաջրեր, պոլիսախարիդներ, բազմաշաքարներ կամ պոլիոզներ

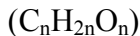
Այս ածխաջրերը ենթարկվում են հիդրոլիզի վերածվելով պարզ ածխաջրերի:

Պոլիսախարիդները իրենց հերթին լինում են.

1. Ցածրամոլեկուլային, շաքարանման ածխաջրեր կամ օլիգոսախարիդներ, որոնք լուծվում են ջրում և քաղցրահամ են (սախարոզ, մալթոզ, լակտոզ):

2. Բարձրամոլեկուլային ոչ շաքարանման կամ բարձրակարգ պոլիսախարիդներ, որոնք չեն լուծվում ջրում և քաղցր համ չունեն (օսլա, գլիկոգեն, ցելյուլոզ, ինուլին):

§ 8.1. ՄՈՆՈՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ



Մոնոսախարիդները բազմատոմանի սպիրտաալդեհիդներ կամ սպիրտակետոններ են: Մոլեկուլում պարունակում են երկու և ավելի սպիրտային խմբեր և մեկ ալդեհիդային կամ կետոնային խումբ: Այդ տեսակետից էլ բաժանվում են երկու խմբի՝ **ալդոզներ** (ալդեհիդային խումբ պարունակողները) և **կետոզներ** (կետոխումբ պարունակողները):

Կախված մոլեկուլում ածխածնի ատոմների թվից տարբերում են տրիոզներ(C_3), տետրոզներ (C_4), պենտոզներ (C_5) և այլն:

Հոմոլոգիական շարքը սկսվում է $n=3$ -ից

$n=3$ $C_3H_6O_3$ -տրիոզ (ալդոտրիոզ կամ կետոտրիոզ)

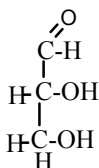
$n=4$ $C_4H_8O_4$ -տետրոզ (ալդոտետրոզ կամ կետոտետրոզ)

$n=5$ $C_5H_{10}O_5$ -պենտոզ (ալդոպենտոզ կամ կետոպենտոզ)

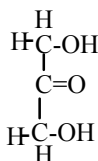
$n=6$ $C_6H_{12}O_6$ -հեքսոզ (ալդոհեքսոզ կամ կետոհեքսոզ)

$n=7$ $C_7H_{14}O_7$ -հեպտոզ (ալդոհեպտոզ կամ կետոհեպտոզ)

Մոնոսախարիդները որպես օքսիալդեհիդներ կամ օքսիկետոններ հանդես են գալիս դիրքային իզոմերներով, օրինակ՝



ալդոտրիոզ



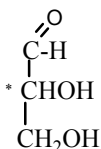
կետոտրիոզ

Տարբերվում են կարբոնիլային խմբի դիրքով:

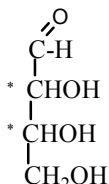
Մոնոսախարիդների մոտ ավելի արտահայտիչ է հայելատարածական իզոմերիան, որը պայմանավորված է ածխածնի ասիմետրիկ ատոմներով:

§8.2. Ալդոզների օպտիկական իզոմերիան

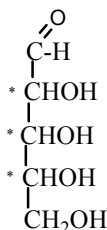
Մոնոսախարիդներից լավ են ուսումնասիրված բոլոր ալդոզները, որոնք ինչպես վերևում ցույց տրվեց, ըստ ածխածնի ատոմների թվի բաժանվում են տրիոզների, տետրոզների, պենտոզների, հեքսոզների: Դրանց բաղադրությունը և կառուցվածքը կարելի է արտահայտել հետևյալ կառուցվածքային բանաձևերով.



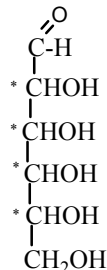
ալդոտրիոզ



ալդոտետրոզ



ալդոպենտոզ

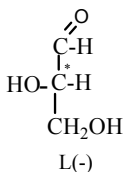
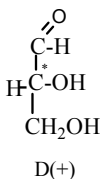


ալդոհեքսոզ

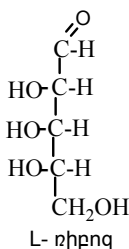
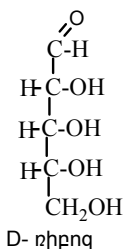
Բոլոր ալդոզները պարունակում են ածխածնի ասիմետրիկ ատոմներ (ցույց է տրված աստղանիշով) և գոյություն ունեն մի քանի օպտիկական իզոմերների ձևով: Իզոմերների ընդհանուր թիվը որոշում են $i=2^n$ բանաձևով, որտեղ n -ը ածխածնի ասիմետրիկ ատոմների թիվն է: Այսպիսով, ըստ բերված բանաձևերի տրիոզները առաջացնում են 2, տետրոզները՝ 4, պենտոզները՝ 8 իսկ հեքսոզները՝ 16 օպտիկական ի-

զոմերներ: Այդ իզոմերներից կեսը պատկանում է D-, իսկ մյուսը՝ L- շարքին:

Ինչպես արդեն օքսիթթւոններից գիտենք D- կամ L- շարքի պատկանելիությունը որոշում են ըստ գլիցերինային ալդեհիդի (ալդոտրիոզ), որն ընդունված է որպես չափանիշ (ստանդարտ)։

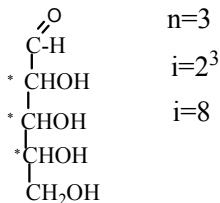


Մոնոսախարիդների պատկանելիությունը այս կամ այն շարքին որոշում են ամենավերջին (ալդեհիդային խմբից հաշված) ասիմետրիկ ածխածնի ատոմի կոնֆիգուրացիայով: Եթե այն նման է D-գլիցերինային ալդեհիդին, այսինքն հիդրօքսիլը դիտողից աջ կողմն է, իսկ ջրածինը՝ ձախ, ուրեմն մոնոզը պատկանում է D- շարքին, հակառակ դեպքում՝ L- շարքին: Օրինակ.

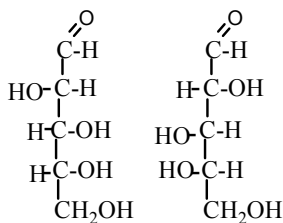


Բնության մեջ ամենից շատ տարածված են պենտոզները և հեքսոզները: Ծանոթանանք դրանցից մի քանիսի օպտիկական իզոմերների հետ:

Ալդոպենտոզների օպտիկական իզոմերները

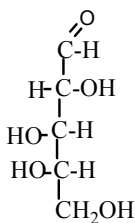


8 իզոմերները կազմում են 4 զույգ օպտիկական անտիպոդներ



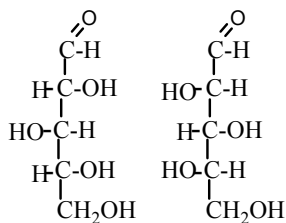
D

I զույգ՝ արաբինոզ



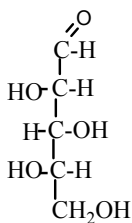
L

II զույգ՝ քսիլոզ



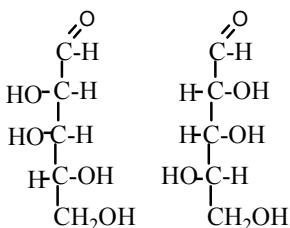
D

III զույգ՝ լիքսոզ



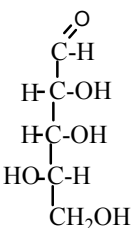
L

IV զույգ՝ ռիբոզ



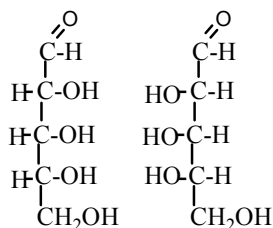
D

III զույգ՝ լիքսոզ



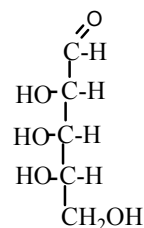
L

IV զույգ՝ ռիբոզ



D

III զույգ՝ լիքսոզ

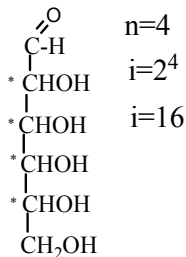


L

IV զույգ՝ ռիբոզ

Բերված իզոմերները միմյանցից տարբերվում են ածխածնի ասիմետրիկ ատոմների կոնֆիգուրացիայով, իսկ յուրաքանչյուր զույգ իզոմերներից մեկը բևեռացված լույսի տատանման հարթությունը պտտում է աջ, մյուսը՝ ձախ։ Սովորաբար D- շարքին պատկանող մոնոզները աջ պտտողներն են, բայց կան նաև բացառություններ։ Եթե մոնոսախարիդները իրար հայելային պատկերներ չեն, բայց պատկանում են նույն շարքին, կոչվում են **դիաստերեոիզոմերներ**։ Օրինակ D-ռիբոզը և D-լիքսոզը դիաստերեոիզոմերներ են։

Ալդոհեքսոզների օպտիկական իզոմերները

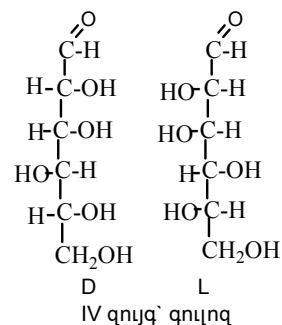
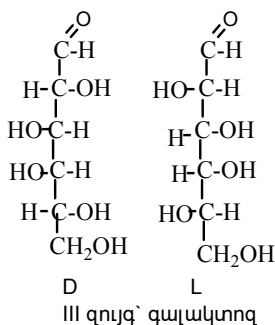
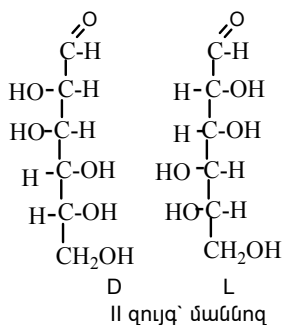
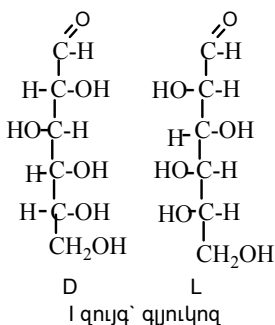


n=4

i=2⁴

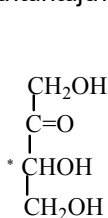
i=16

16 իզոմերները կազմում են 8 զույգ օպտիկական անտիպոդներ: Գրենք դրանցից ամենակարևորները.

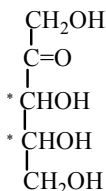


§ 8.3. Կետոզների օպտիկական իզոմերները

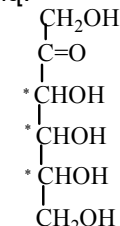
Կետոզները հանդիսանում են ալդոզների դիքային իզոմերները և նույնպես ստորաբաժանվում են կետոտետրոզների, կետոպենտոզների, կետոհեքսոզների և այլն: Դրանց բաղադրությունը և կառուցվածքը արտահայտվում է հետևյալ ընդհանուր բանաձևերով.



Կետոտետրոզ

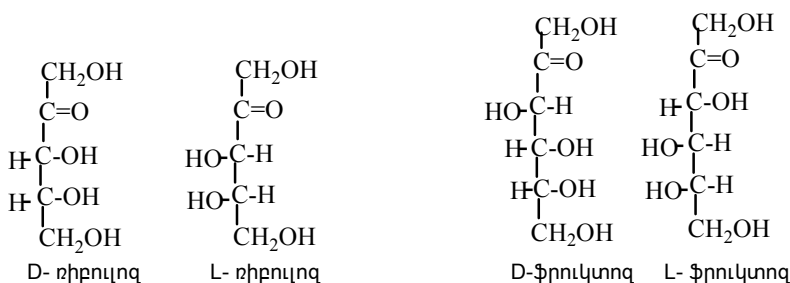


Կետոպենտոզ



Կետոհեքսոզ

Կետոզների մոտ ածխածնի ասիմետրիկ ատոմների թիվը ալդոզների համեմատությամբ մեկով պակաս է, դրա համար էլ կետոզներն ունեն ավելի քիչ թվով օպտիկական իզոմերներ: Ըստ $i=2^n$ բանաձևի կետոտետրոզների օպտիկական իզոմերների թիվը հավասար է 2, կետոպենտոզներին՝ 4, կետոհեքսոզներին՝ 8: Կետոզների օպտիկական իզոմերները, ալդոզների պես, պատկանում են D- և L-շարքերին: D- և L-շարքի պատկանելիությունը (զլիցերինային ալդեհիդի հետ համեմատելիս) որոշում են $>C=O$ խմբից ամենահեռացած ասիմետրիկ ածխածնի մոտ գտնվող հիդրօքսիլի դիրքով: Գրենք կարևոր կետոզների օպտիկական իզոմերները՝



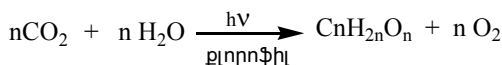
§ 8.4. Մոնոսախարիդների ստացումը

Տարբերում են մոնոսախարիդների ստացման բնական, արհեստական և սինթետիկ եղանակներ:

1. Բնական եղանակ: Բնության մեջ շաքարների գոյացման հիմնական ուղին դրանց կենսասինթեզն է, որը տեղի է ունենում ֆոտոսինթեզի ժամանակ: Ֆոտոսինթեզը բնության կանոնադրյալ պրոցեսն է, որի ընթացքում բույսերի կանաչ տերևներում արևի լույսի էներգիայի ներգործության տակ, քլորոֆիլի հատիկների ներկայությամբ գոյանում են օրգանական նյութեր և առաջին հերթին շաքարներ: Ըստ էության ֆոտոսինթեզը ածխաթթու գազի յուրացումն է, ասիմիլացիան, իսկ բույսերը ածխաթթու գազը ստանում են օդից և հողից: Հողից բույսերը CO_2 են ստանում արմատների միջոցով (էջ 273):

Ֆոտոսինթեզը կարևոր է ոչ միայն նրանով, որ անօրգանական նյութերից գոյանում են օրգանական նյութեր, այլ նաև միաժամանակ ապա-

հովվում է թթվածնի առկայությունը մեր մոլորակի վրա: Ածխաջրերի առաջացումը ջրից և ածխաթթու գազից գումարային հավասարումով՝

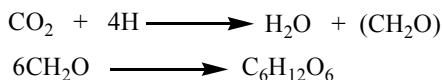


ընթանում է մի շարք միջանկյալ փուլերով օրգանական կատալիզատորների (ֆերմենտների) մասնակցությամբ: Տարբերում են ֆոտոսինթեզի երկու փուլ՝ «լուսային» և «մթնային»: Առաջին փուլում տեղի է ունենում ջրի ֆոտոլիզ և առաջանում են ջրածնի և թթվածնի ատոմներ

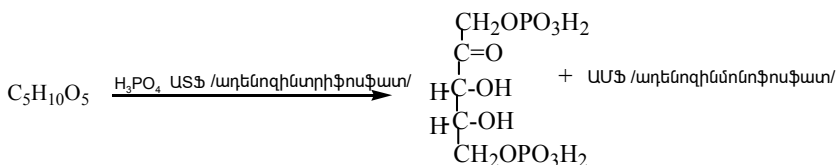


նշված ատոմների եղանակով (O^{18} -իզոտոպով) հաստատված է, որ թթվածինն առաջանում է ջրից և ոչ թե ածխաթթու գազից: Այնուհետև ծանր թթվածնի(O^{18}), ռադիոակտիվ ածխածնի (C^{14}) և քրոմատոգրաֆիայի միջոցով հնարավոր է դարձել վայրկյանների ընթացքում հայտնաբերել առաջացող միջանկյալ նյութերի չնչին քանակները:

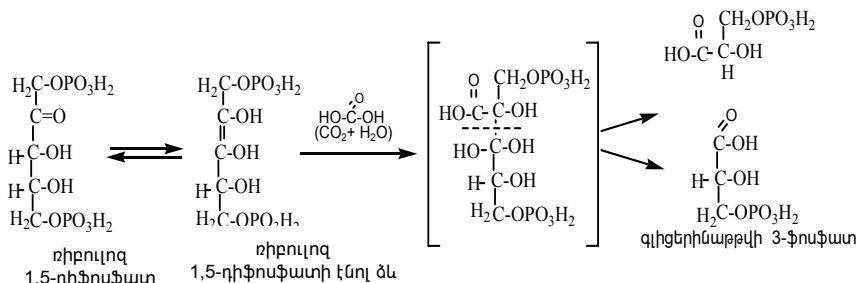
Զնայած դրան ֆոտոսինթեզի ընթացքում կատարվող մի շարք փոխարկումներ դեռևս անբացատրելի են: Այսպես, Բայերը և Ֆիլիշդեյտերը ենթադրում էին, որ ֆոտոսինթեզի առաջին փուլում առաջացած ջրածինը երկրորդ փուլում վերականգնում է ածխաթթու գազը առաջացնելով ֆորմալդեհիդ, իսկ վերջինս կոնդենսվում է վերածվելով գլյուկոզի.



Միաժամանակ ըստ Կելվինի, քլորելլա ջրիմուռի վրա C^{14} -ով կատարված փորձերով պարզվել է, որ ածխաթթու գազի ակցեպտորը կետոգ՝ ռիբուլոզի 1,5-դիֆոսֆատն է.



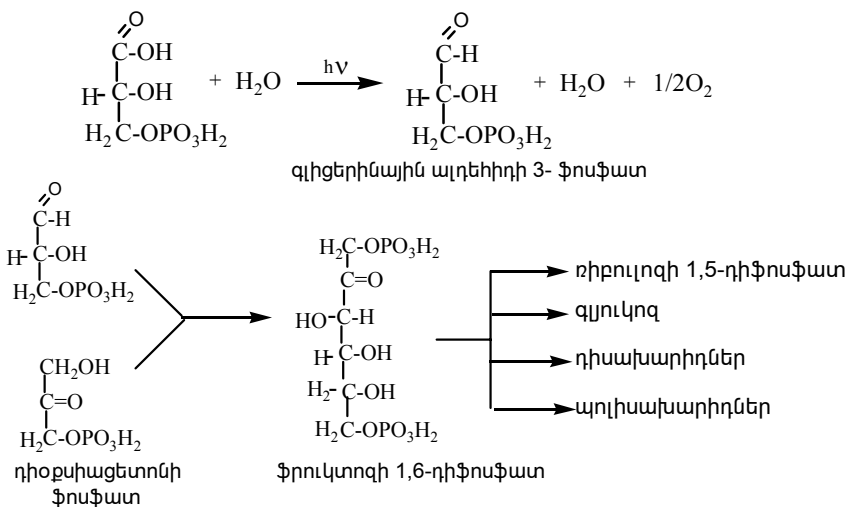
Ուրեուզի 1,5-դիֆոսֆատը վեր է ածվում էնոլ ձևի, որը «մթնային փուլում» միացնելով ածխաթթու, ենթադրյալ միջանկյալ արգասիքի տրոհումից գոյացնում է գլիցերինաթթվի 3-ֆոսֆատի երկու մոլեկուլ.



Գլիցերինաթթվի 3-ֆոսֆատը վերականգնվում է ջրի ֆոտոլիզից առաջացած ջրածնով, վերցնելով ջրի ջրածինը բույսն անջատում է թթվածին:

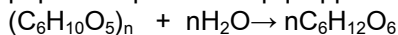
Վերականգնումից գլիցերինաթթվի 3-ֆոսֆատը վեր է ածվում գլիցերինալդեհիդի 3-ֆոսֆատի, որը մասամբ իզոմերվում է դիօքսիացետոնի 3-ֆոսֆատի:

Գլիցերինային ալդեհիդի և դիօքսիացետոնի ֆոսֆատները՝ ֆոսֆոտրիոզները, ալդոլկոնդենսման ենթարկվելով առաջացնում են ֆրուկտոզի 1,6- դիֆոսֆատ.



Ֆրուկտոզի 1,6- դիֆոսֆատը մասամբ վեր է ածվում ֆրուկտոզի-6-ֆոսֆատի, որն իզոմերվում է գլյուկոզի 1-ֆոսֆատի, վերջինս էլ մասնակցում է սախարոզի, օսլայի և այլ պոլիսախարիդների սինթեզին: Ֆրուկտոզի 1,6- դիֆոսֆատի մյուս մասը մի շարք այլ բարդ փոխարկումների միջոցով առաջացնում է ռիբուլոզի 1,5- դիֆոսֆատ, որը կրկնում է սկզբնական պրոցեսը:

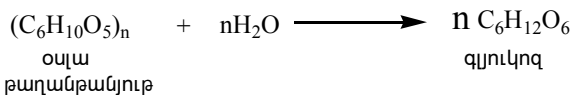
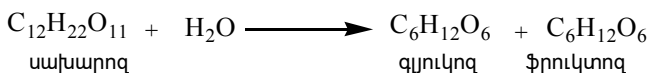
Տիմիրյազևը ցույց է տվել, որ ֆոտոսինթեզի շոշափելի արգասիքը օսլան է, որը որպես պահեստային նյութ կուտակվում է բույսերի տարբեր մասերում հատիկների ձևով: Հետագայում այն հիդրոլիզվում է.



առաջացած գլյուկոզը այրվում է $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

Սա բույսի շնչառությունն է՝ դեսիմիլացիան: Ասիմիլացիան և դեսիմիլացիան ընթանում են զուգահեռ: Գլյուկոզի մյուս մասը ծախսվում է զանազան նյութերի առաջացման համար՝ գլիցերին (ճարպեր), կետոթթուներ, որոնցից էլ օքսիթթուներ, ամինաթթուներ(սպիտակուցներ):

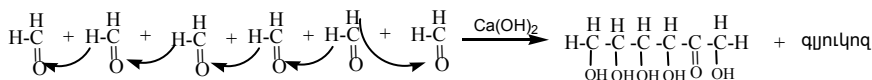
2. Արիեստական եղանակ: Այս դեպքում բնական ճանապարհով առաջացած պոլիսախարիդները հիդրոլիզվելով քիմիական ճանապարհով վեր են ածում մոնոսախարիդների.



3. Սինթետիկ եղանակ: Այս դեպքում քիմիական փոխարկումների միջոցով համեմատաբար պարզ նյութերի փոխազդեցությունից ստացվում են շաքարային նյութեր:

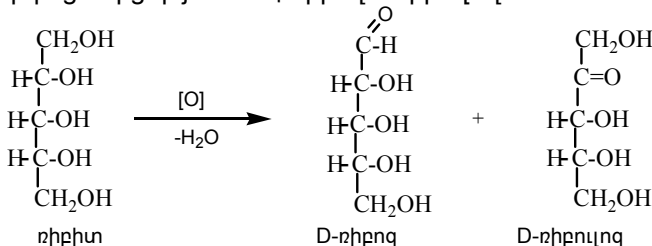
ա) Պարզագույն ալդեհիդների կոնդենսում

Ալդալիսի ռեակցիա առաջին անգամ իրականացրել է Բուսլետովը: Նա ֆորմալինը մշակելով կրաջրով ստացավ հեքսոզների խառնուրդ, որից հետագայում Ֆիշերին հաջողվեց անջատել ռացեմիկ ֆրուկտոզ (D- և L- ֆրուկտոզ), որին անվանեց ակրոզ: Բուսլետովի կողմից իրականացված ռեակցիան փաստորեն ֆորմալդեհիդի կետուլ-, ալդոլկոնդենսումն է.



բ) Բազմատոմ սպիրտների օքսիդացում

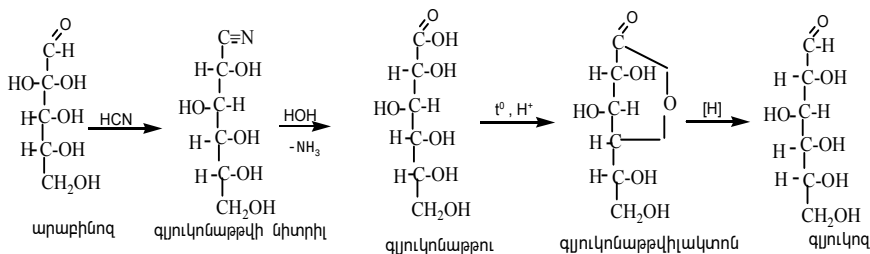
Բազմատոմ սպիրտների առաջնային հիդրօքսիլային խմբի զգույշ օքսիդացումից կարելի է ստանալ ալդոզ, իսկ երկրորդային հիդրօքսիլային խմբից՝ կետոզ: Հաճախ այդպիսի օքսիդացման ժամանակ ստանում են ալդոզների և կետոզների խառնուրդ: Օրինակ, պենտիդի (ռիբիտ) օքսիդացումից գոյանում է ռիբոզ և ռիբուլոզ:



Նույն ձևով սորբիտի օքսիդացումից կարելի է ստանալ գլյուկոզի և ֆրուկտոզի խառնուրդ և այլն:

գ) Ցիանհիդրինային եղանակ

Ցիանհիդրինային եղանակով ցածրամոլեկուլային մոնոսախարիդներից կարելի է ստանալ ավելի մեծ մոլեկուլային զանգվածով մոնոսախարիդներ. օրինակ, արաբինոզից ստանում են գլյուկոզ:



Այս ճանապարհով Ֆիշերին հաջողվեց ալդոտրիոզից հասնել մինչև ալդոհեքսոզի, որը կարևոր նշանակություն ունեցավ մոնոսախարիդների կառուցվածքը ուսումնասիրելու գործում:

§8.5. Ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները

Մոնոսախարիդները բյուրեղային նյութեր են, լավ են լուծվում ջրում, վատ՝ սպիրտում, իսկ եթերի մեջ բոլորովին չեն լուծվում: Բոլոր մոնոսախարիդները հիդրոսկոպիկ են, քաղցրահամ: Տարբեր մոնոսախարիդների քաղցրությունը տարբեր է: Օրինակ, ֆրուկտոզը մոտ երեք

անգամ քաղցր է գլյուկոզից: Մոնոսախարիդների լուծույթները օպտիկապես ակտիվ են:

Մոնոսախարիդները տալիս են երեք տիպի ռեակցիաներ

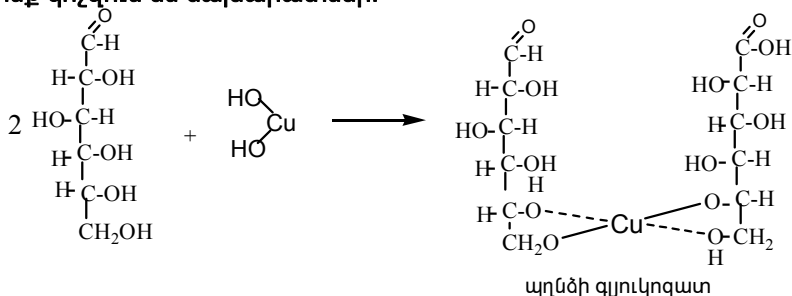
ա) Ի հաշիվ հիդրօքսիլային խմբի

բ) Ի հաշիվ կարբոնիլային խմբի

գ) Խորը փոխարկման ռեակցիաներ

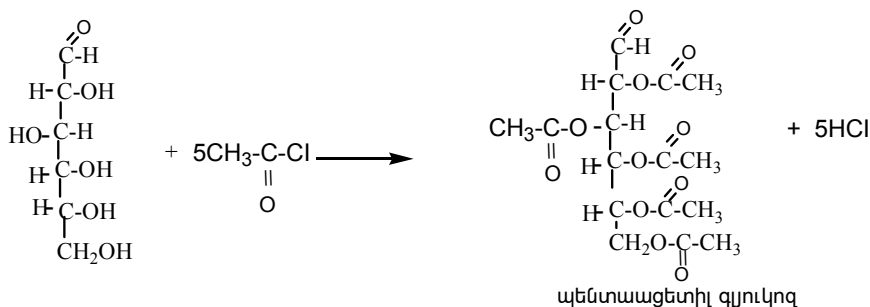
ա) Ռեակցիաներ հիդրօքսիլային խմբի հաշվին

1.Որպես բազմատոմ սպիրտներ, ինչպես էթլենգլիկոլը և գլիցերինը, պղնձի հիդրօքսիդի հետ առաջացնում են ալկոհոլատներ, որոնք կոչվում են սախարատներ.



Սախարատների առաջացման ռեակցիան կարևոր է մոնոսախարիդները (առհասարակ բոլոր շաքարները) կողմնակի խառնուրդներից մաքրելու և անջատելու համար: Սննդարդյունաբերության մեջ այդ նպատակի համար օգտագործում են կալցիումի հիդրօքսիդ:

2.Ացիլոլ միջոցների (թթուների հալոգենանհիդրիդներ, անհիդրիդներ) ներգործությունից հիդրօքսիլների ջրածնի ատոմը տեղակալվում է թթվային մնացորդով և առաջանում են բարդ էթերներ.



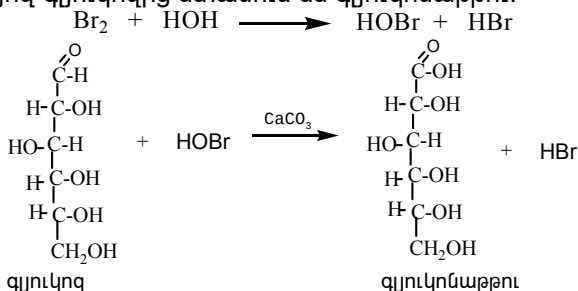
Անջատված քլորաջրածնի ծավալով որոշում են հիդրօքսիլների թիվը մոնոսախարիդի մոլեկուլում:

բ) Ռեակցիաներ կարբոնիլային խմբի հաշվին

Ալդեհիդներին և կետոններին հատուկ ռեակցիաների մեծ մասը բնորոշ է նաև մոնոսախարիդներին:

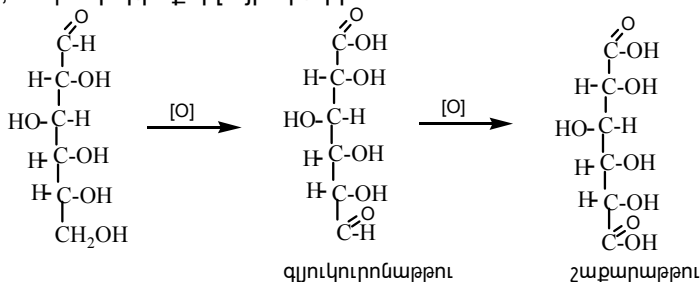
1.Բուրդ մոնոսախարիդները հեշտությամբ օքսիդանում են:

Այսպես, ալդոհեքսոզների օքսիդացումը մինչև համապատասխան թթու՝ ալդոնաթթու, իրականացնում են ներգործելով բրոմաջրով կավճի ներկայությամբ, որը չեզոքացնում է բրոմաջրածնական թթուն: Այս ռեակցիայով գլյուկոզից ստանում են գլյուկոնաթթու:



Որպես մեղմ օքսիդիչներ օգտագործում են նաև Տոլենսի,Տրոմմերի, Ֆելինգի ռեակտիվները:

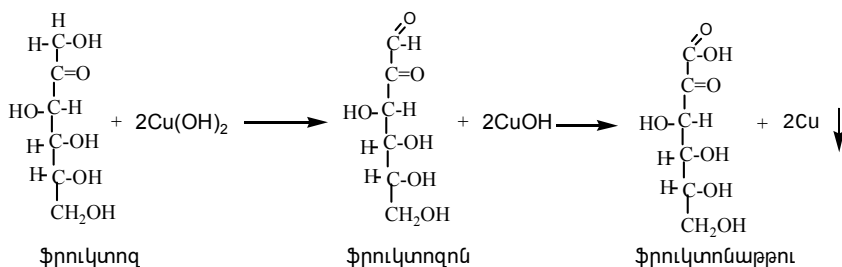
Նշված ռեակցիաները հանդիսանում են մոնոսախարիդների հայտնաբերման որակական ռեակցիաներ, իսկ Ֆելինգի ռեակտիվով դրանք որոշում են նաև քանակապես (անջատված Cu_2O -ի քանակով, Բերտրանի եղանակ, վերհիշել ալդեհիդների ռեակցիաները (էջ 179): Օքսիդացման ավելի խիստ պայմաններում(ազոտական թթվով) ալդեհիդային խմբի հետ միաժամանակ օքսիդանում է նաև ածխաջրածնային շղթայի ծայրում գտնվող առաջնային սպիրտային խումբը մինչև ալդեհիդային, ապա կարբօքսիլային խմբի:



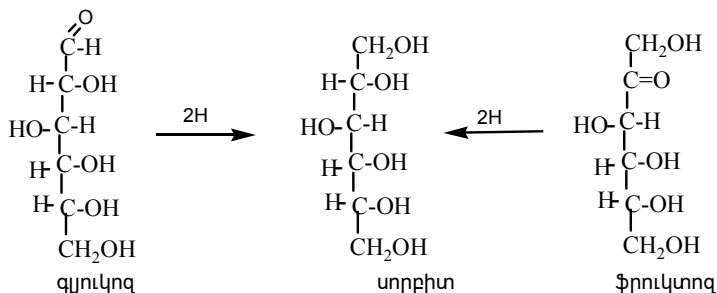
Ուրոնաթթուները կարևոր նշանակություն ունեն կենդանի օրգանիզմների համար, կոչվում են կենսաբանական գտիչներ: Օրինակ, որոշ

նյարդային հիվանդությունների համար գործածվող քլորալը, օրգանիզմից դուրս է գալիս ուրոնաթթուների օգնությամբ:

Ի տարբերություն ալդոզների կետոզները օժտված են ավելի ուժեղ վերականգնող հատկությամբ, կարբոնիլային խմբի էլեկտրաբացասական բնույթի պատճառով օքսիդանում են կարբոնիլխմբին կից առաջնային սպիրտային խմբի տեղում և Տրոմմերի կամ Ֆելինգի ռեակտիվները վերականգնում են մինչև մետաղական պղնձի:



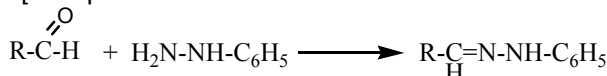
2. Մոնոսախարիդները կարբոնիլային խմբի հաշվին կարող են տալ միացման ռեակցիաներ: Ջրածնի հետ միանալիս վեր են ածվում բազմատոմ սպիրտների:



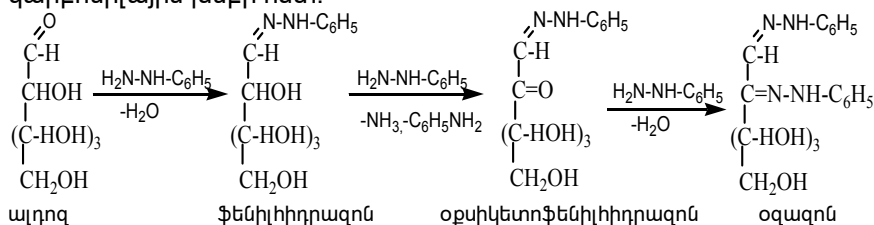
Ցիանջրածնական թթվի հետ միանալիս մոնոսախարիդները առաջացնում են օքսիմիտրիլներ: Այս ռեակցիան օգտագործում են ցածրակարգ մոնոսախարիդներից բարձրակարգ մոնոսախարիդներ ստանալու համար (նայել մոնոսախարիդների ստացումը):

3. Օզազոնների առաջացում

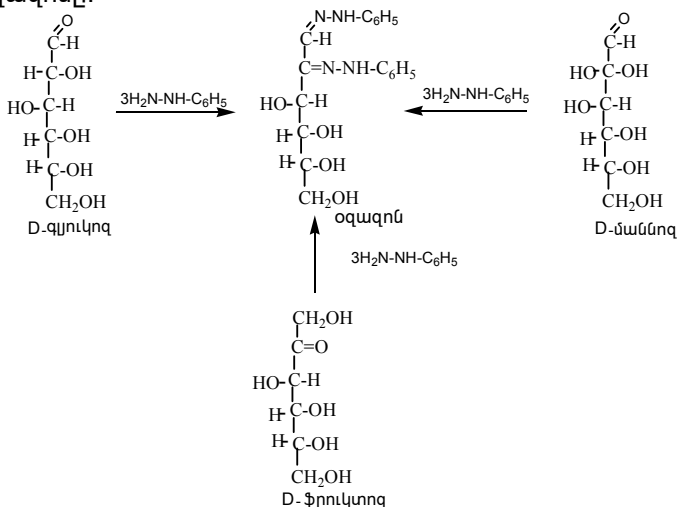
Ալդեհիդները և կետոնները ֆենիլհիդրազինի հետ առաջացնում են ֆենիլհիդրազոններ:



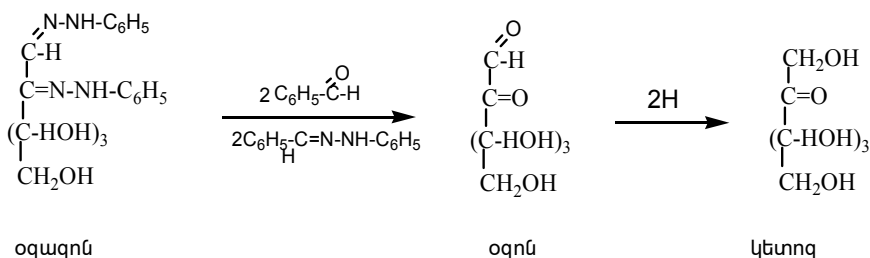
Մոնոսախարիդների ռեակցիան ֆենիլհիդրազինի հետ ընթանում է ավելի խորը և համապատասխան ֆենիլհիդրազոնների փոխարեն գոյանում են օզազոններ: Սկզբում մոնոսախարիդը ռեակցավելով ֆենիլհիդրազինի հետ առաջացնում է ֆենիլհիդրազոն, այնուհետև ավելի-դային խմբին կից սպիրտային խումբը վեր է ածվում կարբոնիլի՝ ֆենիլհիդրազինի երկրորդ մոլեկուլի ազդեցությամբ, որից հետո ֆենիլհիդրազինի երրորդ մոլեկուլը ռեակցվում է նոր գոյացած կարբոնիլային խմբի հետ.



Օզազոնները կտրուկ հալման կետերով բյուրեղային նյութեր են և դրա համար օգտագործվում են շաքարների բնութագրման նպատակով: Քանի որ ռեակցիան ընթանում է C_1 և C_2 ածխածինների մոտ, հետևաբար այն մոնոսախարիդները, որոնք տարբերվում են միայն C_1 և C_2 ածխածինների կոնֆիգուրացիայով առաջացնում են միևնույն օզազոնը: Այսպես, գլյուկոզը, մաննոզը և ֆրուկտոզը առաջացնում են նույն օզազոնը.



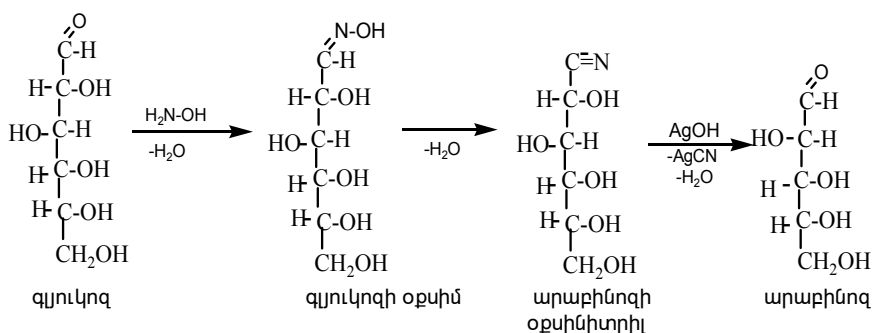
Աղաթթվի ազդեցությամբ օգագոնները հիդրոլիզվում են մինչև օզոնի: Հաճախ այդ նպատակի համար օգտագործում են բենզալդեհիդ, որը միանում է անջատվող ֆենիլհիդրազինի հետ և օզոնը առաջանում է բարձր ելքով.



Օզոնը թույլ թթվային միջավայրում վերականգնելիս, նատրիումի ամալգամով, ընտրողաբար վերականգնվում է ալդեհիդային խումբը և առաջանում է կետոզ: Հետևաբար օգագոնների և օզոնների ռեակցիայով կարելի է ալդոզներից ստանալ կետոզներ:

4. Օքսիմների առաջացում

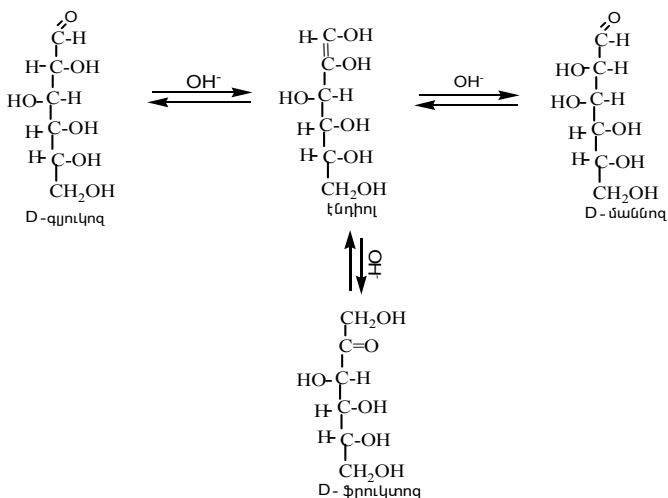
Մոնոսախարիդները հիդրօքսիլամինի հետ առաջացնում են օքսիմներ, որոնց դեհիդրատացումից ստացվում են օքսիմիտրիլներ: Վերջիններից խոնավ արծաթի օքսիդով HCN պոկելիս գոյանում են ածխաջրածնային շղթայում մեկ ածխածնով պակաս օքսիալդեհիդներ.



Օքսիմների առաջացման ռեակցիան օգտագործում են մոնոսախարիդների կառուցվածքը հաստատելու և բարձրակարգ շաքարներից ցածրակարգ շաքարներին անցնելու համար:

§ 8.6. Էպիմերներ և Էպիմերային փոխարկումներ

Էպիմերները այն դիաստերեոիզոմերներն են, որոնք իրարից տարբերվում են միմիայն կարբոնիլային խմբին կից ածխածնի կոնֆիգուրացիայով: Հիմքերի նոսր լուծույթների (կամ օրգանական հիմքերի) ազդեցության տակ ալդոզները միաժամանակ վեր են ածվում մեկը մյուսին և համապատասխան կետոզի: Այսպես D-գլյուկոզը NaOH-ի 2M լուծույթով տաքացնելիս վեր է ածվում մի խառնուրդի, որը ելանյութ D-գլյուկոզից բացի պարունակում է D-մաննոզ և D-ֆրուկտոզ: Նույն պայմաններում կետոզները ևս վեր են ածվում ելանյութ կետոզի և երկու ալդոզների խառնուրդի: Էպիմերումը բացատրվում է շաքարի էնոլացումով հիմքի ազդեցության տակ: Էնոլացման ընթացքում D-գլյուկոզը, D-մաննոզը, D-ֆրուկտոզը առաջացնում են միևնույն էնդիոլը, որի հակադարձ փոխարկման ժամանակ կարող են առաջանալ թվարկված երեք մոնոսախարիդները:



Նման փոխարկումները տեղի են ունենում օրգանիզմներում էպիմերազա ֆերմենտի ազդեցության տակ:

Էպիմերացումը հնարավորություն է տալիս բացատրելու մոնոսախարիդների մի շարք ընդհանուր հատկություններ, օրինակ օգազոնների առաջացումը: Էպիմերները առաջացնում են միևնույն օգազոնը, որովհետև ֆենիլիդրոազինի մնացորդը միանում է մոնոսախարիդի առաջին և երկրորդ ածխածնի ատոմներին:

§ 8.7.Խորը փոխարկման ռեակցիաներ

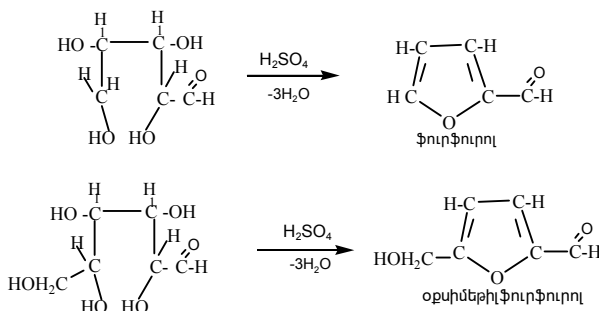
Մոնոսախարիդների խորը փոխարկման ռեակցիաները ընթանում են ածխաջրածնային շղթայի ձևափոխմամբ:

Դրանց թվին են պատկանում.

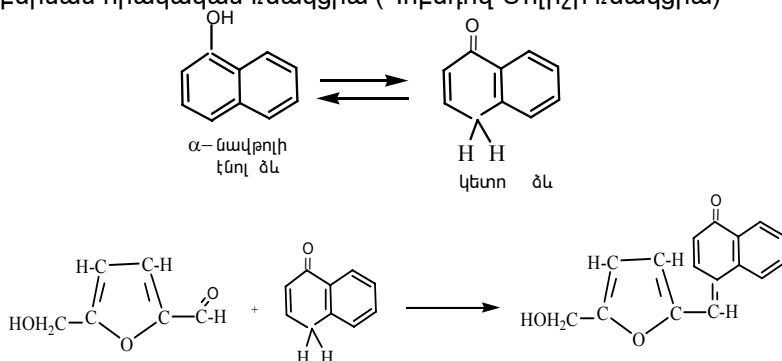
1. Գունավոր ռեակցիաները

2. Խմորման ռեակցիաները

1. Գունավոր ռեակցիաներ: Միներալ թթուների ազդեցության տակ մոնոսախարիդները ենթարկվում են դեհիդրատացման առաջացնելով հետերոցիկլիկ միացություն՝ ֆուրանի ածանցյալներ: Այսպես, պենտոզներից գոյանում է ֆուրֆուրոլ, իսկ հեքսոզներից՝ օքսիմեթիլֆուրֆուրոլ.

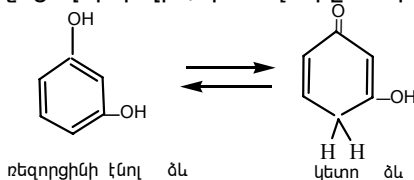


Ստացված ալդեհիդները α -մավթոլի հետ առաջացնում են մանուշակագույն գունավորում, որը հանդիսանում է մոնոսախարիդների հայտնաբերման որակական ռեակցիա (Պոբեդով-Մուլիշի ռեակցիա)



Մոնոսախարիդները ռեզորցինի աղաթվային լուծույթով տաքացնելիս կետոզներն առաջացնում են կարմիր, իսկ ալդոզները բաց

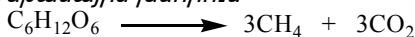
վարդագույն կամ դեղին գունավորում: Սա կոչվում է Սելիվանովի ռեակցիա, որի միջոցով կարելի է կետոզները տարբերել ալդոզներից:



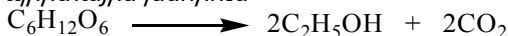
2.Խմորման ռեակցիաներ: Խմորում ասելով հասկանում են շաքարա-
նյութերի, մասնավորապես հեքսոզների, տրոհումը, որը տեղի է ունե-
նում տարբեր միկրոօրգանիզմների միջոցով (դրոժներ, բորբոսասն-
կեր,բակտերիաներ): Լուի Պաստյորը և Բյուխները ցույց են տվել, որ
միկրոօրգանիզմները իրենց կենսագործունեության ընթացքում արտա-
զատում են ֆերմենտներ, որոնք հանդիսանում են կենսակատալիզա-
տորներ: Ֆերմենտները խիստ ընտրողական են, կախված դրանց
բնույթից առաջանում են խմորման տարբեր արգասիքներ և գազեր՝
 CO_2 , H_2 և այլն: Կախված վերջնական նյութերի բնույթից տարբերում
են սպիրտային, կաթնաթթվային, կարագաթթվային և խմորման այլ
տեսակներ: Խմորումն իրականացնելու համար անհրաժեշտ է ապահո-
վել որոշակի պայմաններ. խմորման ենթակա նյութը, միկրոօրգանիզմ-
ների առկայությունը, որոնք իրականացնում են տվյալ խմորումը, միկ-
րոօրգանիզմների կենսագործունեության համար անհրաժեշտ սնունդ
(սպիրտակուց, ամոնիումային աղեր, ֆոսֆորական թթվի աղեր, կալ-
ցիումի, մագնեզիումի, կալիումի միացություններ) և որոշակի ջերմաս-
տիժան ($25\text{--}50^\circ\text{C}$): Խմորման արգասիքների կուտակումը վնասակար է
կամ մահացու միկրոօրգանիզմների համար: Օրինակ, սպիրտային
խմորումը դադարում է, երբ խմորվող միջավայրում կուտակվում է 15-
20% ալկոհոլ: Արգելակվում է կաթնաթթվային խմորումը կաթնաթթվի
որոշակի կոնցենտրացիայի դեպքում: Խմորումը շարունակելու համար
թթուն հեռացվում է միջավայրից CaCO_3 ավելացնելով: Խմորման
ռեակցիաները անվանում են այն նյութերի անունով, որոնք առաջանում
են տվյալ տիպի խմորման ժամանակ:

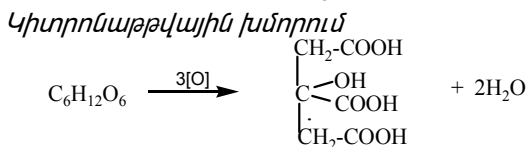
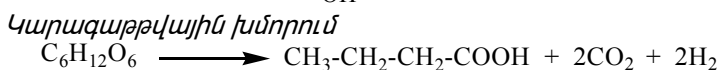
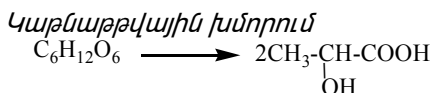
Հայտնի են մոնոսախարիդների խմորման հետևյալ տեսակները.

Մեթանային խմորում

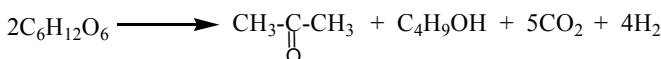


Սպիրտային խմորում





Ացետոնաբուտանոլային խմորում



Խմորման պրոցեսները կարևոր դեր են խաղում ոչ միայն ամօքյա կյանքում, այլ նաև ունեն արդյունաբերական նշանակություն:

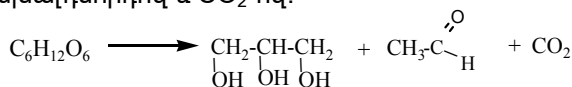
Բարձրակարգ կենդանիների մոտ անընդհատ տեղի են ունենում մոնոսախարիդների կենսաքիմիական տրոհման և սինթեզի պրոցեսներ: Մկանային կծկումների ժամանակ ածխաջրերի տրոհումից գոյանում է կաթնաթթու: Այդ փոխարկումը կոչվում է գլիկոլիզ:

Մոնոսախարիդների խմորման վերը նշված ռեակցիաներից ամենից լավ ուսումնասիրված է սպիրտային խմորումը: Պարզվել է, որ գլյուկոզի (կամ խմորման ընդունակ այլ հեքսոզի) փոխարկման ժամանակ մեծ դեր են կատարում ֆոսֆատները, որոնք գտնվում են դրոժների բջջափյուրի կամ այն նյութերի մեջ, որոնք ավելացվում են խմորվող զանգվածին: Այդ ֆոսֆատների հաշվին գլյուկոզը և խմորման միջանկյալ նյութերը գտնվում են ֆոսֆորական թթվի եթերների ձևով: Սպիրտային խմորման պարզեցված մեխանիզմը պատկերվում է ստորև բերված ռեակցիաների հավասարումներով:

§8.8. Սպիրտային խմորման քիմիզմը

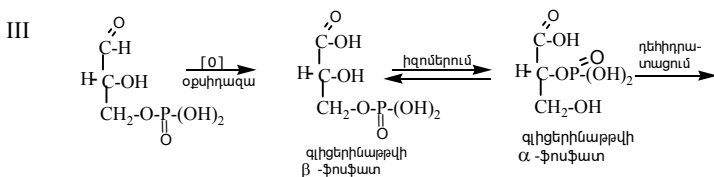
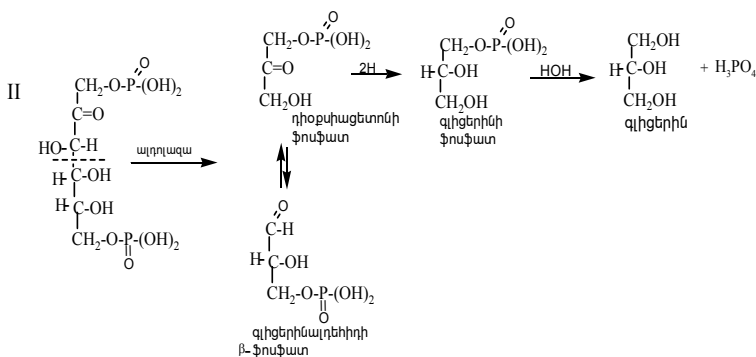
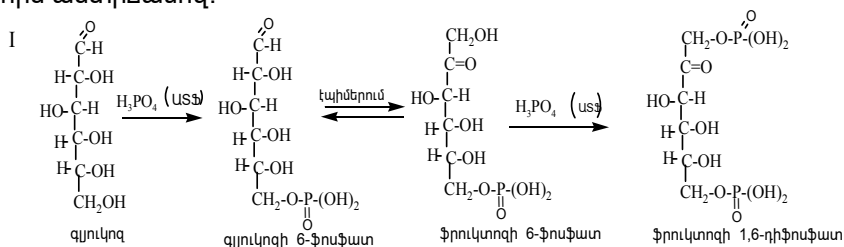
Խմորումն ընթանում է երկու փուլով՝ ինդուկցիոն և ստացիոնար:

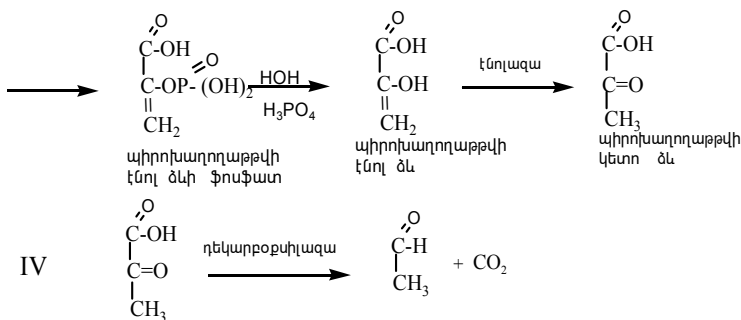
Ինդուկցիոն փուլ. այն սկսվում է գլյուկոզով և վերջանում գլիցերինով, քացախալդեհիդով և CO_2 -ով.



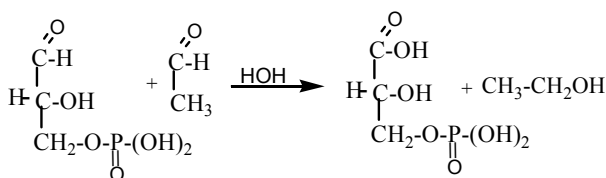
Սա ինդուկցիոն փուլի գումարային հավասարումն է, որը իրականացվում է իրար հաջորդող փոխարկումների շարքով տարբեր ֆեր-

մենտների միջոցով: Նախ գլյուկոզը վեր է ածվում ֆոսֆորաթթվական էսթերի, որը էպիմերվում է ֆրուկտոզի ֆոսֆորաթթվական էսթերի: Վերջինս փոխազդելով ֆոսֆորական թթվի երկրորդ մոլեկուլի հետ առաջացնում է ֆրուկտոզ-1,6-դիֆոսֆատ: Ալդուլազա ֆերմենտը տրոհում է ֆրուկտոզի դիֆոսֆատը դիօքսիացետոնի ֆոսֆատի և գլիցերինալդեհիդի ֆոսֆատի: Դիօքսիացետոնի ֆոսֆատը ի վերջո, վեր է ածվում գլիցերինի, իսկ գլիցերինալդեհիդի ֆոսֆատը օքսիդանում է մինչև համապատասխան թթու, որի ձևափոխման վերջնական արդյունքը քացախալդեհիդն է: Այս ամբողջ պրոցեսը պատկերվում է չորս աստիճանով:





Ստացիոնար փուլ. նախորդ փուլում գոյացած քացախալդեհիդը փոխազդելով գլիցերինալդեհիդի β-ֆոսֆատի հետ, վերականգնվում է մինչև էթանոլ, իսկ առաջացած գլիցերինալդեհի β-ֆոսֆատը շարունակում է վերոհիշյալ փոխարկումները.



Հենց որ սկսվում է Կանիցարովի ռեակցիան, դիօքսիացետոնի ֆոսֆատը ամբողջությամբ վեր է ածվում գլիցերինալդեհիդի ֆոսֆատի և գլիցերին այլևս չի գոյանում:

Եթե խմորվող զանգվածին ավելացվում է NaHSO_3 , ապա քացախալդեհիդը վեր է ածվում բիսուլֆիտային միացության և խմորումն ընթանում է գլիցերինի առաջացման ուղղությամբ:

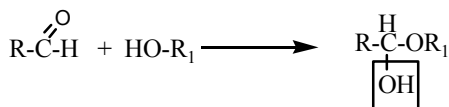
§ 8.9. Մոնոսախարիդների օդակավոր-կիսաալկոհոլային ձևերը

Մոնոսախարիդների մի շարք հատկություններ հնարավոր չէ բացատրել դրանց համար ներկայացված օքսիալդեհիդային կամ օքսիկետոնային բանաձևերով: Չնայած մոնոսախարիդները տալով ալդեհիդային խմբին բնորոշ մի շարք ռեակցիաներ, օրինակ հիդրօքսիլամինի հետ և այլն, միաժամանակ չեն փոխազդում NaHSO_3 -ի, ֆուկսինոսթեինին թթվի հետ:

Ըստ Ֆիշերի առաջարկած բանաձևերի ալդոհեքսոզները գոյություն ունեն 16 **դիաստերեոիզոմերների ձևով**: Սակայն պարզվել է, որ այդ մոնոսախարիդներից յուրաքանչյուրը գոյություն ունի նաև երկու առանձին բյուրեղական ձևերով տարբեր ֆիզիկական հաստատուններով և պտտման անկյուններով: Այսպիսով, գոյություն ունեցող ալդոզների իրական թիվը կրկնապատկվում է, որը ենթադրում է ևս մեկ ածխածնի ասիմետրիկ ատոմի առկայությունը՝ $i = 2^5 = 32$:

Հայտնի է նաև, որ հիդրօքսիլներից մեկը իր հատկություններով կտրուկ տարբերվում է մնացածներից: Օրինակ, մոնոսախարիդները սպիրտների հետ տաքացնելիս չոր քլորաջրածնի ներկայությամբ ռեակցիայի մեջ է մտնում միայն այդ սպիրտային խումբը: Նշված և այլ փաստերով հաստատվեց, որ մոնոսախարիդները գոյություն ունեն մի շարք տաուտոմեր ձևերով: Բյուրեղային վիճակում մոնոսախարիդները ունեն օղակավոր կառուցվածք, իսկ լուծույթում՝ միաժամանակ բաց շղթայավոր և օղակավոր կիսաացետալային կառուցվածք: Այս երկու ձևերը գտնվում են դինամիկ հավասարակշռության մեջ (ցիկլո-շղթայական տաուտոմերիա):

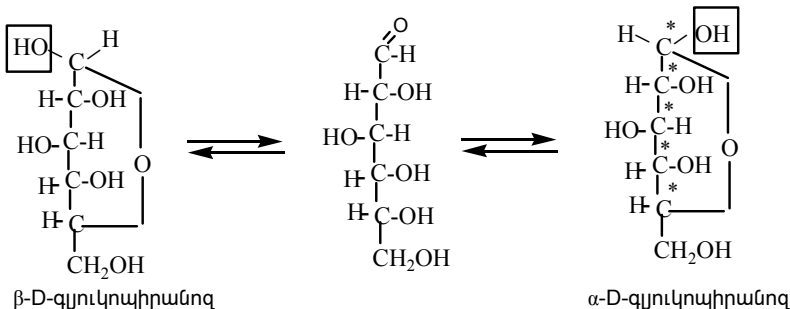
Դրա համար, կախված պայմաններից, կարող են ռեակցվել կամ որպես օքսիալդեհիդ և օքսիկետոն կամ որպես կիսաացետալ: Հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է այն ձևի կողմը, որը մասնակցում է տվյալ ռեակցիային և վերջնականապես մոնոզը փոխազդում է միայն մեկ ձևով: Օղակավոր ձևի առաջացումը նման է ալդեհիդների և սպիրտների փոխազդեցության ռեակցիային, որի արդյունքում առաջանում են կիսաացետալներ.



կիսաացետալային հիդրօքսիլ

Ալդոզների մոտ օղակի առաջացումը պայմանավորված է ալդեհիդային խմբի և հինգերորդ (C_5), ավելի հազվադեպ չորրորդ (C_4) ածխածնի մոտ գտնվող հիդրօքսիլի փոխազդեցությամբ: Տարածության մեջ նշված խմբերը ածխաջրածնային շղթայի կոնֆիգուրացիայի շնորհիվ կարող են անկաշկանդ մոտենալ և փոխազդել:

Ընդ որում հինգերորդ ածխածնի մոտի հիդրօքսիլի ջրածինը միանում է ալդեհիդային խմբի թթվածնին π -կապի տրոհման հաշվին, առաջացնելով կիսաացետալային կամ գլիկոզիդային հիդրօքսիլ (բանաձևում ցույց է տրված օղակով), իսկ C_5 -ից



ջրածնի հեռանալուց հետո թթվածնի ատոմը միանում է C₁ ալդեհիդային խմբի ածխածնի հետ: Այսպիսով C₁ և C₅ ածխածնի ատոմների միջև գոյանում է թթվածնային կամրջակ վեցանդամանի օղակի առաջացումով: Ստացված միացությունները իրենց կառուցվածքով պատկանում են ներքին օղակավոր կիսաացետալներին: Դրա համար էլ մոնոզների նման կառուցվածքի ձևերը կոչվում են **օղակավոր կիսաացետալային (գլիկոզիդային)**:

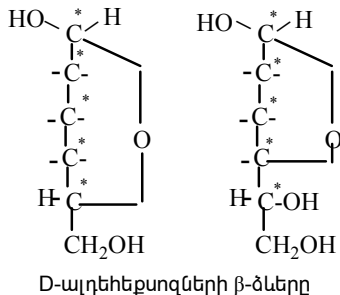
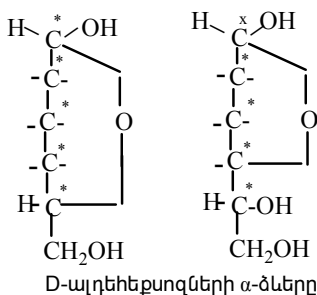
Կիսաացետալային ձևում չկա ազատ ալդեհիդային խումբ, դրա ածխածինը դառնում է ասիմետրիկ և օղակի առաջացման ժամանակ մեկ բաց ալդեհիդային (օքսո-ձև) ձևից ստացվում են երկու օղակավոր կիսաացետալային ձևեր, որոնք իրարից տարբերվում են կիսաացետալային հիդրօքսիլի տարածական դիրքով:

Այն օղակավոր ձևը, որի կիսաացետալային հիդրօքսիլը գտնվում է մոնոզի կոնֆիգուրացիան որոշող (պատկանելիությունը D– կամ L– շարքին) հիդրօքսիլի կողմը կոչվում է **α-ձև**, անկախ նրանից այդ հիդրօքսիլն ազատ է, թե մտած է օղակի մեջ: Եթե կիսաացետալային հիդրօքսիլը հակառակ կողմում է կունենանք **β-ձև**:

α- և β-ձևերը անտիպոդներ չեն, այլ դիաստերեոիզոմերներ են: Դիաստերեոիզոմերային ալդոզները, որոնք տարբերվում են առաջին ասիմետրիկ ածխածնի կոնֆիգուրացիայով կոչվում են **անոմերներ** (էջ 320): Անոմերների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները տարբեր են: Այսպես α- D-գլյուկոպիրանոզը ավելի դժվար է լուծվում ջրում, հալման ջերմաստիճանը 146°C է $[\alpha]^{20}=+113^{\circ}$, β-D-գլյուկոպիրանոզը լավ է լուծվում ջրում, հալվում է 149°C -ում $[\alpha]_D^{20}=+19^{\circ}$:

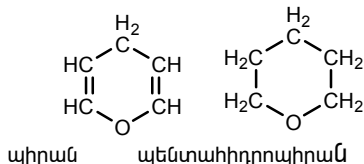
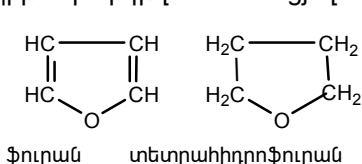
Մոնոզի ալդեհիդային խումբը կարող է փոխազդել նաև C₄-ի հիդրօքսիլի հետ, այս դեպքում առաջանում են հինգանդամանի անոմեր ձևեր, որովհետև թթվածնային կամրջակը միացնում է C₄ և C₁ ածխածնի ատոմները:

Ընդհանուր ձևով բոլոր ալդոզների համար անոմեր ձևերը կարելի է պատկերել հետևյալ պրոյեկցիոն բանաձևերով.

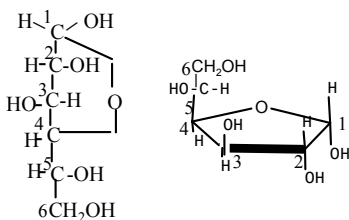


Մոնոսախարիդների օղակավոր ձևերում ածխածնի ասիմետրիկ ատոմների թիվը մեկով ավել է, դրա համար էլ օպտիկական իզոմերների թիվը կրկնակի է (α - և β -ձե-վերի հաշվին) $i = 2^5 = 32$: Դրանով է բացատրվում Ֆիշերի կանխատեսած բանաձևերի և իրականում գոյություն ունեցողների անհամապատասխանությունը:

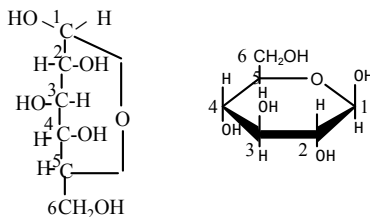
Կիսաացետալային ձևերը ավելի հարմար ձևով գրելու և կարդալու համար խեուօսը առաջարկեց դրանք դիտարկել որպես ֆուրանի և պիրանի հիդրված ածանցյալներ.



Հինգանդամանի օղակով մոնոսախարիդները, որոնք դիտվում են ֆուրանի ածանցյալներ, կոչվում են **ֆուրանոզներ**, իսկ վեցանդամանի ունեցողները որպես պիրանի ածանցյալներ կոչվում են **պիրանոզներ**: Պիրանոզների և ֆուրանոզների կառուցվածքը բացի պրոյեկցիոն բանաձևերից հարմար է նաև պատկերացնել խեուօսի հեռանկարային բանաձևերով: Պրոյեկցիոն բանաձևերից հեռանկարայիններին անցնելիս, պրոյեկցիոն բանաձևի ձախ մասում դասավորված տեղակալիչները գրում են օղակի վերևում, բացառությամբ ֆուրանոզի համար C_4 -ի մոտ գտնվող և պիրանոզների դեպքում C_5 -ի մոտ եղած ջրածնի ատոմի, իսկ աջ մասում գտնվող հիդրօքսիլները և ջրածնի ատոմները գրվում են օղակի ներքևում: α -ձևի կիսաացետալային հիդրօքսիլը միշտ CH_2OH խմբի հակառակ կողմում է գտնվում:



α - D-գլյուկոֆուրանոզ



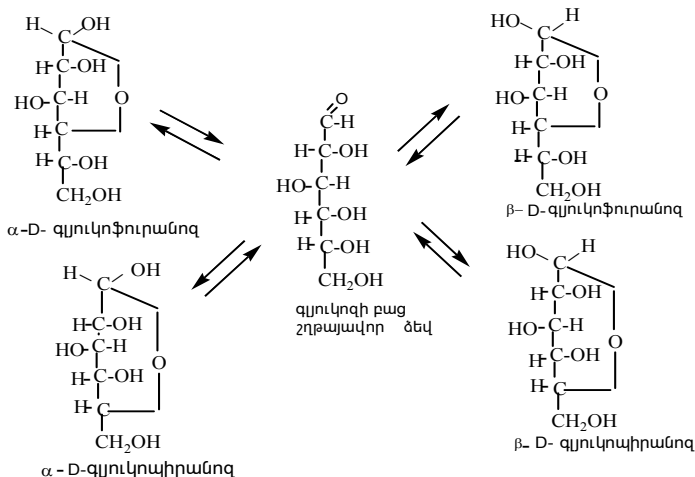
β -D-գլյուկոպիրանոզ

§8.10. Մոնոսախարիդների տաուտոմերիան

Բյուրեղային վիճակում մոնոսախարիդներն ունեն ներքին կիսացետալների՝ պիրանոզների և ֆուրանոզների կառուցվածք:

Լուծույթում դրանց մի մասը փոխում է իրենց կառուցվածքը օղակավոր ձևից անցնելով բաց շղթայավոր ձևի: Սա օղակի առաջացման հակառակ պրոցեսն է: Տարբեր ձևերի անցումը մեկից մյուսին կատարվում է անընդհատ: Որոշ ժամանակից հետո անցման արագությունը կայունանում է և լուծույթում ստեղծվում է շարժուն հավասարակշռություն, որի ընթացքում բոլոր ձևերի քանակը մնում է կայուն: Ընդ որում ալդոզի մեծ մասը գտնվում է α - և β -վեցանդան (պիրանոզային) օղակներով և միայն մոտ 0,4%-ն՝ ալդեհիդային ձևով: Իզոմերիայի այս տեսակը կոչվում է **օքսո-օքսի կամ ցիկլոշղթայական տաուտոմերիա**: Լուծույթում քիմիական փոխազդեցության ժամանակ, կախված պայմաններից և ռեագենտի բնույթից, ռեակցիային մասնակցում է մոնոսախարիդի տաուտոմեր ձևերից մեկը և հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է ծախսվող ձևի կողմը:

D-գլյուկոզի տաուտոմեր ձևերը բերված են հաջորդ էջում.



Տաուտոմերիան հնարավորություն է տալիս բացատրելու մոնոսախարիդների վերևում նշված առանձնահատկությունները, այն է.

1. Մոնոսախարիդները ալդեհիդներին բնորոշ ռեակցիաներ են տալիս միայն ջրային լուծույթներում կամ հալելիս, որովհետև այդ ժամանակ են վերածվում ալդեհիդային ձևի:

2. Մոնոսախարիդները չեն տալիս կարբոնիլային խմբին բնորոշ բոլոր ռեակցիաները, օրինակ NaHSO_3 -հետ չեն ռեակցվում, որովհետև ալդեհիդային ձևի կոնցենտրացիան լուծույթում շատ փոքր է:

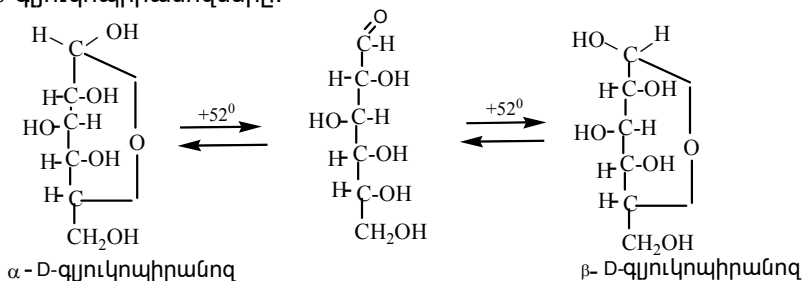
3. Տաուտոմերիան հնարավորություն է տալիս բացատրելու մոնոսախարիդների մուտարոտացիայի երևույթը:

Մուտարոտացիա

Մուտարոտացիայի երևույթը նկատվում է մոնոսախարիդների թարմ պատրաստած լուծույթներում:

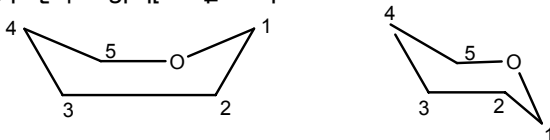
Մոնոսախարիդների թարմ պատրաստած լուծույթները անընդհատ փոխում են բևեռացված լույսի հարթությունը, միայն որոշ ժամանակից հետո այն դառնում է հաստատուն: Այս երևույթը կոչվում է **մուտարոտացիա** (լատ. *Mutare`* փոխել, *rotatio`* պտտել): Եթե պատրաստենք α -D-գլյուկոպիրանոզի լուծույթ, ապա դրա պտտման անկյունը $[\alpha]^{20} = +113^\circ$ -ից աստիճանաբար փոքրանում է և հասնելով $+52^\circ$ -ի կանգ է առնում: Պատճառն այն է, որ այն ալդեհիդային ձևի միջոցով վեր է ածվում β -D-գլյուկոպիրանոզի, որի պտտման անկյունը $[\alpha]^{20} = +19^\circ$: Եթե առանձին վերցնենք β -D-գլյուկոպիրանոզի թարմ լուծույթ, ապա այս դեպքում լուծույթի պտտման անկյունը մեծանում է հասնելով $+52^\circ$ -ի

դարձյալ կանգ է առնում: Այսպիսով լուծույթում կգտնվեն գլյուկոզի հինգ տաուտոմեր ձևերը, բայց ինչպես վերևում ասվեց կգերակշռեն α - և β -գլյուկոպիրանոզները:

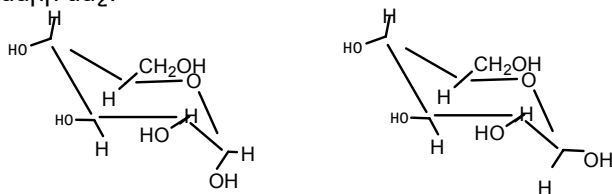


α - և β -գլյուկոպիրանոզները կոչվում են **անոմերներ**, տարբերվում են C_1 -ի կոնֆիգուրացիայով:

Կոնֆիգուրացիաները կարող են ունենալ «նավակի» կամ «բազկաթռչի» տեսք, ինչպես ցիկլոհեքսանի մոտ:



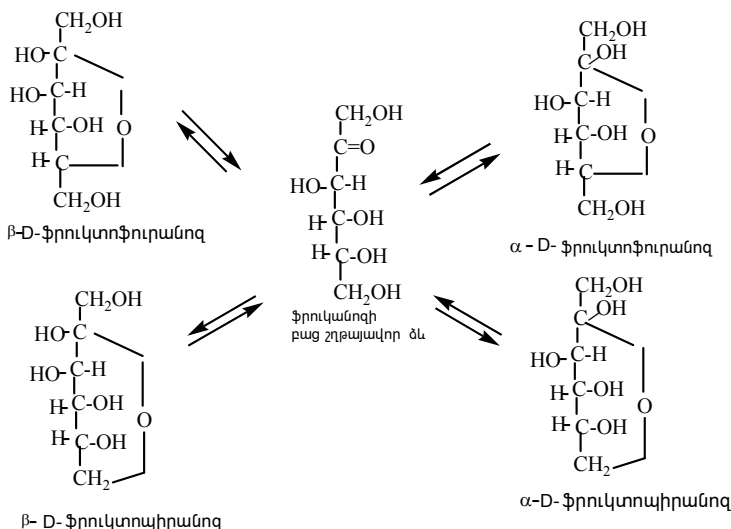
Ամենակայունը և ավելի հաճախ հանդիպողը գլյուկոզի բազկաթռչի ձևն է: Ստորև բերվում է գլյուկոզի α - և β -ձևերի կոնֆորմացիոն ձևերը, որոնցով ինքը հանդես է գալիս ազատ վիճակում կամ իր ածանցյալների մեջ:



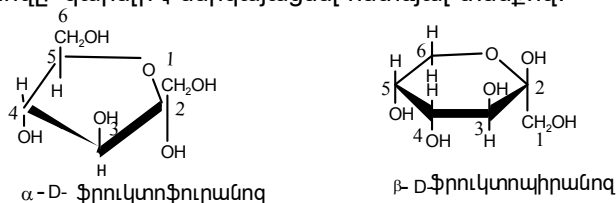
Կետոզների տաուտոմերիան

Կետոզները ալդոզների պես, գոյություն ունեն երկու ձևով՝ բաց կետոնային (օքսո-ձև) և օղակավոր կիսաացետալային: Այս դեպքում օղակի առաջացմանը մասնակցում է երկրորդ ածխածնի կետոխումբը C_5 -ի հետ առաջացնելով ֆուրանոզ, իսկ C_6 -ի հետ՝ պիրանոզ: Կիսաացետալային հիդրօքսիլը գոյանում է երկրորդ ածխածնի մոտ: Օղակավոր α - և β -ձևերը բաց շղթայի միջոցով անցնում են մեկը մյուսին:

Կետոզների տաուտոմերիան ցույց տանք դրանց կարևորագույն ներկայացուցիչ՝ D-ֆրուկտոզի օրինակով.

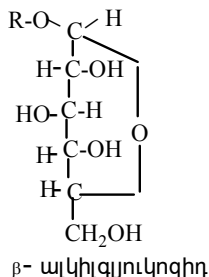
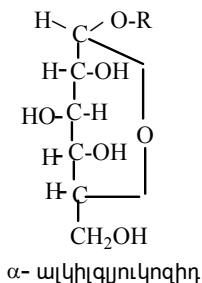


Խեմիստի բանաձևերով α -D-ֆրուկտոֆուրանոզը և β -D-ֆրուկտոպիրանոզը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով.



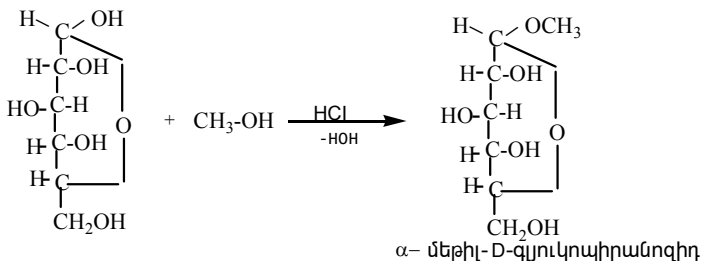
§ 8.11. Գլիկոզիդներ

Գլիկոզիդները մոնոսախարիդների օդակավոր ձևերի ածանցյալներն են, որոնք առաջանում են ի հաշիվ կիսաացետալային հիդրօքսիլի: Դրա համար է, որ կիսաացետալային հիդրօքսիլը կոչվում է նաև գլիկոզիդային: Գլյուկոզի գլիկոզիդները կոչվում են գլյուկոզիդներ, գալակտոզի գլիկոզիդները՝ գալակտոզիդներ և այլն: Տարբերում են α - և β - ձևերի գլիկոզիդներ.

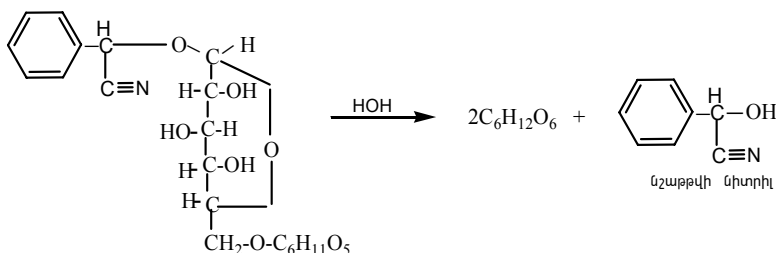


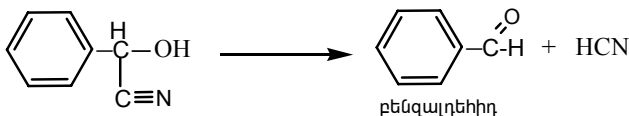
Գլիկոզիդի ոչ շաքարային մասը՝ R-ը կոչվում է ագլիկոն:

Գլիկոզիդ կարելի է ստանալ գլյուկոզի, կամ այլ մոնոսախարիդի α - և β - ձևերից որևէ մեկը սպիրտների հետ փոխազդելով չոր քլորաջրածնի ներկայությամբ.



Գլիկոզիդները շատ են տարածված բուսական աշխարհում: Բնական գլիկոզիդների մեծամասնության մեջ շաքարային մասը գլյուկոզն է, ագլիկոն մասը կարող են լինել տարբեր կառուցվածքի միացությունների մնացորդներ՝ ներկանյութեր, ֆենոլներ և այլն: Բնության մեջ տարածված են հատկապես β -գլիկոզիդները, որոնց մեջ կան շատ դեղամիջոցներ (սրտային գլիկոզիդներ): Որոշ գլիկոզիդներ պարունակում են ցիանիմբակցություն և թունավոր են: Օրինակ, դառը նշի գլյուկոզիդ՝ ամիգդալինի հիդրոլիզից առաջանում է HCN.





Ամիդոպլին գլյուկոզիդ են պարունակում նաև դեղծի, ծիրանի, սալորի, բալի, խնձորի, տանձի կորիզները և այլն:

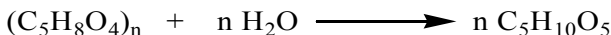
Քանի որ գլիկոզիդները չեն պարունակում կիսաացետալային հիդրօքսիլ, տաուտոմերիայի և մուտարոտացիայի չեն ենթարկվում ջրային լուծույթում: Այլ գլիկոզիդների հետ կծանոթանանք դասընթացի հաջորդ բաժիններում:

§ 8.12. Մոնոսախարիդների առանձին ներկայացուցիչները

Պենտոզներ՝ $C_5H_{10}O_5$

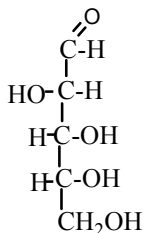
Բնության մեջ հանդիպում են որպես բաղադրամասեր բարդ կառուցվածքի միացությունների մոլեկուլներում պոլիսախարիդների (պենտոզանների) և բուսական խեժերի ձևով: Ձգալի քանակով պենտոզներ է պարունակում բնափայտը, ծղոտը և այլն:

Պենտոզները ստանում են պենտոզանների հիդրոլիզով հանքային թթուների ներկայությամբ: Այսպես. պենտոզ կարելի է ստանալ փայտի թեփը տաքացնելով նոսր աղաթթվով.

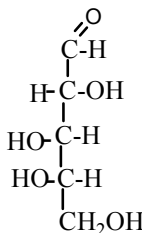


Պենտոզները տալիս են մոնոսախարիդներին բնորոշ վերված բոլոր ռեակցիաները, սակայն միկրոօրգանիզմների որոշ տեսակներ, օրինակ գարեջրի, գինու դրոժները, որոնք հեշտությամբ խմորում են հեքսոզներին, պենտոզների վրա չեն ազդում

Արաբինոզ՝



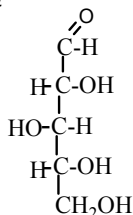
D(-) արաբինոզ



L(+) արաբինոզ

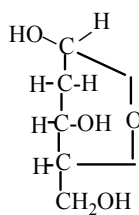
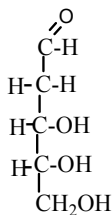
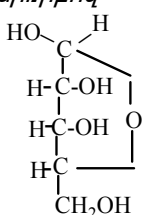
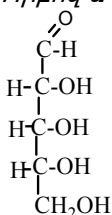
Բնության մեջ հանդիպում է L(+) արաբինոզը: Այն պարունակվում է բալենու խեժի, ճակնդեղի, արաբական խեժի մեջ, վերջինից էլ այն ստանում են: Ճակնդեղից արաբինոզը ստացվում է գլյուկոզի հետ, որը հեռացնում են խմորմամբ:

Քսիլոզ`



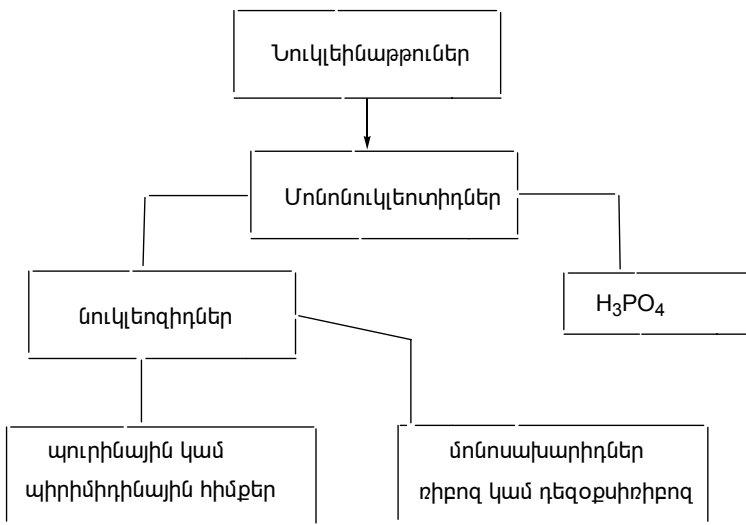
Բնության մեջ տարածված է D(+) քսիլոզը քսիլան պոլիսախարիդի ձևով ծղոտի, թեփի, բնափայտի, արևածաղկի կեղևի մեջ: Քսիլոզ պարունակող հիդրոլիզատները օգտագործվում են դրոժների որոշ տեսակներ աճեցնելու նպատակով, որոնք սպիտակուցային սնունդ են ծառայում գյուղատնտեսական կենդանիների կերակրման համար:

Ուրբոզ և դեզօքսիուրբոզ`



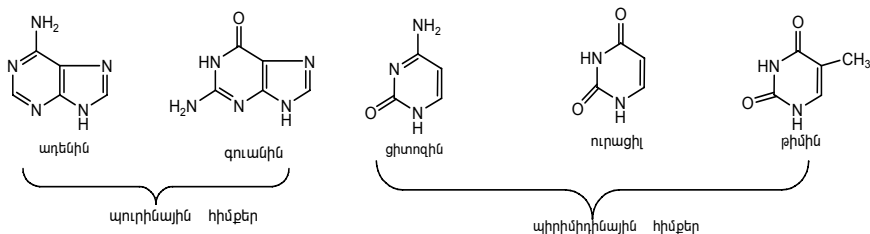
D- ուրբոզ β -D- ուրբոֆուրանոզ D-դեզօքսիուրբոզ β -D-դեզօքսիուրբոֆուրանոզ

Ուրբոզը և դեզօքսիուրբոզը բնության մեջ հանդիպում են **նուկլեինա-յին թթուների** ձևով: Նուկլեինային թթուները բջջի կենսոնակությունն ու զարգացումը ապահովող բարձրամոլեկուլային միացություններ են, բջջակորիզի գլխավոր բաղադրամասերը: Այստեղից էլ առաջացել է դրանց անունը լատ․ nucleus․ միջուկ բառից: Նուկլեինային թթուների հիդրոլիզից առաջանում է ածխաջուր ուրբոզ կամ դեզօքսիուրբոզ ֆոսֆորական թթու և ազոտային հիմքեր:



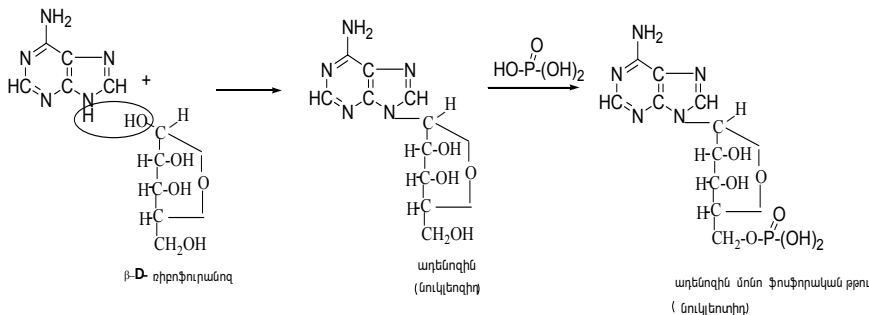
Կախված մոնոսախարիդի տեսակից նուկլեինային թթուները բաժանվում են երկու խմբի. ռիբոզի մնացորդ պարունակողները կոչվում են **ռիբոնուկլեինային թթուներ (ՌՆԹ)**, իսկ դեօքսիռիբոզի մնացորդ ունեցողները՝ **դեօքսիռիբոնուկլեինային թթուներ (ԴՆԹ)**: Կենդանի օրգանիզմներում ՌՆԹ և ԴՆԹ իրականացնում են տարբեր կենսաբանական ֆունկցիաներ: ՌՆԹ մասնակցում են սպիտակուցների կենսասինթեզին, իսկ ԴՆԹ հանդիսանում են կենդանի օրգանիզմի ժառանգական հատկանիշների փոխանցողները սերնդից սերունդ:

Մոնոնուկլեոտիդները տարբերվում են իրարից ազոտային հիմքերի բնույթով: ԴՆԹ-ի նուկլեոտիդների մեջ հանդիպում են պուրինի ածանցյալներ՝ ադենին, գուանին և պիրիմիդինի ածանցյալներ՝ ցիտոզին, թիմին: ՌՆԹ-ի նուկլեոտիդները պարունակում են ադենին, գուանին, ցիտոզին, ուրացիլ.



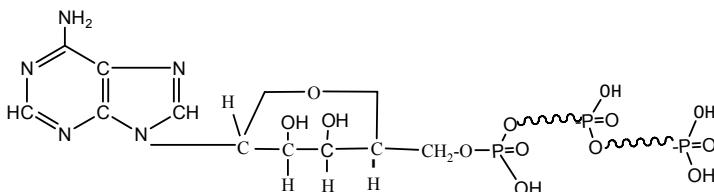
Մոնոսախարիդների մնացորդները նուկլեոտիդների մեջ մտնում են β -D- ֆուրանոզային ձևերով:

Գրենք նուկլեոտիդի առաջացման ռեակցիայի հավասարումը ադենինից, ռիբոզից և ֆոսֆորական թթվից.

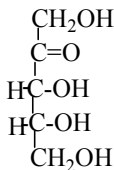


Ադենոզին մոնոֆոսֆորական թթուն (ԱՄՖ) կարող է հանդես գալ երեք իզոմերների ձևով, կախված նրանից թե ֆոսֆորական թթուն ռիբոզի որ հիդրօքսիլի հետ է փոխազդում: Նյութափոխանակության ժամանակ ԱՄՖ-ին միանում է ֆոսֆորական թթվի երկրորդ մնացորդը, ապա երրորդը և համապատասխանաբար առաջանում են ադենոզին-դիֆոսֆատ (ԱԴՖ) և ադենոզինտրիֆոսֆատ (ԱՏՖ), որոնք հանդիսանում են էներգիայի շտեմարաններ: Ադենոզինի և ֆոսֆորական թթվի, ինչպես նաև ֆոսֆորական թթուների մնացորդների միջև առաջացած կապերը օժտված են էներգիայի մեծ պաշարով, որով ապահովում են բջջի կենսունակությունը: Միաժամանակ ԱԴՖ և ԱՏՖ հիդրոլիզվելով ոչ միայն ֆոսֆորական թթու են տրամադրում տարբեր միացություններին, այլև էներգիա, որն անջատվում է օրգանիզմում տարբեր միացությունների օքսիդացումից:

ԱՏՖ-ը համարվում է կենդանի և բուսական օրգանիզմներում ընթացող կենսասինթեզի ռեակցիաների էներգիայի գլխավոր մատակարարը (ցույց է տրված ԱՏՖ-ի մասնակցությունը ֆոտոսինթեզի և սպիրտային խմորման մեջ, էջ 290, 303): ԱՏՖ-ի կառուցվածքը պատկերվում է հետևյալ կերպ.



D-ռիբուլոզ



Կետոպենտոզներից ամենատարածվածն է բնության մեջ: Բույսերում ազատ կերպով գոյություն չունի, սակայն ֆոսֆորաթթվական էսթերների ձևով կարևոր դեր է կատարում կենդանի օրգանիզմներում ածխաջրերի փոխարկումների ժամանակ:

Ռիբուլոզի դիֆոսֆատը ֆոտոսինթեզի կարևորագույն բաղադրամասն է:

Հեքսոզներ՝ $C_6H_{12}O_6$: Այս մոնոսախարիդները ամենից շատ են տարածված բնության մեջ: Ազատ վիճակում հանդիպում են բույսերի և այլ բնական միացությունների մեջ: Հիմնականում հեքսոզները գտնվում են բարդ շաքարների, գլիկոզիդների, գլիկոլիպիդների, գլիկոպրոտեիդների մեջ և բազմաթիվ այլ միացություններում: Հեքսոզները օժտված են մոնոսախարիդներին բնորոշ բոլոր հատկություններով և տալիս են դրանց բնորոշ բոլոր ռեակցիաները:

Ալդոհեքսոզներ՝ $D(+)$ գլյուկոզ (խաղողաշաքար, դեքստրոզ)

Բնության մեջ ամենատարածված շաքարն է: Ազատ վիճակում գտնվում է խաղողի, քաղցր պտուղների, սերմերի, տերևների, շատ բույսերի արմատների ու ծաղիկների, ինչպես նաև մեղրի մեջ: Գլյուկոզը օլիգոսախարիդներ՝ եղեգնաշաքարի, կաթնաշաքարի գլխավոր բաղադրամասերից մեկն է: Գլյուկոզից են կազմված պոլիսախարիդներ՝ օսլան, թաղանթանյութը, գլիկոգենը և այլն: Գլյուկոզը կենդանի օրգանիզմների էներգիայի կարևորագույն աղբյուրն է: Ազատ գլյուկոզը որոշ քանակով մտնում է մարդկանց և կենդանիների արյան, ողնուղեղային հեղուկի և ավիշի մեջ:

Գլյուկոզը արտադրության մեջ ստանում են հիմնականում կարտոֆիլի կամ եգիպտացորենի օսլայի և թաղանթանյութի թթվային հիդրոլիզով:

Գլյուկոզն ունի բազմատեսակ կիրառություն:

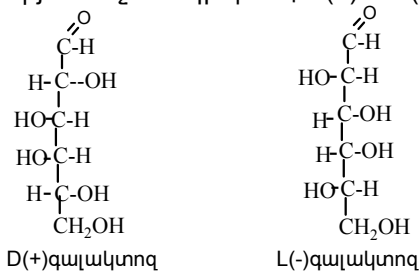
Սննդարդյունաբերության մեջ գլյուկոզն օգտագործվում է որպես եղեգնաշաքարի փոխարինող, տեքստիլ արդյունաբերության մեջ՝ որպես վերականգնիչ՝ ներկման և դրվագման ժամանակ: Գլյուկոզը վիտամին C-ի արդյունաբերական ստացման ելանյութն է: Գլյուկոզի ջրային լուծույթները ներարկվում են արյան մեջ մի շարք հիվանդություն-

ների ժամանակ: Գլյուկոզը խմորվում է տարբեր միկրոօրգանիզմներով և գործնականում ենթարկվում է խմորման բոլոր տեսակներին:

D(+)մաննոզ: Ի տարբերություն գլյուկոզի զգալիորեն քիչ է տարածված բնության մեջ: Ազատ վիճակում պարունակվում է նարնջի կեղևի մեջ: Հիմնականում այն տարածված է պոլիսախարիդների՝ մաննանների ձևով, որոնք հանդիպում են քարե ընկույզի կեղևում (հարավամերիկյան արմավենու պտուղ), գարու, ցորենի սերմերում, ծնեբեկի արմատներում, որոշ ջրիմուռների մեջ և այլն:

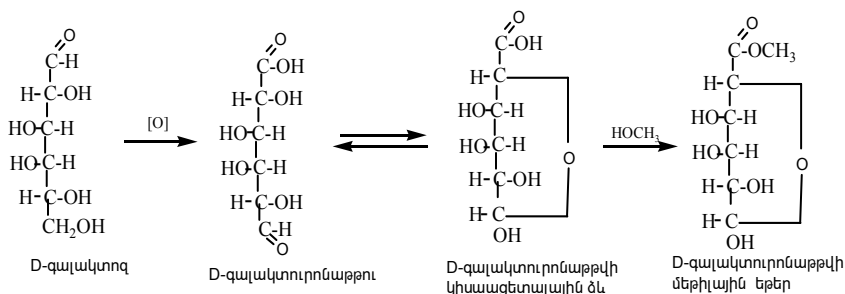
Մաննոզ ստանում են որոշ սնկերի և դրոժների մեջ պարունակվող՝ մաննանան պոլիսախարիդի հիդրոլիզով: Մաննոզը գլյուկոզի էպիմերն է, այն լավ է խմորվում դրոժներով:

Գալակտոզ: Բնության մեջ հանդիպում է D(+) և L(-)գալակտոզ

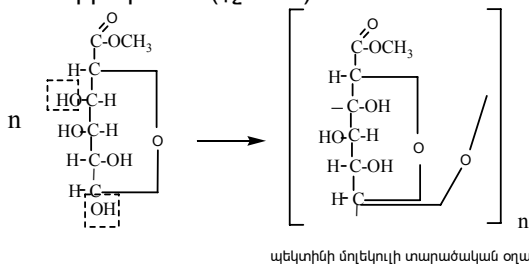


D(+)**գալակտոզ**ը ազատ վիճակում հազվադեպ է տարածված: Այն հանդիպում է օլիգոսախարիդներ՝ լակտոզի, ռաֆինոզի ձևով, ինչպես նաև պոլիսախարիդներ գալակտանների, գալակտոարաբանների, բուսական խեժերի, պեկտինային նյութերի մեջ: Հայտնաբերված է ուղեղի ֆոսֆատիդների բաղադրության մեջ: Գալակտոզը ստանում են կաթնաշաքարի հիդրոլիզով, այն կարող է խմորվել լակտոզային դրոժներով:

Պեկտինային նյութերի մեջ D-գալակտոզը մտնում է գալակտուրոնաթթվի կիսաացետալային ձևի մեթիլային եթերի ձևով:



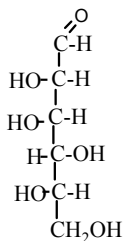
Պեկտինային նյութերը բնական պոլիմերներ են, հանդիսանում են միջբջջային կապակցող նյութ, որի միջոցով բուսական մանրաթելերը միահյուսվում են իրար հետ (էջ 341)



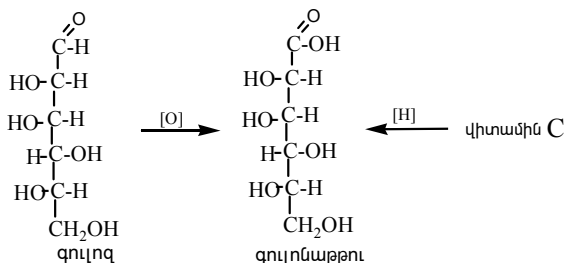
Պոլիմերի առաջացմանը մասնակցում են ելանյութի C_3 -ի և C_6 -ի մոտ գտնվող հիդրօքսիլները:

L(-)գալակտոզ: Պոլիսախարիդների ձևով գտնվում է վուշի սերմերի մածուկի, ծովային ջրիմուռների մեջ, խխունջների պահեստային պոլիսախարիդ՝ գալակտոզենի մեջ: Սա *L*- կառուցվածքի հազվագյուտ մոնոսախարիդներից է:

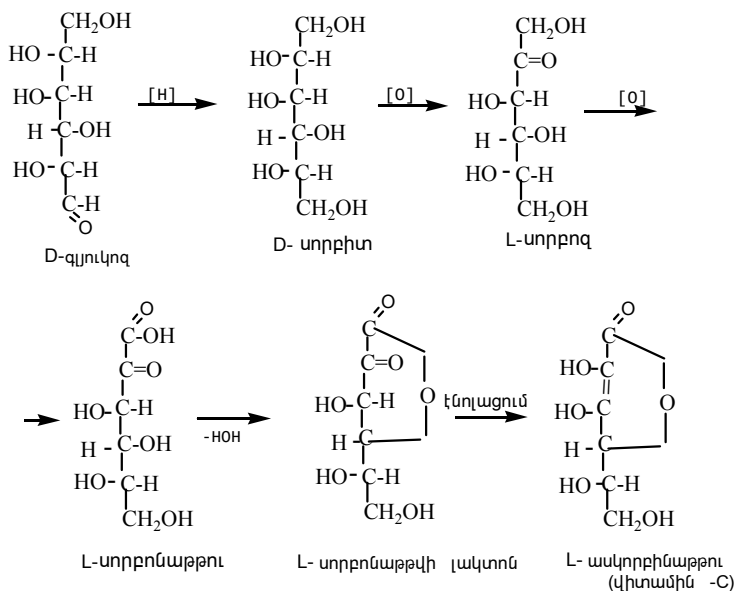
L(-)գուլոզ



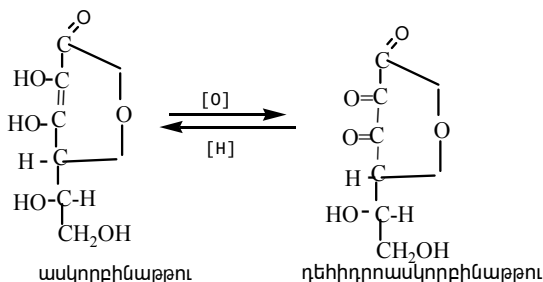
Բնության մեջ ազատ վիճակում կամ պոլիսախարիդների ձևով չի հանդիպում, սակայն ազգակցական կապ ունի վիտամին *C*-ի հետ: Վիտամին *C*-ն վերականգնելիս վեր է ածվում գուլոնաթթվի, որը միաժամանակ գուլոզի օքսիդացման արդյունքն է.



Վիտամիններ: Վիտամինները մարդկանց և կենդանիների սննդի առանձնահատուկ բաղադրիչ մասն են կազմում՝ 1/10000մաս: Դրանք էներգիայի աղբյուր չեն, բայց ապահովում են լիարժեք նյութափոխանակությունը, այստեղից էլ լատ. անունը՝ vita-amin (կյանքի ամին): Սխալմամբ դրանք վերագրում էին ամինախումբ պարունակող նյութերի դասին, որը հետագայում հերքվեց: Ծանոթանալով իր կառուցվածքով շաքարների հետ առնչվող վիտամին C-ի (ասկորբինաթթվի) հետ: Վիտամին C-ի դերը կայանում է նրանում, որ այն ակտիվացնում է օքսիդա-վերականգնման պրոցեսներն իրականացնող ֆերմենտների աշխատանքը: Այդ վիտամինի պակասության դեպքում մարդը հյուծվում և հիվանդանում է ցինգա հիվանդությամբ, լրիվ բացակայության դեպքում օրգանիզմը մահանում է: Վիտամին C-ով հատկապես հարուստ է մասուրը, կիտրոնը, սև հաղարջը, մոշը, կարմիր պղպեղը, որից էլ մի ժամանակ այն ստանում էին: Ներկայումս վիտամին C-ն ստանում են սինթետիկ եղանակով՝ D-գլյուկոզից հետևյալ փոխարկումներով.



էնդիոլային՝ $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}- \\ || \\ \text{HO}-\text{C}- \end{array}$ խմբակցության առկայությամբ է պայմանավորված վիտամին C-ի բնորոշ հատկությունները. այն ուժեղ վերականգնիչ է և հեշտությամբ օքսիդանում է վերածվելով դեհիդրոասկորբինաթթվի՝



Կրկնակապին միացած հիդրօքսիլի ջրածինը շարժունակ է, այն կարող է պոկվել որպես H^+ , որով պայմանավորված է L-ասկորբինաթթվի ուժեղ թթվային հատկությունը:

Վիտամին C-ն անկայուն է տաքացման նկատմամբ, $50^\circ C$ -ում քայքայվում է, ձեղքվում է լակտոնային օղակը և գոյանում է գուլոնաթթու: Մարդուն անհրաժեշտ վիտամին C-ի օրաքաժինը 70 մգ է: Ասկորբինաթթուն հրաշալի պահածոյացնող միջոց է կաթի փոշու և մրգեփրի պահածոյացման համար:

Կետոհեքսոզներ: *D(-)ֆրուկտոզ (պտղաշաքար, լևուլոզ)* $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$

Բնության մեջ տարածված կարևորագույն կետոզն է: Ազատ վիճակում պարունակվում է շատ պտուղների և բանջարեղենի մեջ: Ֆրուկտոզով հատկապես հարուստ է լուլիկը և խնձորը: D-ֆրուկտոզը գլյուկոզի հետ առաջացնում է դիսախարիդ՝ սախարոզը (եղեգնաշաքար), մտնում է մեղրի բաղադրության մեջ, որով պայմանավորված է վերջինիս շատ քաղցր լինելը, որովհետև ֆրուկտոզը ավելի քաղցր է, քան սախարոզը և մյուս շաքարները: Ֆրուկտոզը առաջացնում է բարձրամոլեկուլային պոլիսախարիդ՝ ինուլին:

Արդյունաբերության մեջ ֆրուկտոզը ստանում են սախարոզի, ինուլինի հիդրոլիզով, ինչպես նաև գլյուկոզի էպիմերումով: Գլյուկոզի էպիմերումը ֆրուկտոզի տնտեսապես շահավետ է և իրականացվում է մեծ մասշտաբներով, որովհետև որոշ ըմպելիքներ և ուտեստներ քաղցրացնելու համար նպատակահարմար է ֆրուկտոզի կիրառությունը քանի որ այն 1,5 անգամ քաղցր է սախարոզից և 3 անգամ՝ գլյուկոզից: Ֆրուկտոզը օրգանիզմի կողմից լավ յուրացվող արժեքավոր սննդանյութ է: Լայնորեն օգտագործվում է բժշկության մեջ:

Ֆրուկտոզի դիֆոսֆատը կարևոր դեղամիջոց է սրտային հիվանդությունների բուժման համար:

§8.13. Մեղր

Մեղուների մեղրը թանձր օշարակի նման քաղցր հեղուկ է, որն առաջանում է ծաղիկների նեկտարը մեղուների կողմից վերամշակվելով: Նեկտարը, հիմնականում ածխաջրերի խառնուրդ է, որը կուտակվում է բույսերի հյուսվածքներում և անջատվում է ծաղկի հատուկ հյուսվածքից՝ նեկտարանոցից: Դրա համար ծաղիկների նեկտարի և մեղվի մեղրի քիմիական բաղադրությունը շատ նման է:

Մեղրի գլխավոր բաղադրամասերից, մոտ 74,7%-ը ազատ մոնոսախարիդներ են, ընդ որում գլյուկոզի բաղադրությունը մեղրի մեջ մոտ 35% է, ֆրուկտոզինը՝ մոտ 40%: Մեղրի մեջ մոտավորապես 1,3% սախարոզ կա և 18% ջուր: Նշվածներից բացի մեղրը պարունակում է նաև պոլիսախարիդներ (դեքստրիններ)՝ 4,8%, ազատ թթուներ (խնձորաթթու, կաթնաթթու, թրթնջկաթթու, կիտրոնաթթու մոտ 0,1%) և մոխիր՝ 0,19%, ինչպես նաև վիտամիններ և մի շարք այլ նյութեր:

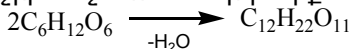
Արժեքավոր սննդամյութ լինելուց բացի, մեղրը կիրառվում է բժշկության մեջ, որպես հրաշալի դեղամիջոց:

§8.14. ՇԱՔԱՐԱՆՄԱՆ ՊՈԼԻՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ (ՕԼԻԳՈՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ) (C₆H₁₀O₅)_n n= 2-6

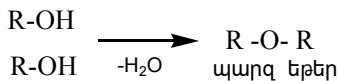
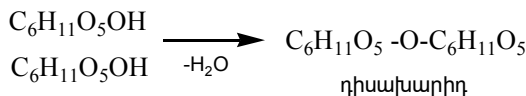
Շաքարանման պոլիսախարիդները պարունակում են մինչև վեց մոնոսախարիդների մնացորդներ: Իրենց ոչ մեծ մոլեկուլային զանգվածի շնորհիվ օլիգոսախարիդները (հուն. օլիգոս՝ քիչ) իրենց հատկություններով մոտենում են մոնոսախարիդներին, այսինքն՝ բյուրեղային նյութեր են, լավ լուծվում են ջրում, առաջացնում են օպտիկապես ակտիվ լուծույթներ, քաղցրահամ են, դրա համար էլ կոչվում են շաքարանման: Օլիգոսախարիդների կարևոր ներկայացուցիչներն են դիսախարիդները:

Դիսախարիդներ՝ C₁₂H₂₂O₁₁

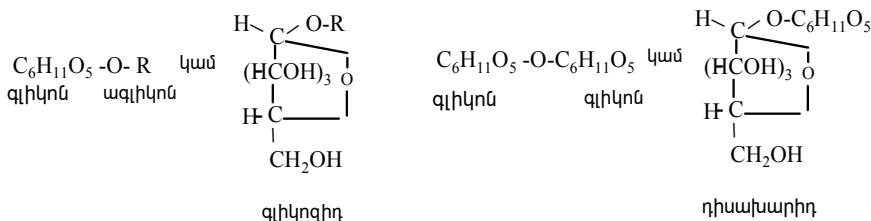
Դիսախարիդների հիդրոլիզից առաջանում են երկու մոլեկուլ մոնոզ, նշանակում է դիսախարիդները պետք է դիտել երկու մոլեկուլ մոնոսախարիդից ջրի անջատման արգասիքներ.



Ջուրն անջատվում է երկու հիդրօքսիլային խմբերի հաշվին և արդյունքում մոնոսախարիդները մնացորդները իրար հետ միանում են թթվածնային կամրջակով, ինչպես պարզ եթերների մոտ,



Դիսախարիդները իրենց կառուցվածքով հիշեցնում են նաև գլիկո-գլիդներին, որոնց մոլեկուլում ագլիկոն մասը դարձյալ մոնոսախարիդի մնացորդ է.

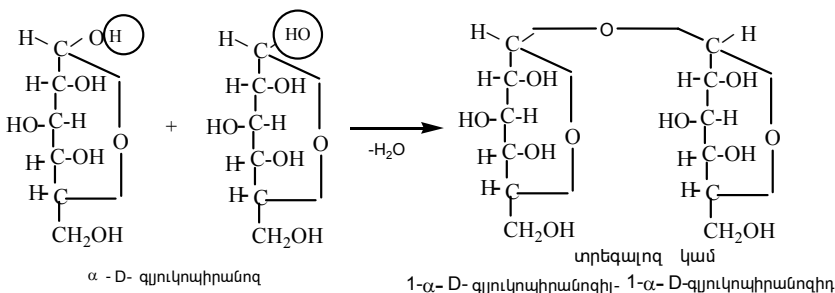


Դիսախարիդներն առաջանում են մոնոսախարիդների օդակավոր ձևերից, ընդ որում ջրի անջատմանը մասնակցում է անպայման մեկի կիսաացետալային հիդրօքսիլը, իսկ երկրորդի հիդրօքսիլը կարող է լինել կիսաացետալային կամ մոլեկուլի սպիրտային հիդրօքսիլներից որևէ մեկը: Այս տեսակետից էլ դիսախարիդները բաժանվում են երկու հիմնական խմբերի՝ չվերականգնող և վերականգնող հատկություններով դիսախարիդներ:

§8.15. Չվերականգնող հատկություններով դիսախարիդներ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)

Տրեզալոզ (միկոզ, սնկաշաքար)

Առաջանում է երկու մոլեկուլ α -D-գլյուկոպիրանոզի երկու կիսաացետալային հիդրօքսիլներից ջրի անջատման հաշվին, հետևաբար չունենալով ազատ կիսաացետալային հիդրօքսիլ, տաուտոմերիայի չի ենթարկվում, կարբոնիլային ձև չի առաջացնում և Տրոմմերի կամ Տոլենսի ռեակտիվները չի վերականգնում.

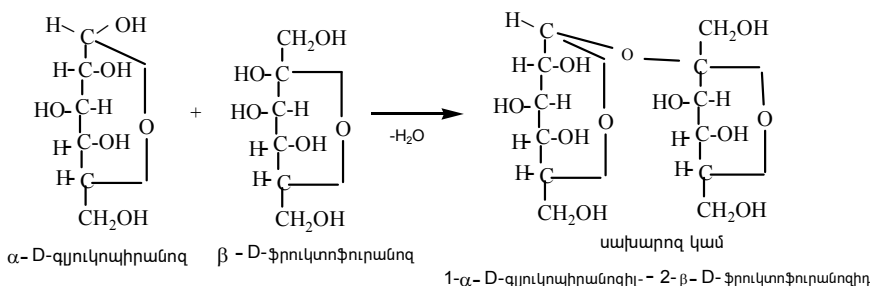


Տրեգալոզի հիդրոլիզից առաջանում է երկու մոլեկուլ գլյուկոզ:

Տրեգալոզը հայտնաբերված է ցածրակարգ և բարձրակարգ սնկերի մեջ, մի շարք ախտածին բակտերիաների, դրոժների, ջրիմուռների, բարձրակարգ բույսերի մեջ, ինչպես նաև մի շարք անողնաշարավորների (որդ, կակդամորթ, հողվածոտանի) օրգանիզմներում:

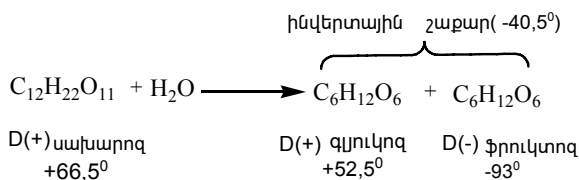
Սախարոզ (եղեգնաշաքար, ճակնդեղաշաքար)

Սախարոզի հիդրոլիզից առաջանում է գլյուկոզ և ֆրուկտոզ: Այն չվերականգնող շաքար է, որովհետև չունի ազատ կիսաացետալային հիդրօքսիլ: Սախարոզը ավելի դյուրին է հիդրոլիզվում քան այլ դիսախարիդները: Այդ հանգամանքը պայմանավորված է նրանով, որ սախարոզի մոլեկուլի մեջ մտնող մոնոսախարիդների մնացորդներից մեկը՝ ֆրուկտոզի մնացորդը, գտնվում է ֆուրանոզի ձևով: Սախարոզի առաջացմանը մասնակցում է α -D-գլյուկոպիրանոզը և β -D-ֆրուկտոֆուրանոզը:



Սախարոզը թթվային կամ ֆերմենտատիվ հիդրոլիզի ժամանակ տրոհվում է առաջացնելով հավասար քանակներով գլյուկոզի և ֆրուկտոզի խառնուրդ, որը բևեռացած լույսի տատանման հարթությունը պտտում է ձախ՝ $-40,5^\circ$, մինչդեռ սախարոզի տեսակարար պտտումը $+66,5^\circ$ է: Այդ փոփոխությունը պայմանավորված է նրանով, որ հիդրոլիզից առաջացած ֆրուկտոզը ունի ձախ պտտման անկյուն՝ -93° ,

իսկ գլյուկոզը՝ աջ՝ +52,5°: Այս երկու մեծությունների տարբերությունը հավասար է գլյուկոզի և ֆրուկտոզի խառնուրդի պատման անկյանը:



Հիդրոլիզի ընթացքում լուծույթի աջ պտտումը ձախի փոխելու կապակցությամբ եղեգնաշաքարի հիդրոլիզը ստացել է **ինվերսիա** (լատ. Inversia-շոջում) անունը: Ինվերսիայի արդյունքում առաջացած գլյուկոզի և ֆրուկտոզի խառնուրդը կոչվում է **ինվերտային շաքար**: Բնական ինվերտային շաքար է համարվում մեղրը, որը հիմնականում պարունակում է գլյուկոզ և ֆրուկտոզ:

Սախարոզը լայնորեն տարածված է բուսական աշխարհում: Այն ուղեկցում է գլյուկոզին տերևների և պտուղների մեջ (ծիրան, դեղձ, տանձ): Բացի եղեգից և ճակնդեղից սախարոզի մեծ քանակներ են պարունակում թխկենու, արմավենու, եգիպտացորենի հյութերը:

Սինթետիկ ճանապարհով սախարոզ չեն ստանում: Դրա արտադրությունը կապված է բնական հումքից սախարոզի անջատման և մաքրման հետ. լավ մանրացված ճակնդեղի կամ եղեգի միջոցով բաց են թողնում գերջեռուցած գոլորշի: Համարյա ամբողջ շաքարը անցնում է լուծույթ:

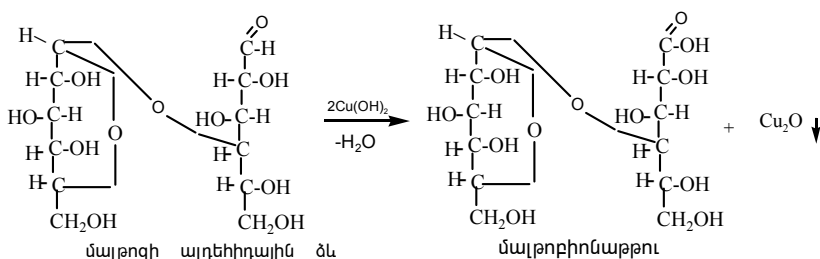
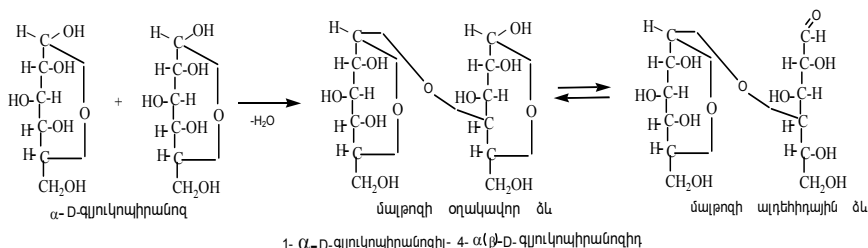
Սախարոզը և այլ խառնուրդներ պարունակող լուծույթը մշակում են կրակաթով: Խառնուրդները նստում են, իսկ սախարոզը կալցիումի սախարատի ձևով մնում է լուծույթում: Նստվածքը ֆիլտրելուց հետո, լուծույթի միջով անց են կացնում ածխաթթու գազ: Կալցիումի կարբոնատից ազատվելուց հետո լուծույթը գոլորշիացնում են և առանձնացնում շաքարի դեղնավուն բյուրեղները: Լրացուցիչ մաքրում (ռաֆինացում) կատարելուց հետո ստանում են մաքուր շաքարավազ:

Արժեքավոր սննդանյութ լինելուց բացի, սախարոզը ելանյութ է հանդիսանում տեխնիկական նշանակություն ունեցող միացություններ ստանալու համար: Սախարոզի ալիլային եթերներից ստանում են լաքեր, որոնք օդի թթվածնով օքսիդանալիս առաջացնում են կայուն թաղանթներ: Սախարոզի և բարձրակարգ ճարպաթթուների դիեթերները հանդիսանում են էմուլգատորներ մարգարինի ստացման ժամանակ, դեղագործության մեջ, կոսմետիկայում:

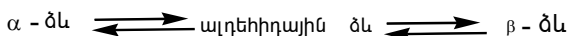
Սախարոզի եթերները բարձրակարգ կարբոնաթթուների և օքսի-թթուների հետ օժտված են լվացող հատկությամբ և օգտագործվում են որպես դետերգենտներ, որոնք չունենալով հոտ, համ և գույն էկոլոգիա-պես անվտանգ են և ամբողջությամբ քայքայվում են բակտերիաների կողմից ջրի կենսաբանական ինքնամաքման ժամանակ:

§8.16. Վերականգնող հատկություններով դիսախարիդներ

Մալթոզ (ածիկաշաքար): Առաջանում է երկու մոլեկուլ α -D-գլյուկո-պիրանոզից: Ջրի անջատմանը մասնակցում է մեկ մոլեկուլի կիսա-ացետալային հիդրօքսիլը և երկրորդ մոլեկուլի չորրորդ ածխածնի մոտ եղած սպիրտային հիդրօքսիլը, մոլեկուլում պահպանվում է մեկ կիսա-ացետալային հիդրօքսիլ, որի շնորհիվ ջրային լուծույթում կարող է անցնել կարբոնիլային ձևի և ցուցաբերել վերականգնող հատկություն:

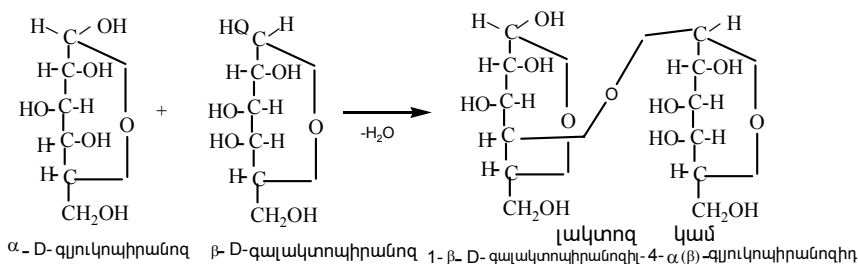


Մալթոզը ջրային լուծույթում ենթարկվում է մուտարոտացիայի, հանդես է գալիս α -, β - անոմերների և ալդեհիդային ձևով:

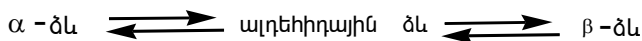


Մալթոզն ընկած է օսլայի կառուցվածքի հիմքում: Այն ստանում են օսլայի հիդրոլիզով դիաստազ ֆերմենտի օգնությամբ, որը պարունակվում է ծլած սերմերում (ածիկ), այստեղից էլ առաջացել է ածիկաշաքար անվանումը (լատ. *Maltum`* ածիկ): Դիաստազ ֆերմենտով օսլայից ստանում են մալթոզի β -անոմերը, իսկ հիդրոլիզը պտիալին ֆերմենտով կատարելիս գոյանում է α -անոմերը: Բուսական և կենդանական օրգանիզմներում առաջանում է որպես օսլայի տրոհման միջանկյալ պրոդուկտ ածխաջրերի փոխանակման ժամանակ: Դրոժները խմորում են մալթոզին: Կարտոֆիլից և օսլա պարունակող այլ նյութերից սպիրտի արտադրության ժամանակ, որպես միջանկյալ նյութ անջատվում է մալթոզ, որը մալթազա ֆերմենտով հետագա հիդրոլիզից վեր է ածվում D-գլյուկոզի: Մալթոզն օգտագործվում է սննդարդյունաբերության մեջ և այլուր:

Լակտոզ (կաթնաշաքար): Առաջանում է β -D-գալակտոպիրանոզի կիսաացետալային հիդրօքսիլից և α -D-գլյուկոպիրանոզի չորրորդ ածխածնի մոտ գտնվող սպիրտային հիդրօքսիլից ջրի անջատման հաշվին:



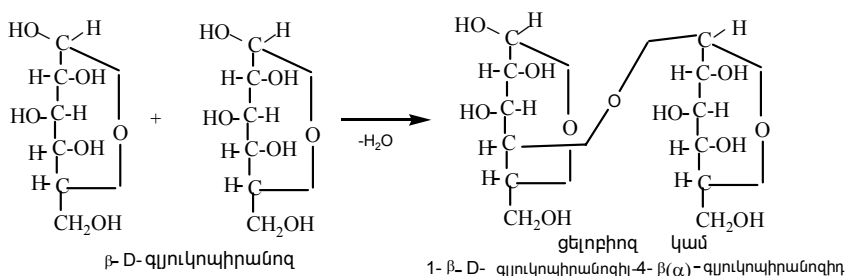
Գլյուկոզի մնացորդի մոտ պահպանված գլիկոզիդային հիդրօքսիլի հաշվին կաթնաշաքարը ենթարկվում է մուտարոտացիայի, հանդես է գալիս α -, β -անոմերների և ալդեհիդային ձևով



Ցուցաբերում է վերականգնող հատկություն, օքսիդանալիս վեր է ածվում լակտոբիոնաթթվի: Լակտոզը մտնում է կաթի բաղադրության մեջ (կովի կաթը պարունակում է 4-5%, կանացինը՝ 5,5-8,4% կաթնաշաքար- լատ. *Lactum`* կաթ): Բացի կաթից լակտոզը մտնում է այլ օլիգոսախարիդների և մի շարք բույսերի ծաղկափոշու մեջ: Լակտոզը ստանում են կարագի, պանրի թափոններից, կաթի սիճուկից:

Թթուների և ֆերմենտների ազդեցության տակ հիդրոլիզվում է մինչև համապատասխան մոնոսախարիդների: Այսպիսի հիդրոլիզ տեղի է ունենում կաթնասունների ստամոքսում: Լակտոզը սպիրտային խմորման չի ենթարկվում, սակայն խմորվում է կաթնաթթվային դրոժներով մինչև կաթնաթթու (օրինակ, մածնի արտադրության ժամանակ): Ենթարկվում է նաև կիտրոնաթթվային խմորման: Լակտոզը 4-5 անգամ պակաս քաղցր է սախարոզից: Լակտոզն օգտագործվում է դեղագործության մեջ որպես լցանյութ և որպես սննդանյութ կրծքի երեխաների համար:

Յելոբիոզ: Առաջանում է երկու մոլեկուլ β -D-գլյուկոպիրանոզներից մեկի կիսաացետալային հիդրօքսիլից, մյուսի սպիրտային հիդրօքսիլից ջրի անջատման հաշվին:



Ցելոբիոզի մոլեկուլում պահպանված է մեկ կիսաացետալային հիդրօքսիլ, որի շնորհիվ այն ցուցաբերում է վերականգնող դիսախարիդների բնորոշ բոլոր ռեակցիաները:

Ցելոբիոզը շատ է տարածված բնության մեջ, գտնվում է մի շարք բույսերի հասունացող սերմերում (գարի, տարեկան, ծիրանի կորիզ, աժիկ), խխունջների ստամոքսահյութում և այլն, մեծ մասամբ β -իզոմերի ձևով: Ցելոբիոզը համարյա քաղցր չէ, այն կարող է առաջանալ ցելյուլոզը միկրոօրգանիզմներով (էնուսին ֆերմենտ) տրոհելով: Դրոժները դրան չեն խմորում:

Ի տարբերություն կենդանիների մարդու օրգանիզմը ցելոբիոզը չի յուրացնում:

§8.17. ՈՉ ՇԱՔԱՐԱՆՄԱՆ ՊՈԼԻՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ ԿԱՍ ՊՈԼԻՈՋՆԵՐ (C₆H₁₀O₅)_n

Ոչ շաքարանման պոլիսախարիդները բնության մեջ բավականին տարածված բարձրամոլեկուլային միացություններ են, որոնք առաջանում են մի քանի հազար մոնոսախարիդների պոլիկոնդենսման ռեակցիայով: Մոնոսախարիդների մնացորդները իրար հետ միանալով թթվածնի կամրջակներով առաջացնում են չճյուղավորված և ճյուղավորված երկար շղթաներ՝ փաստորեն բնական պոլիմերներ են: Ըստ կառուցվածքի, համանման օլիգոսախարիդների գլիկոզիդներ են, քանի որ պոլիմերային շղթաների առաջացման ժամանակ մոնոսախարիդներից մեկ մոլեկուլի կիսաացետալային հիդրօքսիլը կապվում է հաջորդ մոլեկուլի չորրորդ, երբեմն վեցերորդ կամ հազվագյուտ երրորդ դիրքի հեդրօքսիլի հետ: Պոլիսախարիդների առաջացմանը կարող են մասնակցել ինչպես պենտոզները այնպես էլ հեքսոզները: Առաջին դեպքում առաջանում են պենտոզաններ (արաբաններ, քսիլաններ), իսկ երկրորդ դեպքում՝ հեքսոզաններ՝ (օսլա, գլիկոգեն, թաղանթանյութ, ինուլին):

Պոլիոզները բաժանվում են երկու խմբի.

ա) հոմոպոլիսախարիդներ, որոնք կազմված են միայն մեկ տեսակի մոնոսախարիդների մնացորդներից:

բ) հետերոպոլիսախարիդներ, որոնք կազմված են տարբեր մոնոսախարիդներից կամ դրանց ածանցյալներից:

Բուսական և կենդանական օրգանիզմների մեջ ըստ իրենց կատարած կենսաբանական դերի պոլիսախարիդները լինում են.

ա) Կառուցողական պոլիսախարիդներ, որոնք ապահովում են բույսի կամ կենդանու կառուցվածքի կայունությունը, հենքը: Օրինակ, բույսի համար այդպիսի դեր է կատարում թաղանթանյութը, պեկտինային նյութերը:

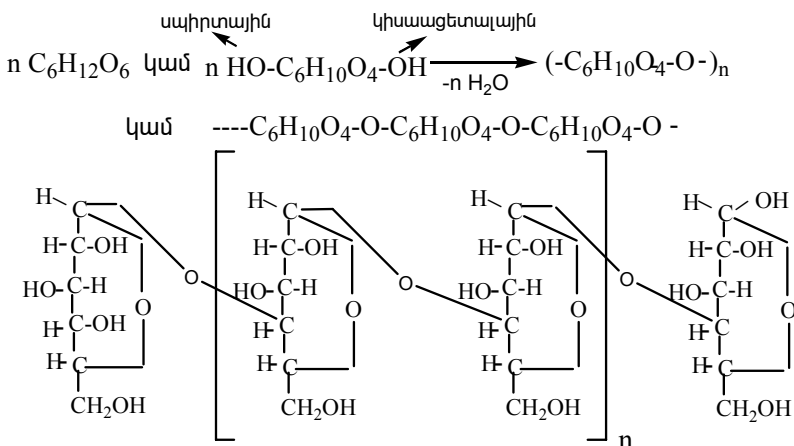
բ) Պահեստային պոլիսախարիդներ, որոնք ածխաջրերի ժամանակավոր կամ հիմնական պաշարներն են, որոնց բույսերն ու կենդանիները իրենց կենսագործունեության ընթացքում ծախսում են որպես սննդանյութ կամ էներգիայի աղբյուր, օրինակ օսլա, գլիկոգեն, ինուլին և այլն:

գ) Անհայտ կարգավիճակով պոլիսախարիդներ, դրանք բուսական խեժերն են, դոնդողները, բակտերիաները և սնկերի պոլիսախարիդները:

Ոչ շաքարանման պոլիսախարիդները իրենց մեծ մոլեկուլային զանգվածի շնորհիվ ջրում չեն լուծվում կամ վատ են լուծվում, չունեն քաղցր համ, ամորֆ են:

§ 8.18. Առանձին ներկայացուցիչները

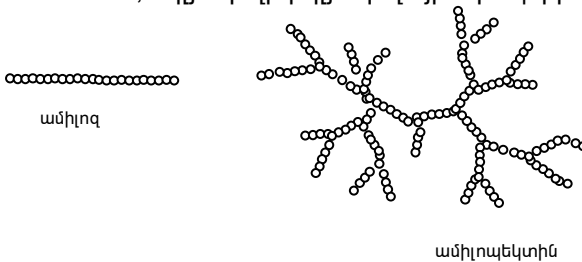
Օսլա: Հանդիսանում է ֆոտոսինթեզի առաջին տեսանելի արգասիքը մանրադիտակի տակ: Այն առաջանում է կանաչ տերևներում հատիկների ձևով, որոնց հեշտությամբ կարելի է հայտնաբերել յոդի օգնությամբ. օսլայի հատիկները ներկվում են կապույտ կամ կապտասև գույնով: Տերևներում առաջացած օսլան այնուհետև ֆերմենտների ազդեցությամբ տրոհվում է օլիգո- կամ մոնոսախարիդների, որոնք տեղաշարժվելով, օրինակ կարտոֆիլի ստորոգետնյա պալարների կամ հացազգիների սերմերի մեջ կրկին վեր են ածվում օսլայի հատիկների: Ամենից շատ օսլա են պարունակում հետևյալ մշակաբույսերը՝ բրինձ՝ 62-82%, եգիպտացորեն՝ 65-75%, ցորեն՝ 57-75%, կարտոֆիլ՝ 12-24%: Օսլան, ըստ էության, α -D-գլյուկոպիրանոզի կամ α -մալթոզի բիոպոլիմերն է, այդ նշանակում է, որ այն կազմված է գլյուկոզի կամ մալթոզի մնացորդներից, որոնց միջև գոյություն ունեն α -1,4-գլյուկոզիդասպիրտային կապեր թթվածնային կամրջակի միջոցով.



Օսլայի բանաձևից երևում է, որ ազատ կիսաացետալային հիդօքսիլային խումբը գտնվում է գլյուկոզի մեկ մնացորդի մոտ՝ պոլիմերային մեծ շղթայի ծայրում, կամ սկզբում և չի կարող օսլային օժտել վերա-

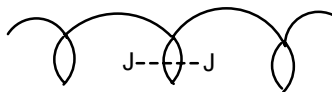
կանգնող հատկություններով, որոնք բնորոշ են մալթոզին և դրա տիպով կազմված դիսախարիդներին:

Օսլան միատարր նյութ չէ, այն կազմված է երկու պոլիսախարիդներից՝ ամիլոզ և ամիլոպեկտին: Դրանց պարունակությունը տարբեր ծագում ունեցող օսլայի մեջ տատանվում է՝ 15-20% ամիլոզ և 75-85% ամիլոպեկտին: Ունենալով միևնույն քիմիական կազմությունը ամիլոզն ու ամիլոպեկտինը տարբերվում են իրենց տարածական կառուցվածքով. ամիլոզն ունի գծային կառուցվածք, իսկ ամիլոպեկտինի մոլեկուլը ճյուղավորված է, ընդ որում որոշ սպիրտային խմբեր (0,4%) էսթերացված են ֆոսֆորական թթվով: Ամիլոպեկտինի մոլեկուլի ճյուղավորումներն առաջանում են 1,6-գլյուկոզիդ-գլյուկոզային կապերի հաշվին:



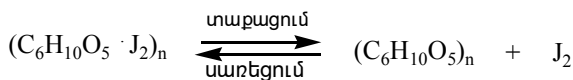
Այս պոլիսախարիդները տարբերվում են նաև իրենց մոլեկուլային զանգվածով ամիլոզի մոլզանգվածը հասնում է 500000 ամ-ի, իսկ ամիլոպեկտինինը՝ 1000000 ամ-ի^x:

Ամիլոզը լուծվում է տաք ջրի մեջ, բայց որոշ ժամանակից հետո անջատվում է անլուծելի նստվածքի ձևով, իսկ ամիլոպեկտինը ուռչելով առաջացնում է թանձր, կպչուն կոլոիդ լուծույթ (օսլայի շոռ): Յոդի լուծույթի ազդեցությամբ ամիլոզը առաջացնում է կապույտ, իսկ ամիլոպեկտինը՝ մանուշակագույն գունավորում: Ապացուցված է, որ ամիլոզի մոլեկուլը ոլորված է պարույրի (սպիրալի) ձևով, որի ներսում կարող են տեղավորվել իրենց չափերին համապատասխան մոլեկուլներ՝ առաջացնելով կոմպլեքսների հատուկ տիպ՝ այսպես կոչված, ներառման միացություններ, ինչպիսին է տվյալ դեպքում ամիլոզի միացությունը յոդի հետ՝



^x Գրականության տարբեր աղբյուրների մեջ այդ թվերը տարբեր են:

Այդ կոմպլեքսը տաքացնելիս քայքայվում է և գույնը անհետանում, սառեցնելիս դարձյալ վերականգնվում.

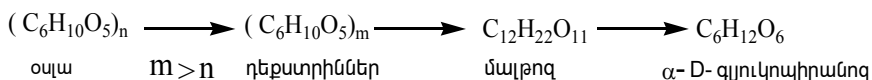


Օսլայի մակրոմոլեկուլում գլյուկոզի յուրաքանչյուր մնացորդ պարունակում է երեք սպիրտային խմբեր, որոնց հաշվին կարող է մտնել ակիլման և ացիլման ռեակցիաների մեջ:

Կարևոր նշանակություն ունի օսլայի հիդրոլիզը:

Օսլան արագ տաքացնելիս, նրա հատիկում պարունակվող խոնավության ազդեցությամբ հիդրոլիզվում է, փոխարկվելով ավելի փոքրամոլեկուլային պոլիսախարիդների՝ դեքստրինների: Սրանք առաջանում են նաև օսլայի թթվային և ֆերմենտատիվ հիդրոլիզի ժամանակ: Դեքստրինները զոյանում են նաև հացաթխման պրոցեսում: Դրանք ավելի լուծելի են ջրում, դրա համար էլ ավելի լավ են մարսվում և յուրացվում: Ֆերմենտատիվ հիդրոլիզը տեղի է ունենում բուսական և կենդանական օրգանիզմներում գտնվող ֆերմենտներով (ածիկի դիաստազ, թքի պտիալին և այլն), որոնք կոչվում են ամիլազներ:

Այդ ֆերմենտները ձեռքում են 1-4 կապերը, բայց ոչ 1-6-ը: Դրա համար էլ ֆերմենտատիվ հիդրոլիզից ամիլոզը տրոհվում է անմիջապես մինչև մալթոզ և գլյուկոզ, իսկ ամիլոպեկտինը՝ մոտավորապես 60%-ով: Մնացած մասն առաջացնում է մի շարք, միջանկյալ օլիգոսախարիդներ: Օսլան թթուների նոսր լուծույթներով եռացնելիս, և ամիլոզը և՛ ամիլոպեկտինը առաջացնում են միևնույն վերջնանյութը՝ սկզբում մալթոզ, ապա D-գլյուկոզ: Օսլայի հիդրոլիզը կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ.



Օսլայի կիրառությունը: Օսլան հանդիսանում է մարդու կերակրացանկի հիմնական բաղադրամասերից մեկը: Այլուրը, հացը, կարտոֆիլը, մանրածավարը մեր սննդի մեջ մտնող ածխաջրերի հիմնական աղբյուրներն են: Օսլան օգտագործում են մաթ, գլյուկոզ, խոհարարական արտադրանք, հրուշակեղեն, երշիկ պատրաստելիս: Օսլայից ստանում են զանազան սպիրտներ, ացետոն, գլիցերին, կաթնաթթու, կիտրոնաթթու և այլ թթուներ: Օսլան սնուցող միջա-

վայր է ծառայում հակաբիոտիկների, վիտամինների միկրոկենսաբանական արտադրության ժամանակ: Օսլան լայն կիրառություն ունի լուցկու, թղթի, պոլիգրաֆիկ, կոսմետիկ արդյունաբերության, դեղագործության մեջ, որպես լցանյութ մածուկների, դեղահաբերի արտադրության համար:

Գլիկոգեն: Գլիկոգենը կամ կենդանական օսլան հանդիսանում է կենդանիների պահեստային պոլիսախարիդը և էներգիայի կարևորագույն աղբյուրը:

Բոլոր կենսական պրոցեսները ուղեկցվում են գլիկոլիզով՝ գլիկոգենի հիդրոլիզով և կաթնաթթվի առաջացումով: Կենդանական օսլան պարունակվում է կենդանի օրգանիզմի բոլոր բջիջներում, հատկապես լյարդում (10-20%), մկանային հյուսվածքներում (մինչև 40%): Բացի այդ գլիկոգենը գտնվում է որոշ կակղամորթերի, դրոժների, սնկերի մեջ:

Գլիկոգենը ջրում լավ լուծվող, սպիտակ ամորֆ փոշի է: Այն հիդրոլիզվում է թթուներով և ֆերմենտներով, որպես միջանկյալ պրոդուկտներ առաջացնելով դեքստրիններ և մալթոզ, իսկ լրիվ հիդրոլիզից՝ գլյուկոզ:

Գլիկոգենի մոլեկուլներն առաջանում են 1-4 և 1-6 տիպով, ինչպես ամֆիլպեկտինինը: Վերջինից գլիկոգենը տարբերվում է իր մեծ ճյուղավորումով, հետևաբար և մեծ մոլեկանգնությամբ:

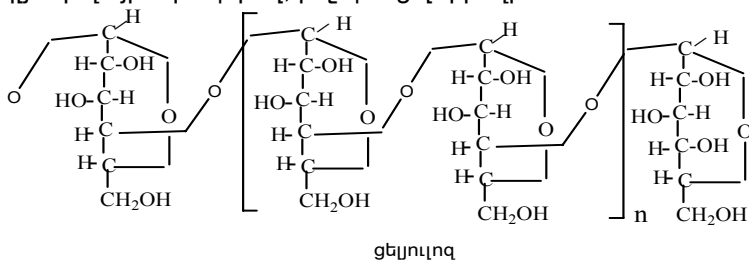
Գլիկոգենը յոդի հետ առաջացնում է կարմիր գունավորում, որն անհայտանում է եռացնելիս և վերականգնվում սառեցման ժամանակ:

Ցելյուլոզ (բջջանյութ, թաղանթանյութ): Ցելյուլոզը բուսական բջջի գլխավոր բաղադրամասն է, այստեղից էլ անունը ցելյուլոզ (լատ. Cellula՝ բջիջ): Բջջանյութը լինելով բույսերի կմախքը, դրանց տալիս է ամրություն և ձկունություն: Ամենամաքուր բնական ցելյուլոզը բամբակենու մեջ է, որի պարունակությունը կազմում է 95-97%, իսկ բնափայտի մեջ այն հասնում է 50-70%-ի:

Մաքուր բջջանյութի անջատումն իրականացվում է մեծ քանակներով թղթի արտադրության համար: Բամբակենուց մաքուր ցելյուլոզ ստանալու համար ճարպը հեռացնում են օրգանական լուծիչներով, իսկ մյուս խառնուրդները անջատում են հիմքերով: Բնափայտից բջջանյութը հարմար է ստանալ սուլֆիտային եղանակով: Այդ նպատակի համար մանրացված բնափայտը տաքացնում են կալցիումի բիսուլֆիտի $[Ca(HSO_3)_2]$ լուծույթի հետ ճնշման տակ: Լիզնինը և մյուս կապակցող նյութերը, որոնք մտնում են բնափայտի բաղադրության մեջ լուծվում են, իսկ թաղանթանյութն անջատվում է մանրաթելային զանգվածի ձևով, լվանում են ջրով, սպիտակեցնում են քլորով և քլորակրով,

մամլում են և չորացնում: Այս ձևով ստանում են թուղթ: Գոյացած կողմնակի լուծույթները, այսպես կոչված «սուլֆիտային մոխրաջուր» պարունակում են լիզինի սուլֆոթթթուների ձևով և մոնոսախարիդների խառնուրդ (պենտոզներ և հեքսոզներ): Այդ լուծույթները խմորում են դրոժներով և ստանում են էթանոլ (հիդրոլիզային սպիրտ):

Ցելյուլոզի մոլեկուլներն առաջանում են հազարավոր β -D-գլյուկոպիրանոզի մնացորդներից, որոնք իրար հետ միացած են β -1,4-գլյուկոզիդ-գլյուկոզային կապերով, ինչպես ցելոբիոզի մոտ:



Ցելյուլոզի մակրոմոլեկուլն ունի գծային կառուցվածք, մոլ.զանգվածը՝ 1000.000-2000.000 ա.մ. է:



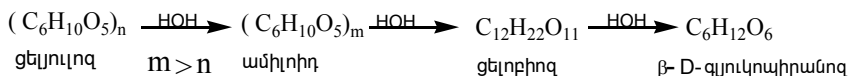
Ցելյուլոզի թելիկի կառուցվածքի ուրվագիծը

Մակրոմոլեկուլի առանձին շղթաները զսպանակաձև ոլորված են իրենց առանցքի շուրջը և միմյանց հետ միացած միջմոլեկուլային ջրածնական կապերով, որոնք խանգարում են մոլեկուլի ծավլվելուն, ապահովում են թաղանթանյութի ամրությունը և հատկությունների յուրահատկությունը, թաղանթանյութը չունի հալման կետ: Օդում տաքացնելիս քայքայվում է, օդի բացակայությամբ՝ ածխանում, իսկ ցածր ճնշման տակ տաքացնելիս՝ դեպոլիմերվում է: Չի լուծվում ջրում և օրգանական լուծիչներում: Ջրի հետ շփվելիս ուռչում է առանց որևէ փոփոխության:

Քիմիական առումով ցելյուլոզը բավականին կայուն նյութ է, փոփոխության չի ենթարկվում թույլ օքսիդիչների, նոսր թթուների և հիմքերի ազդեցությամբ:

Ցելյուլոզի հիդրոլիզը իրականացնում են հանքային խիտ թթուներով: Խիտ ծծմբական թթվի մեջ բջջանյութը նույնիսկ սառը պայման-

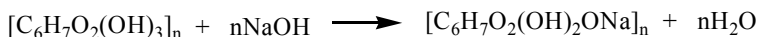
ներում, լուծվում է և մասամբ հիդրոլիզվում: Մասնակիորեն հիդրոլիզված այդպիսի բջջանյութը կոչվում է ամիլոիդ, որն օգտագործվում է մազադաթյա թուղթ ստանալու համար: Շարունակելով հիդրոլիզը տաքացման պայմաններում, որպես վերջնական արդյունք ստանում են գլյուկոզ:



Ցելյուլոզի թթվային հիդրոլիզն ունի կարևոր տեխնիկական նշանակություն. փայտամշակման գործարանների թափոնների հիդրոլիզից առաջացած գլյուկոզի խմորումից ստանում են էթանոլ (հիդրոլիզային սպիրտ):

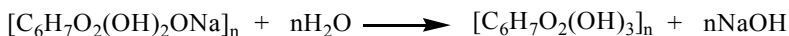
Կենդանի օրգանիզմում ցելյուլոզի հիդրոլիզը տեղի է ունենում հատուկ ֆերմենտներով, որոնք արտադրվում են որոճող կենդանիների նախազանձակում գտնվող միկրոօրգանիզմների կողմից: Ստամոքսահյութի ֆերմենտները ցելյուլոզը չեն հիդրոլիզում:

Ցելյուլոզի մոլեկուլում գլյուկոզի յուրաքանչյուր մնացորդ պարունակում է երեք հիդրօքսիլային խումբ, հետևաբար որպես բազմատոմանի սպիրտ ցելյուլոզը ալկալիների խիտ լուծույթների հետ առաջացնում է ալկոհոլատներ (ալկալիական ցելյուլոզ):



Այս պրոցեսը կոչվում է մերսերացում:

Ալկալիական ցելյուլոզը ջրի ազդեցությամբ դարձյալ վեր է ածվում ելանյութի և ալկալու:



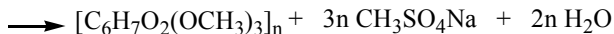
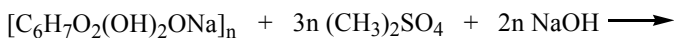
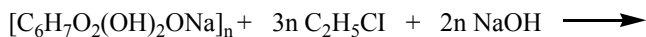
Վերականգնված ցելյուլոզը ձեռք է բերում այլ ֆիզիկական կառուցվածք և կոչվում է ցելյուլոզի հիդրատ: Մերսերացված բամբակյա գործվածքները ավելի լավ են ներկվում և ձեռք են բերում մետաքսանման փայլ:

Հիմքերով բջջանյութի մշակումը օգտագործվում է գյուղատնտեսական կենդանիներին կոպիտ կերերով կերակրելիս: Օրինակ, ծղոտը դյուրամարս դարձնելու համար լավ մանրացնելուց հետո մշակում են Na_2CO_3 , NaOH կամ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ պարունակող լուծույթներով: Այդ ընթացքում ցելյուլոզի և դրան ուղեկցող նյութերի (լիզին, հեմիցելյուլոզ) միջև

եղած կապերը խզվում են, ցելյուլոզը մասամբ ձևափոխվում է, որով հեշտանում է դրա յուրացումը կենդանիների կողմից:

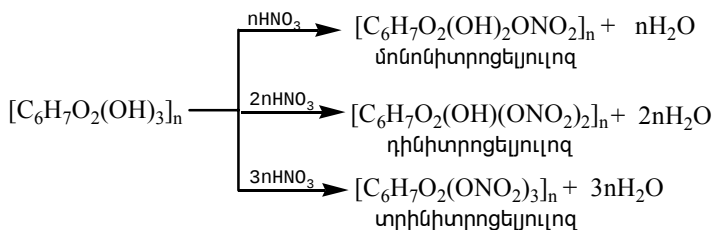
Որպես բազմատոմ սպիրտ ցելյուլոզն առաջացնում է պարզ և բարդ եթերներ: Կախված ռեակցիայի պայմաններից կարող են տեղակալվել գլյուկոզի մնացորդի մեկ, երկու կամ երեք հիդրօքսիլները ալկիլ- կամ ացիլռադիկալներով:

Պարզ եթերներ ստացվում են ալկալիական ցելյուլոզի և ալկիլհալոգենիդների կամ ալկիլսուլֆատների փոխազդեցությամբ հիմնային միջավայրում.



Ցելյուլոզի պարզ եթերներից տեխնիկայում կիրառվում են մեթիլ-, էթիլ- և բենզիլեթերները: Մեթիլացված ցելյուլոզը որոշ չափով լուծվում է ջրում, այն հիմնականում օգտագործում են որպես օսլային փոխարինող՝ տեքստիլ, կոսմետիկ և սննդի արդյունաբերության մեջ:

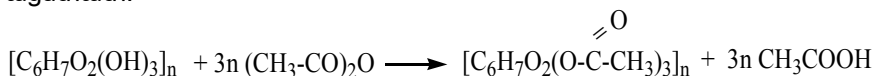
Ցելյուլոզի էսթերներից մեծ գործնական կիրառություն ունեն ազոտաթթվական, քաջախաթթվական էսթերները և քսանտոգենատը: Ազոտաթթվական էսթերները ստանում են բջջանյութը խիտ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդներով մշակելիս: Կախված պայմաններից կարող են տեղակալվել մեկ, երկու կամ երեք հիդրօքսիլները.



Մոնո- և դինհիտրոցելյուլոզների խառնուրդը կոչվում է կոլոքսիլին, որի վրա սպիրտի և եթերի խառնուրդով ազդելիս գոյանում է մածուցիկ

լուծույթ (կոլոիդում) և օգտագործվում է բժշկության մեջ: Կոլոիդումին կամֆարա ավելացնելիս և լուծիչը գոլորշիացնելիս առաջանում է ձկուն թաղանթ՝ ցելուլոզի, որը պատմականորեն առաջին պլաստմասսան է: Ցելուլոզիդը դյուրավառ է և աստիճանաբար դուրս է մղվում գործածությամբ քիչ այրվող պլաստմասսաների կողմից: Տրինիտրոցելյուլոզը կամ պիրոքսիլինը անծուխ վառողն է:

Ցելյուլոզի վրա քացախաթթվի անհիդրիդ, քացախաթթու ազդելիս ծծմբական թթվի ներկայությամբ առաջանում է ցելյուլոզի տրի-ացետատ:



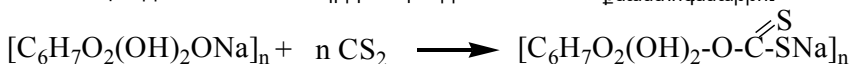
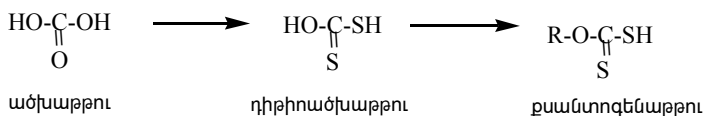
Ցելյուլոզի մասնակի ացիլումից կամ տրիացետիլցելյուլոզի թերի հիդրոլիզով ստանում են դիացետիլցելյուլոզ:



Ցելյուլոզի ացետատների ացետոնային լուծույթից ստանում են չայրվող կինոթապավեններ, պլաստմասսաներ, էլեկտրամեկուսիչներ, ացետատային մանրաթել: Մանրաթելի արտադրության համար նշված ացետոնային լուծույթը մղում են մանրագույն անցքեր ունեցող մաղի (ֆիլերի) միջով, որից դուրս եկող թելերի փուլնջը անցնելով տաք օդի միջով ազատվում է լուծիչի գոլորշիներից:

Ացետատային մանրաթելից բացի արհեստական մետաքս ստանում են նաև վիսկոզային և պղինձ-ամոնիակային մանրաթելերից:

Վիսկոզային եղանակի ժամանակ ալկալի ցելյուլոզի վրա ազդում են ծծմբածխածնով և ստանում ցելյուլոզի քսանտոգենատ (դիթիոածխաթթվի նատրիումական աղի թթու էսթերը)։



Ցելյուլոզի քսանտոգենատը լավ է լուծվում ալկալու նոսր լուծույթում առաջացնելով մածուցիկ լուծույթ, որը կոչվում է վիսկոզ: Երբ վիսկոզը

Հեմիցեյրոլոգներ

Հնմիցեյուլոգները, ցեյուլոգի և լիզանին հետ, բուսական հյուսվածքի կազմության մեջ մտնող պոլիսախարիդներ են: Ի տարբերություն ցեյուլոգի, հնմիցեյուլոգները ավելի լավ են լուծվում հիմքերի լուծույթներում և ավելի դյուրին են հիդրոլիզվում հանքային թթուների նոսր լուծույթներով կամ բույսի մեջ գտնվող ֆերմենտների միջոցով:

Ըստ քիմիական բաղադրության հեմիցեյուլոզները պոլիմերման ոչ մեծ աստիճանով հեքսոզաններ (կազմված D-գլյուկոզի, D-մանոզի, D-գալակտոզի մնացորդներից) և պենտոզանների (L-արաբինոզի, D-քսիլոզի մնացորդներից), ինչպես նաև հետերոպոլիսախարիդներ (պենտոզան-հեքսոզաններ) են: Հեմիցեյուլոզների մոլեկուլում մոնոսախարիդների մնացորդները մեծ մասամբ միացած են 1-4-կապերով, բայց հանդիպում են նաև 1-2, 1-3 և 1-6 կապեր:

Հեմիցեյուլոզները տարածված են նաև բնափայտի մեջ, որոնց պարունակությունը կախված ծառատեսակից, տատանվում է 6-41%: Փշատերևների բնափայտի մեջ գերակշռում են հեքսոզանները, իսկ սաղարթավոր ծառերի մեջ՝ պենտոզանները: Բույսերի մեջ հեմիցեյուլոզները կատարում են մի շարք ֆունկցիաներ. գլխավորը՝ պահեստային սննդանյութ են, ցելյուլոզի հետ մտնում են հենարանային հյուսվածքների մեջ, պաշտպանում են բույսերը վարակներից:

§8.19. Հատուկ ֆունկցիաներով պոլիսախարիդներ

Մեն քանակությամբ պոլիսախարիդներ արտադրվում են սնկերի և բակտերիաների կողմից, ունեն $(C_6H_{10}O_5)_n$ ընդհանուր բանաձևը, կազմված են D-գլյուկոզի մնացորդներից և կոչվում են **դեքստրաններ**: Օսլայից, գլիկոգենից և ցելյուլոզից տարբերվում են նրանով, որ դրանց կազմության մեջ գլյուկոզի մոլեկուլները իրար հետ միացած են 1-6-կապով: Դեքստրանների մոլեկուլները խիստ ճյուղավորված են: Ծյուղավորման կետերում առկա են 1-4 և 1-3 կապեր:

Դեքստրանների կենսասպինթեզը իրականացվում է արտադրական մասշտաբներով միկրոօրգանիզմների միջոցով, որոնք ելամյութային սախարոզից անջատում են ֆրուկտոզը և գլյուկոզի մնացորդները վեր են ածում պոլիսախարիդային շղթայի:



Դեքստրանները օգտագործվում են որպես արյան փոխարինողներ արյունահոսությունների ժամանակ:

Մարդու արյան պատկանելիությունը տվյալ խմբին որոշվում է նրա արյան մեջ հատուկ պոլիսախարիդների առկայությամբ, որոնք օրգանիզմում գտնվում են սպիտակուցների կամ ճարպերի հետ առաջացրած միացությունների ձևով:

§8.20. Պեկտինային նյութեր, բուսական խեժեր և լորձունքներ

Պեկտինային նյութերը շատ են տարածված բնության մեջ: Հանդիպում են շատ բույսերի այդ թվում նաև ջրիմուռների մեջ:

Հայտնի են լուծվող և չլուծվող (պրոտոպեկտին) պեկտինային նյութեր: Լուծվող պեկտինային նյութերը գտնվում են բուսական հյուսվածքների, պտուղների, հատապտուղների, արմատապտուղների մեջ և կարող են ջրային լուծույթներից անջատվել սպիրտով:

Պրոտոպեկտինը գտնվում է հիմնականում միջբջջային նյութի մեջ և աճող բուսական բջիջների առաջնային պատի վրա:

Պրոտոպեկտինի վերածումը պեկտինի տեղի է ունենում մրգերի և բանջարեղենների հասունացման ժամանակ: Խսակ պտուղների պտղամիսը պարունակում է պրոտոպեկտին, որը աստիճանաբար վեր է ածվում լուծվող պեկտինի:

Բոլոր պեկտինային նյութերի հիմքը հանդիսանում է պոլիգալակտուրոնաթթուն (պեկտոթթու), այն առաջանում է D-գալակտուրոնաթթվի մնացորդներից որոնք իրար հետ միացած են α -1-4-գլիկոզիդային կապերով: Բույսերի մեջ այդ թթվի կարբօքսիլների որոշ մասը էսթերացված է մեթիլսպիրտով, սպիրտային խմբերի մի մասը քացախաթթվով, իսկ մյուս մասը գոյություն ունի աղերի ձևով (էջ 321):

Ապացուցված է, որ պեկտինային նյութերը հետերոպոլիսախարիդներ են, քանի որ պոլիմերային շղթայի առաջացմանը բացի D-գալակտուրոնաթթվից մասնակցում են մոնոսախարիդներ L-արաբինոզը և D-գալակտոզը, իսկ պրոտոպեկտինի կազմության մեջ բացի պեկտինային նյութերից մտնում են ցելյուլոզ, կալցիումի, մագնեզիումի իոններ և ֆոսֆորական թթու:

Պեկտինային նյութերը շաքարների և թթուների հետ եռացնելիս առաջացնում են դոնդողներ և օգտագործվում են սննդարդյունաբերության մեջ ժելեներ և մարմելադներ պատրաստելու համար:

Արդյունաբերական մասշտաբներով պեկտիններն անջատում են մրգերի և հյութերի վերամշակման թափոններից (խնձորի և այլ մրգերի միջուկից, ցիտրուսների, ձմերուկի կեղևից և այլն):

Պեկտինային նյութերը շատ օգտակար են օրգանիզմի համար: Կարգավորում են աղիների աշխատանքը, հակաթույներ են:

Բուսական խեժերը այն նյութերն են, որոնք անջատվում են թափանցիկ, թանձրացող զանգվածի ձևով, երբ ծառերը վնասվում են մեխանիկական միջամտությամբ կամ ախտահարվում են բակտերիաներով ու սնկերով: Վնասված ծառերից անջատված զանգվածը կարելի է առանձնացնել հիմքով, ապա նստեցնել թթվով: Խեժերը մեծ մասամբ ջրում լուծվելով առաջացնում են կաչույն լուծույթներ: Այդպիսին են արաբական խեժը (գումիարաբիկ), որը ստացվում է սենեգալյան ակացիայից, բալենու, դեղձենու սոսինձները և այլն: Փաստորեն բուսական խեժերը օդում պնդացած բուսահյութեր են: Ըստ կառուցվածքի հետերոպոլիսախարիդներ են կազմված մի քանի մոնոսախարիդների և ուրոնաթթուների մնացորդներից:

Լորձունքները խեժերին ազգակից պոլիսախարիդներ են, այն տարբերությամբ, որ առաջանում են չվնասված բույսերի կեղևի, արմատների, տերևների, սերմերի մեջ: Լորձունքները բույսերի նորմալ մետաբոլիզմի արդյունքն են, համարվում են պահեստային սննդանյութ կամ էլ պահում են ջուրը:

*Լիզնին՝ (լատ. *lignum` ծառ*):* Լիզնինը ցելյուլոզի, հեմիցելյուլոզի և պեկտինային նյութերի հետ հանդիսանում է բնափայտի կարևորագույն բաղադրամասերից մեկը: Դա բարդ բարձրամոլեկուլային միացություն է, որը պարունակում է C, H, O և մեծ քանակությամբ $-OCH_3$ ու ազատ հիդրօքսիլային խմբեր: Լիզնինի կառուցվածքը առ այսօր պարզաբանված չէ: Ենթադրվում է, որ ֆերմենտների միջոցով D-գլյուկոզից առաջանում են արոմատիկ օղակով միացություններ, քանի որ լիզնինի հիդրոլիզից և մեղմ օքսիդացումից անջատվում են պոլիօքսիբենզալդեհիդներ և պոլիօքսիբենզոյական թթուներ: Ըստ երևույթին լիզնինն առաջանում է կոնիֆերին գլյուկոզիդի ձևով փշատերևների կենսահյութի մեջ գտնվող կոնիֆերիլային սպիրտի պոլիմերումից, օքսիդացումից և կոնդենսումից:

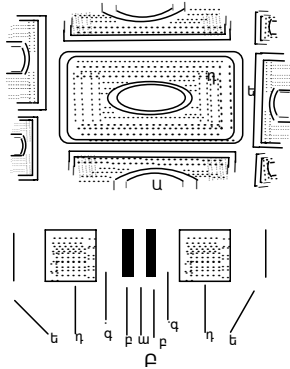


Կոնիֆերիլային սպիրտ

Բնափայտ կոչվում է ծառատեսակների և խոտաբույսերի հյուսվածքը, որը կազմված է պրոտոպլազմա և կորիզ չունեցող փայտացած թաղանթով մեռած բջիջներից:

Տարբեր փայտատեսակների տարրական բաղադրությունը շատ քիչ է տարբերվում մեկը մյուսից և ունի հետևյալ պարունակությունը C-48,5-50,2%, H-6,1-6,9%, O -43,4-45,2%:

343



Բնափայտի թելիկի լայնակի կտրվածքի գծապատկերը

Ա- բջջի ընդհանուր տեսքը

Բ- ուրվագծային կտրվածքը

ա-միջին վահանիկ, բ-առաջնային պատ, գ-երկրորդային պատի արտաքին մաս, դ-երկրորդային շերտերը, ե-երրորդային շերտ:

Լիզնինի հիմնական զանգվածը, ինչպես նաև պեկտինների որոշ քանակություն գտնվում է միջին վահանակի միջբջջային նյութի (ա) և առաջնային պատի մեջ (բ): Առաջնային, երկրորդային պատերը և առաջնային, երկրորդային շերտերը (գ և դ) հիմնականում կազմված են ցելյուլոզից, բայց պարունակում են որոշ չափով լիզնին: Այդ շերտերում ցելյուլոզը և լիզնինը ներթափանցում են մեկը մյուսի մեջ առաջացնելով խառը համակարգ: Ներքին երրորդային բարակ շերտը (ե) կազմված է միայն ցելյուլոզից: Ցելյուլոզի, լիզնինի, հեմիցելյուլոզների և պեկտիններից բացի բնափայտի հյուսվածքի մեջ մտնում են լուծվող խեժեր և դաբաղանյութեր, որոնք չեն մտնում բջջաթաղանթների կազմության մեջ: Խեժերը լցնում են խեժային ուղիները, իսկ դաբաղանյութերը հանդիսանում են ներբջջային գոյացումներ: Բնափայտի հանքային մասի (մոխիր) մեջ մտնում են ջրում լուծվող աղեր՝ պոտաշ, սոդա, անլուծելի աղեր CaCO_3 , մագնեզիումի և երկաթի կարբոնատներ, սիլիկատներ և ֆոսֆատներ, որոնք բոլորը միասին կազմում են բնափայտի չոր մասի 0,3-1%:

Բնափայտը բնութագրելու համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել դրա ֆիզիկական հատկությունները: Տարբեր ծառատեսակների բնափայտի տեսակարար կշիռը համարյա նույնն է և հավասար է 1,55-ի: Բնափայտը հիդրոսկոպիկ է: Այն կարող է մինչև 30% ջուր կլանել և ուռչել: Ունենալով ծակոտկեն կառուցվածք, բնափայտը չոր վիճակում ջերմության վատ հաղորդիչ է: Բնափայտի ջերմա- և էլեկտրահաղոր-

դականությունը մեծանում է խոնավության աճից: Հաշվի առնելով բնափայտի ֆիզիկական հատկությունները և քիմիական կայունությունը այն օգտագործում են շինարարության, թղթի, կահույքի արտադրության մեջ և այլն:

Նյութերի բնական շրջապտույտի մեջ կարևոր նշանակություն ունի ոչ միայն կանաչ զանգվածի առաջացումը, այլև դրա բնական քայքայումը, որի մեջ մեծ տեղ է գրավում բնափայտի և փայտացած բուսական մնացորդների վերածումը լուծելի մնացորդների: Սա կենսաքիմիական պրոցես է, որը կատարվում է միկրոօրգանիզմների կողմից արտադրվող հիդրոլիտիկ ֆերմենտների մասնակցությամբ: Բնափայտի առանձին բաղկացուցիչ մասերը տրոհվում են տարբեր ֆերմենտներով:

Ցելյուլոզը հիդրոլիզվում է անաէրոբ և աէրոբ բակտերիաներով, տարբեր բարձրակարգ սնկերով, ինչպես նաև միջատների որոշ տեսակներով, որդերով, խխունջներով: Աէրոբ ցելյուլոզային բակտերիաները քայքայում են ցելյուլոզը մինչև ածխաթթու գազ և ջուր: Անաէրոբ պայմաններում ցելյուլոզը խմորվում է առաջացնելով էթանոլ, ինչպես նաև մրջնաթթու, կարագաթթու, կաթնաթթու:

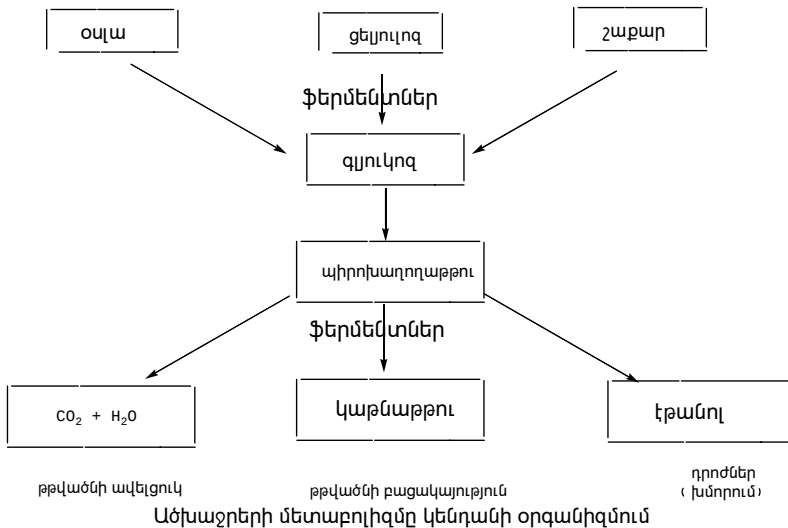
Հեմիցելյուլոզները և պեկտինային նյութերը քայքայվում են միայն որոշակի խմբի միկրոօրգանիզմներով: Լիզնինը ի տարբերություն բնափայտի մնացած բաղադրիչների, միկրոօրգանիզմներով ավելի դժվար է քայքայվում: Լիզնինին ավելի արագ են տրոհում բազիդիալ սնկերը (базидиальные грибы): Մեծ նշանակություն ունի բնափայտի փտման պրոցեսները, որոնք տեղի են ունենում հաջորդաբար փոխվող միկրոֆլորայի ազդեցությամբ: Միկրոօրգանիզմները իրենց կենսագործունեության ընթացքում սպառելով պահեստային նյութերը (չաքարներ, օսլա) ոչնչանում են: Դրանից հետո փայտանյութի կայուն մասերը քայքայվում են դրա վրա աճող սնկերով, որոնց արտադրած ֆերմենտները հիդրոլիզում են ցելյուլոզը, լիզնինը, հեմիցելյուլոզները: Այս պրոցեսը տևում է տարիներ:

Բնափայտի հիդրոլիտիկ ձեղքման արգասիքները կուտակվում են հողում և կախված պայմաններից կարող են վերածվել տորֆի կամ հումուսի:

§ 8.21. ԱԾԽԱԶՐԵՐԸ ԲՈՒՅՍԵՐԻ և ԿԵՆՂԱՆԻՆԵՐԻ ԿՅԱՆՔՈՒՄ

Պետք է նկատի ունենալ, որ ածխաջրերը նախ բուսական և կենդանական աշխարհի հիմնական բաղադրամասերից մեկն են: Բույսերը ֆոտոսինթեզի արդյունքում ածխաթթու գազից և ջրից սինթեզում և կուտակում են ածխաջրեր, որոնք ցեյուլոզի ձևով որոշում են բույսերի ձևը և մեխանիկական հատկությունները, իսկ մոմ-, դի-, օլիգո-, պոլիսախարիդների ձևով (առաջին հերթին օսլայի) իրականացնում են պահեստային նյութերի ֆունկցիա, քանի որ հեշտ յուրացվելով անհրաժեշտ էներգիա են մատակարարում կենդանի բջիջում ընթացող պրոցեսներին: Ինչպես արդեն ասվել է կենդանի օրգանիզմում ածխաջրերի պարունակությունը անհամեմատ ավելի քիչ է, քանի որ այս դեպքում կառուցվածքային տարրը սպիտակուցներն ու ոսկրային հյուսվածքներն են, իսկ ածխաջրերի դերն այլ է: Սպիտակուցների, լիպիդների հետ միասին, ինչպես նաև նուկլեինային թթուների կազմության մեջ ածխաջրերը մասնակցում են կարևորագույն կենսաքիմիական փոխարկումներին, որոնք կենդանի մատերիայի գոյության հիմքն են կազմում: Կենդանի օրգանիզմում ածխաջրերն առաջին հերթին կատարում են բջջի կողմից հեշտ յուրացվող վառելանյութի դեր: Կենդանի օրգանիզմում պահեստային էներգիայի աղբյուրը ածխաջրերից բացի (գլիկոգենի ձևով) իրականացնում են ճարպերը, որոնք օժտված են էներգիայի ավելի մեծ պաշարով:

Որպես էներգակիրներ ածխաջրերը կատարում են յուրահատուկ դեր՝ անաէրոբ պայմաններում ընդունակ են տալու էներգիա: Կենդանի օրգանիզմում ածխաջրերի ձևափոխությունը ֆերմենտների ներգործությամբ հանգեցնում է պիրոլիսադոդաթթվի առաջացմանը, որն այնուհետև անաէրոբ պայմաններում վերականգնվում է մինչև կաթնաթթու (օրինակ, լարված կամ ծանրաբեռնված ֆիզիկական աշխատանքի ժամանակ թթվածնի անբավարար քանակի կամ բացակայության դեպքում): Թթվածնի ավելցուկի դեպքում տեղի է ունենում ֆերմենտատիվ օքսիդացում մինչև ածխաթթու գազ և ջուր, իսկ դրոժների ներգործությամբ առաջանում է էթիլային սպիրտ:



Քանի որ բարձրակարգ կենդանիները, այդ թվում մարդը ընդունակ չեն CO₂ և H₂O-ից ածխաջրերի կենսասինթեզ իրականացնել, իրենց կենսունակության համար ածխաջրերն ընդունում են հիմնականում բուսական սննդի ձևով:

§ 8.22. ԱԾՆԱԶՐԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆՈՒ

Մարդկության առաջ կանգնած էկոլոգիական խնդիրները կապված են մարդու գործունեության ազդեցությամբ մթնոլորտի վրա, որն օգոնային շերտի փոքրացման զուգընթաց նպաստում է ածխաթթու գազի պարունակության աճին:

Ածխաթթու գազի պարունակության այդպիսի մեծացումն առաջ է բերում կլիմայի տաքացում, որը սպառնում է համաշխարհային օվկիանոսի մակարդակի բարձրացմանը և արդյունքում Բալթիկայի, Հնդկաստանի, Ճապոնիայի, Չինաստանի, Հարավային Ասիայի երկրների խիտ բնակեցված շրջանների անցումը ջրի տակ դառնում է իրական:

Նշված խիստ կարևոր խնդրի լուծումը դիտարկվում է 1997թ. Տոկիոյում ընդունված կոնվենցիայով, ըստ որի առաջին հերթին խրախուսվում են CO₂-ի արտանետումները սահմանափակող տեխնոլոգիաների որոնումները և երկրորդ, երկրի անտառային ծածկույթի վերականգնումը:

Չնայած որ ֆոտոսինթեզի հիմնական ֆաբրիկանտներից մեկը համարվում են ծովերի և օվկիանոսների բուսական օրգանիզմները (ֆիտոպլանկտոն), այնուամենայնիվ անտառները հանդիսանում են թթվածնի կարևորագույն ակունքներից մեկը:

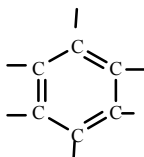
Ֆոտոսինթեզի արդյունքում երկրագնդի բուսականությունը տարեկան առաջացնում է 100 մլդ տոննա օրգանական նյութեր (հիմնականում ածխաջրեր), այդ ընթացքում յուրացնում է 200 մլդ տոննա CO_2 և անջատում մոտ 145 մլդ տոննա թթվածին: Օրգանական նյութերի վերարտադրությունը և թթվածնի վերականգնումը, ածխաջրերի կարելիորագույն նշանակություն ունեցող գործոններից մեկն է մարդու կյանքում: Անխնա մասսայական անտառահատումները Եվրոպայում, Աֆրիկայում, Սիբիրում վտանգում են թթվածին-ածխաթթու գազ հարաբերակցությունը: Անտառների պահպանությունը դառնում է մարդու կարևորագույն անտառապահպան խնդիրներից մեկը:

Ցեյլոլոզ-թուղթ արտադրությունը լրջորեն աղտոտում է միջավայրը, առաջին հերթին ջրային պաշարները: Այդպիսի արտադրությունը պահանջում է լավ որակի մեծ ծավալով ջուր: Դրա համար էլ նման արտադրությունների հոսքաջրերի մաքրումը բարդ աշխատանք է:

Թղթի և ցեյլոլոզի արտադրության էկոլոգիական խնդիրների լուծման տարբերակներից մեկը փակ ցիկլով կամ սահմանափակ քանակով ջրի օգտագործման տեխնոլոգիաներին անցնելն է, ինչպես օրինակ, էթիլացետատային եղանակը:

ԳԼՈՒԽ IX ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Արոմատիկ են կոչվում այն միացություններ, որոնք իրենց մոլեկուլում պարունակում են վեց ածխածնից կազմված յուրահատուկ օղակ, որը կոչվում է բենզոլի օղակ կամ բենզոլի կորիզ.



Այս խմբի ածխաջրածինների (բենզոլ, նավթալին, անտրացեն) և դրանց բազմաթիվ ու բազմազան ածանցյալների անունը «արոմատիկ միացություններ» (իուն. Aroma՝ անուշաբույր) պատահական է և ներկայումս կորցրել է իր իմաստը չնայած առ այսօր պահպանվել է:

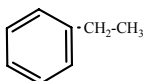
«Արոմատիկ միացություններ» անունը սկիզբ է առել այն ժամանակ, երբ այս շարքի որոշ ներկայացուցիչներ ունեին դուրեկան հոտ կամ արտազատվում էին անուշահոտ բնական խեժերից: Հետագայում պարզվեց, որ դրանք բենզոլի ածանցյալներ են, որոնց որոշ մասը զուրկ է բուրմունքից, կամ ունի տհաճ հոտ:

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐ (ԱՐԵՆՆԵՐ)

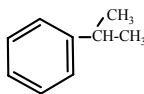
Տարբերում են միակորիզ (մեկ բենզոլի օղակով) և բազմակորիզ (երկու և ավելի բենզոլի օղակ պարունակող) ածխաջրածիններ, օրինակ.



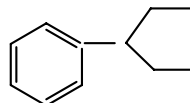
բենզոլ



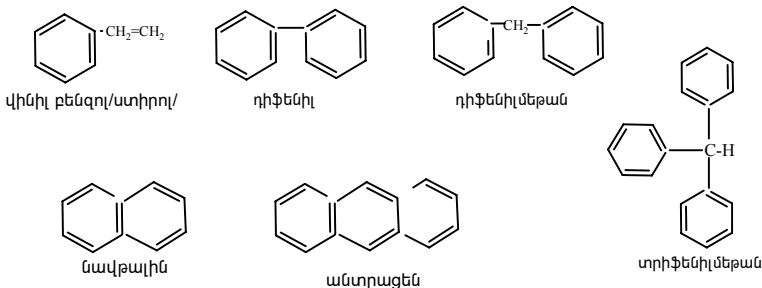
էթիլբենզոլ



իզոպրոպիլբենզոլ /կումոլ/



ցիկլոպենտիլբենզոլ

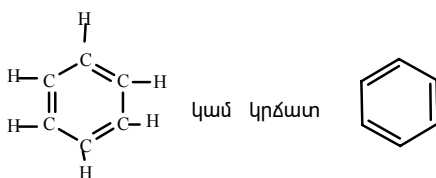


Այս դասընթացում մենք կծանոթանանք միակտրիզ ածխաջրածիններ-
նից բենզոլի և իր ածանցյալների հետ:

§9.1. Բենզոլի կառուցվածքը

Արոմատիկ ածխաջրածինների գլխավոր ներկայացուցիչը բենզոլն է՝ C_6H_6 : Այն 1825թ. հայտնաբերվել է լուսագազի մեջ Ֆարադեյի կողմից, իսկ 1833թ. Միտչերլիսը այն ստացել է բենզոլյական թթուն թորելով կրի ավելցուկի հետ:

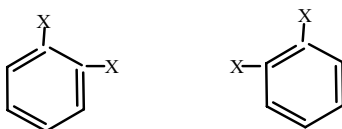
Բենզոլի կառուցվածքը արտահայտում են 1865թ. գերմանացի քիմի-
կոս Կեկուլեի կողմից առաջարկված բանաձևով.



Առ այսօր գործածվում է այս բանաձևը, բայց դրան տրված է նոր
իմաստ:

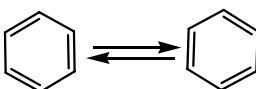
Ըստ Կեկուլեի, բենզոլը ինքնապարփակ համակարգ է երեք զու-
գորդված կրկնակապերով՝ ցիկլոհեքսատրիեն -1,3,5: Այս բանաձևը
համապատասխանում է տարրական անալիզով հաստատված բա-
ղադրությանը, բայց չի բացատրում բենզոլի առանձնահատկություն-
ները: Այսպես, համաձայն այս կառուցվածքի բենզոլը պետք է հեշտու-
թյամբ տա միացման ռեակցիաներ, սակայն իրականում այդպես չէ:
Բենզոլի համար առավելապես բնութագրական են տեղակալման

ռեակցիաները, միաժամանակ՝ բերված բանաձևով հնարավոր չէ բացատրել բենզոլի օղակի արտակարգ կայունությունը: Ըստ Կեկուլեի բանաձևի բենզոլի 1,2-տեղակալված ածանցյալները պետք է հանդես գան երկու իզոմերներով՝



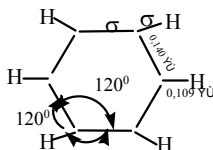
Իրականում գոյություն ունի մեկ 1,2-ածանցյալ:

Այս հակասությունը հարթելու համար Կեկուլեն ենթադրեց, որ օղակի կրկնակապերը ոչ թե ֆիքսված են, այլ օսցիլված՝



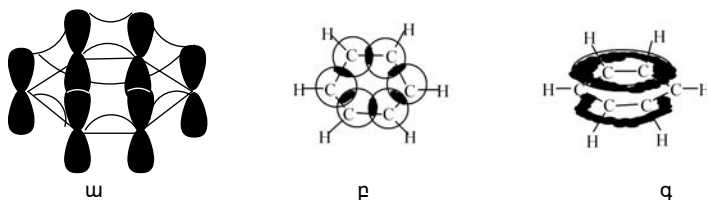
Վերջապես, Կեկուլեի բանաձևը չի կարող բացատրել բենզոլի իրական մոլեկուլում՝ ածխածնի ատոմների միջև եղած հավասար հեռավորությունը:

Ըստ ժամանակակից պատկերացումների ածխածնի ատոմները բենզոլի մոլեկուլում առաջացնում են հավասարակողմ վեց անկյուն, որի բոլոր կողմերի երկարությունը 0,140նմ է, միջնդեռ պարզ կապի երկարությունը 0,154նմ, կրկնակապինը՝ 0,134նմ է: Ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմ կապված է ջրածնի մեկ ատոմի հետ, C-H կապի երկարությունը 0,109նմ է: H-C-C և C-C-C կապերով առաջացած անկյունները 120° են.



Բենզոլի մոլեկուլը ոչ պոլյար է: Ածխածնի և ջրածնի բոլոր ատոմները դասավորված են մեկ հարթության վրա: Բենզոլի մոլեկուլում ածխածնի ատոմները գտնվում են երկրորդ վալենտական վիճակում (sp^2 հիբրիդացում), այսինքն չորս օրբիտալներից (1s- և 3p-օրբիտալներ) հիբրիդացված են միայն երեքը (1s- և 2p-): Հետևաբար, ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմ իր երեք հիբրիդային էլեկտրոններով կապված է իր հարևան ածխածինների և ջրածնի ատոմի հետ σ -կապերով:

Չորրորդ էլեկտրոնը, որը չի մասնակցել հիբրիդացմանը, հարևան ատիսածնի p-օրբիտալի հետ վերածածկվելով առաջացնում է π -կապ, ընդամենը առաջանում են երեք π -կապեր, որոնց էլեկտրոնային ամպը ֆիքսված չէ առանձին երկու ատիսածինների միջև, այլ համաչափորեն բաշխված է ամբողջ օղակի հարթությունից վերև և ներքև, ստեղծելով ընդհանուր կայուն փակ էլեկտրոնային համակարգ.



p-օրբիտալների վերածածկումը՝ ա) տեսքը կողքից բ) տեսքը վերևից գ) π - էլեկտրոնային ամպի համաչափ բաշխումը բենզոլի մոլեկուլում լրացուցիչ ձևով կապում է ատիսածնի ատոմները

Դրա համար, ըստ էության, բենզոլի մոլեկուլում բացակայում են պարզ և կրկնակի կապերը: Բենզոլի համար բնորոշ է շրջանային զուգորդման երևույթը, որի անհրաժեշտ պայմանը π -համակարգ ստեղծող p-էլեկտրոնների օրբիտալների զուգահեռ լինելն է: Բենզոլի մոլեկուլը օժտված է 150,8 Կձողով/մոլ էներգիայով ավելի պակաս, քան պետք է ունենար ըստ Կեկուլեի բանաձևի (1,2,3-հեքսացիկլոտրիեն): Դրա համար էլ ատիսածին-ատիսածին կապերն օժտված են մեծ ամրությամբ: Այստեղից էլ բխում են բենզոլի և իր հոմոլոգների ֆիզիկական և քիմիական վարքագծի յուրահատկությունները. այն է՝ բենզոլի կորիզի կայունությունը բարձր ջերմաստիճանի և օքսիդիչների նկատմամբ, օլեֆինների համեմատ պասիվությունը միացման ռեակցիաներում և յուրահատուկ ընթացքով տեղակալման ռեակցիաների դյուրությունը:

Որոշակի բացառիկ հատկություններով են օժտված նաև բենզոլի հոմոլոգները, որը ցույց կտրվի ավելի ուշ:

Թվարկված այս բոլոր հատկություններին ամբողջականությունը ստացել է «**արոմատիկ բնույթ**» անունը, իսկ բենզոլի մոլեկուլում ատիսածնի ատոմների միջև եղած կապը արոմատիկ կապ:

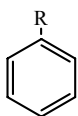
Ներկայումս բենզոլի մոլեկուլի իրական հատկությունները արտահայտող գծապատկեր չկա: Որպեսզի ընդգծվի π -էլեկտրոնային ամպի համաչափ բաշխումը օղակում օգտվում են հետևյալ բանաձևերից.



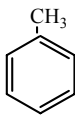
Չնայած այս բանաձևերը ավելի ճիշտ են արտահայտում բենզոլի կառուցվածքի որոշ առանձնահատկությունները՝ Կեկուլեի բանաձևը լայնորեն օգտագործվում է: Օգտվելով Կեկուլեի բանաձևից, պետք է հիշել նաև դրա թերությունները:

Բենզոլի հոմոլոգները (C_nH_{2n-6}) առաջանում են, երբ օղակի ջրածինները տեղակալվում են ակիլային ռադիկալներով: Տարբերում են.

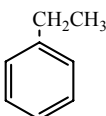
ա. մեկ տեղակալված ակիլբենզոլներ



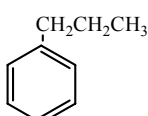
ակիլբենզոլ



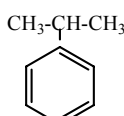
մեթիլբենզոլ կամ տոլուոլ



էթիլբենզոլ

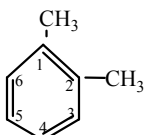
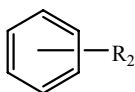


ն-պրոպիլբենզոլ

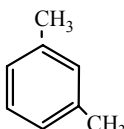


իզոպրոպիլբենզոլ, կամ կումոլ

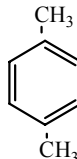
բ. երկտեղակալված ակիլբենզոլներ, որոնք հանդես են գալիս երեք դիրքային իզոմերներով.



1,2-դիմեթիլբենզոլ կամ օրթո(օ)- դիմեթիլբենզոլ օ-քսիլոլ

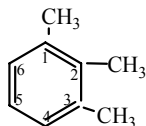
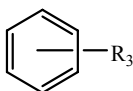


1,3-դիմեթիլբենզոլ կամ մետա(մ)-դիմեթիլբենզոլ մ-քսիլոլ

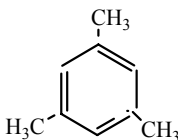


1,4-դիմեթիլբենզոլ պարա(պ)-դիմեթիլբենզոլ, պ-քսիլոլ

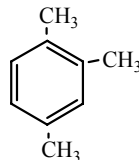
գ. եռտեղակալված ակիլբենզոլներ, որոնք հանդես են գալիս երեք դիրքային իզոմերներով .



1,2,3-տրիմեթիլբենզոլ (շարային)



1,3,5-տրիմեթիլբենզոլ (սիմետրիկ)



1,2,4-տրիմեթիլբենզոլ (ոչ սիմետրիկ)

§9.2. Արոմատիկ ածխաջրածինների ստացումը

Արոմատիկ ածխաջրածինների ստացման բնական հիմնական աղբյուրներն են քարածուխը և նավթը:

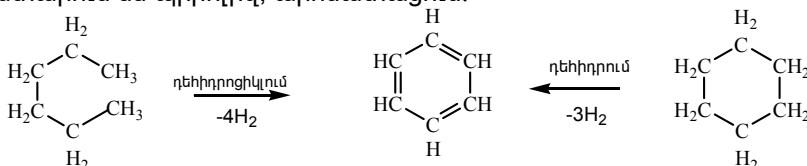
1000-1200⁰ C տաքացնելիս առանց օդի մուտքի (չոր թորում) քարածուխը տարրալուծվում է առաջացնելով թորման կարծր(կոքս), հեղուկ (քարածխային խեժ, ամոնիակաջուր) և գազանման (կոքսային գազեր) արգասիքներ:

Կոքսը՝ կարծր, ծակոտկեն զանգված է հիմնականում կազմված ածխածնից:

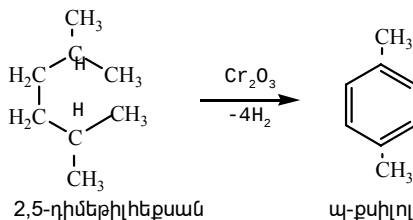
Կոքսային գազերը, որոնք պարունակում են ջրածին, մեթան, ածխածնի օքսիդներ, ազոտ, էթիլենային և արոմատիկ ածխաջրածիններ, վերջիններիս անջատումից հետո մնացորդները օգտագործվում են որպես վառելանյութ:

Քարածխային խեժը՝ սուր հոտով յուղանման զանգված է, որը պարունակում է մեծ քանակությամբ տարբեր բնույթի օրգանական նյութեր: Քարածխային խեժի թորումից առանձնացնում են արոմատիկ ածխաջրածիններ (բենզոլ, տոլուոլ, քսիլոլ), ֆենոլ, նավթալին, հետերոցիկլիկ միացություններ և այլ օրգանական նյութեր:

Տարբեր տեղերի նավթի մեջ արոմատիկ ածխաջրածինների պարունակությունը տարբեր է, որոշ դեպքերում այն հասնում է 60%: Նավթից արոմատիկ ածխաջրածիններն անջատում են ուղղակի թորումով կամ կատարում են պիրոլիզ, արոմատացում:

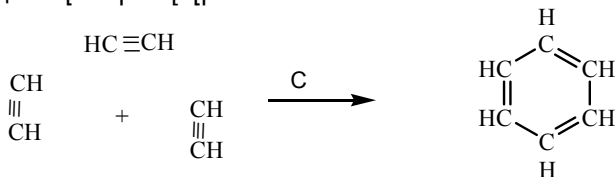


այս ռեակցիայով ստանում են նաև բենզոլի հոմոլոգներ.

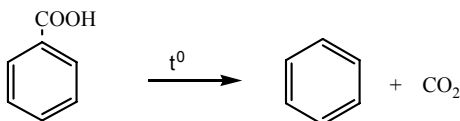


Սինթետիկ եղանակներ

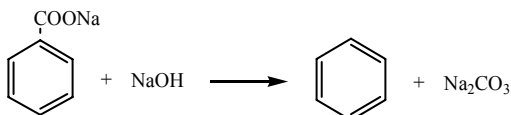
1. Ացետիլենը 600-650°C-ում ակտիվացված ածխի վրայով անցկացնելիս վեր է ածվում բենզոլի.



2. Բարձր մաքրությամբ բենզոլ ստանում են բենզոլական թթվի դեկարբոքսիլումով.



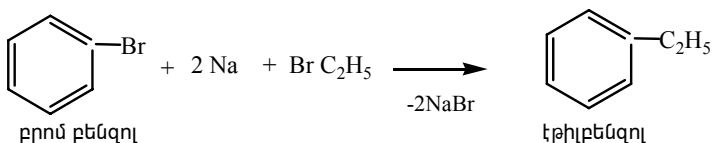
կամ



3. Բենզոլից բենզոլի հոմոլոգներ կարելի է ստանալ

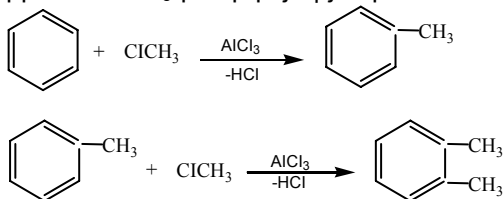
ա. Վյուրց-Ֆիտիգի եղանակով.

Այս ռեակցիան նման է ալկանների ստացման Վյուրցի եղանակին, այն տարբերությամբ, որ տվյալ դեպքում, ելանյութերից մեկը բենզոլի հալոգենածանցյալն է.

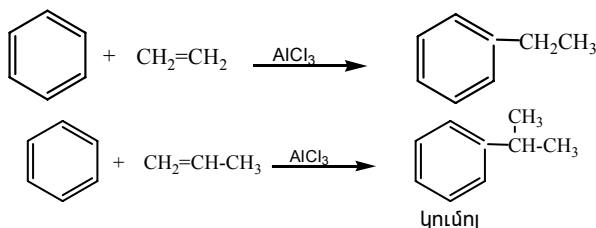


բ. Ֆրիդել-Կրաֆտս-Պուստալսոնի ռեակցիայով.

Այս դեպքում բենզոլը կամ հոմոլոգները ռեակցիայի մեջ են դրվում ալկիլհալոիդների հետ AlCl_3 -ի ներկայությամբ.



Վերջին տարիներին հիշատակած ռեակցիայի իրականացման համար ալկիլհալոգենիդների փոխարեն օգտագործում են ալելի մատչելի ելանյութեր՝ կրեկինգ գազերը.



Ռեակցիայի մեխանիզմը նայել էջ 360:

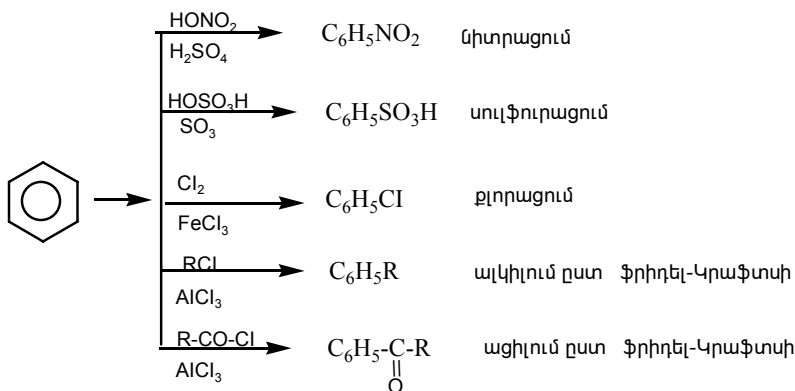
§9.3.Ֆիզիկական և Քիմիական հատկությունները

Արոմատիկ ածխաջրածինների ստորին ներկայացուցիչները բնորոշ հոտով հեղուկներ են: Մոլեկուլային զանգվածի մեծացմանը զուգընթաց, բարձրանում է եռման ջերմաստիճանը, ընդ որում օ-իզոմերները եռում են ալելի բարձր ջերմաստիճանում քան համապատասխան պ-իզոմերները: Արոմատիկ ածխաջրածինները չեն լուծվում ջրում, լուծվում են օրգանական լուծիչներում (իրենք իրենց հերթին լավ լուծիչներ են) ջրից թեթև են: Այրվում են պայծառ, ծխացող բոցով:

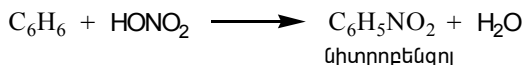
Առհասարակ արոմատիկ նյութերի հետ աշխատելիս պետք է հիշել, որ դրանք մեծ մասամբ թունավոր են:

Քիմիական հատկությունները: Բենզոլի համար բնորոշ են տեղակալման ռեակցիաները, այն դժվարությամբ է մտնում որոշ միացման և օքսիդացման ռեակցիաների մեջ:

Նրան բնորոշ են էլեկտրոֆիլ տեղակալման բնույթի (S_E) ռեակցիաներ և ունեն արդյունաբերական կարևոր նշանակություն.



1. Նիտրացում: Խիտ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդի (նիտրացնող խառնուրդ) ազդեցության տակ բենզոլի կորիզի ջրածինը տեղակալվում է նիտրոխմբով.



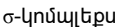
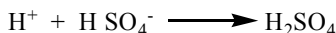
Սա տիպիկ էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիա է, որն ընթանում է հետևյալ փուլերով. նախ ծծմբական թթվի ազդեցությամբ ազոտական թթուն վեր է ածվում էլեկտրոֆիլ մասնիկի (N^+O_2 -նիտրոնիում կատիոն)



Նիտրոնիում կատիոնը ձգվելով բենզոլի օղակի π -էլեկտրոնների սեքստետի կողմից առաջացնում է π -կոմպլեքս.

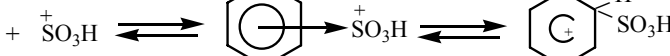


Այնուհետև օղակի վեց էլեկտրոններից երկուսը ամրանում են (լուրացվում են) ածխածիններից մեկի մոտ առաջացնելով σ -կապ տեղակալիչի հետ: Այդ ածխածնի ատոմը sp^2 -վիճակից անցնում է sp^3 -վիճակի: Մնացած չորս էլեկտրոնները բաշխվում են բենզոլային օղակի հինգ ածխածինների միջև, արդյունքում առաջանում է ֆենոնիումի կատիոն (σ -կոմպլեքս), որի իրական գոյությունը ապացուցված է.

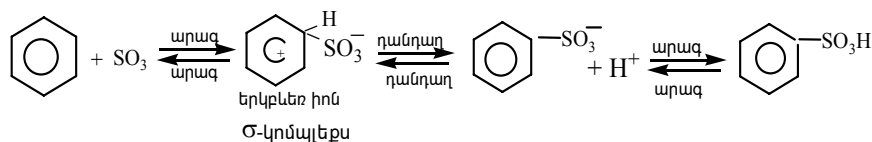
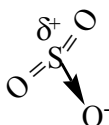

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^+ \xrightarrow{\text{aq}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}^+$$
c1ccccc1.O=S(=O)(O)O>>c1ccccc1S(=O)(=O)O.O

բենզոլի սուլֆոնացում

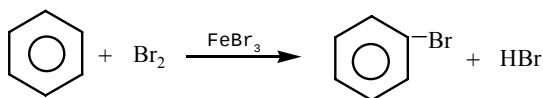
$$3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \overset{+}{\text{SO}_3\text{H}} + 2 \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\overset{+}{\text{O}}$$



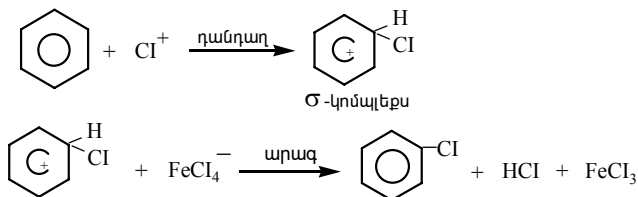
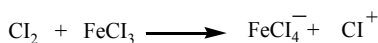
Ավելի ակտիվ էլեկտրոֆիլ ռեագենտ է ծծմբի եռօքսիդը, որի ծծմբի ատոմն ունի էլեկտրոնային խտության դեֆիցիտ.



3. Հալոգենացում: Կատալիզատորների (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2) ներկայությամբ բենզոլային կորիզի ջրածնի ատոմը տեղակալվում է հալոգենի ատոմով.

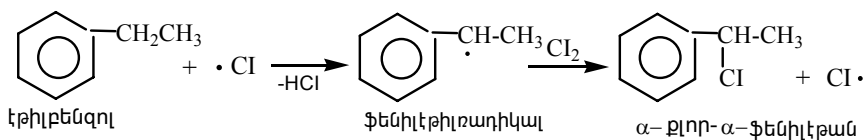
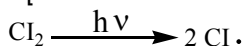


Կատալիզատորը հալոգենի մոլեկուլը վեր է ածում դրական իոնի, դրանով հեշտացնելով էլեկտրոֆիլ տեղակալումը.

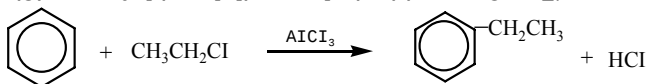


Քլորը ավելի ակտիվ է տեղակալում ջրածնին արոմատիկ կորիզում, քան բրոմը, իսկ յոդացում և ֆտորացում գործնականորեն իրականացնել չի հաջողվում, առաջին դեպքում յոդի պասիվության, իսկ երկրորդ դեպքում՝ ֆտորի արտակարգ ակտիվության պատճառով:

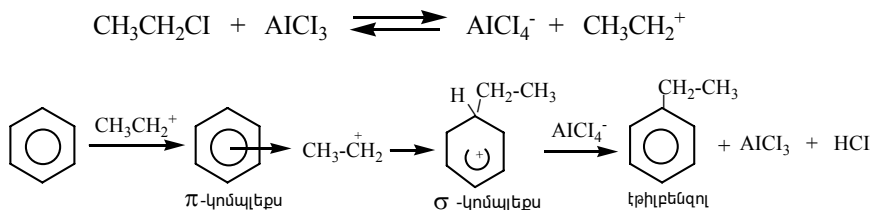
Կատալիզատորի բացակայությամբ, լույսի կամ տաքացման պայմաններում հալոգենով տեղակալումը ընթանում է կողմնային շղթայի հաշվին, հիմնականում α -ածխածնի մոտ: Ռեակցիան ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով.



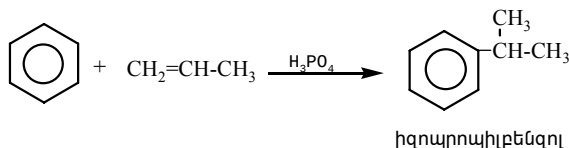
Ակտիվում: Բենզոլի վրա ալկիլհալոգենիդներ ազդելիս անջուր AlCl_3 -ի ներկայությամբ հաջողվում է արոմատիկ օղակի ջրածնի ատոմները տեղակալել ալկիլային ռադիկալներով (Ֆրիդել-Կրաֆտս-Գուստավ-սոնի ռեակցիա, նայել բենզոլի հոմոլոգների ստացումը):



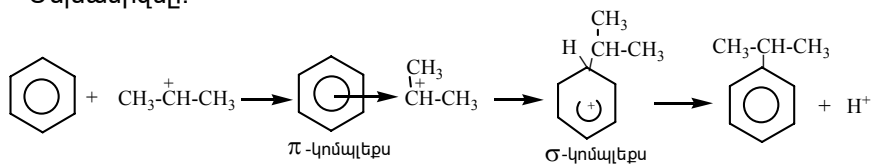
Ռեակցիայի մեխանիզմը.



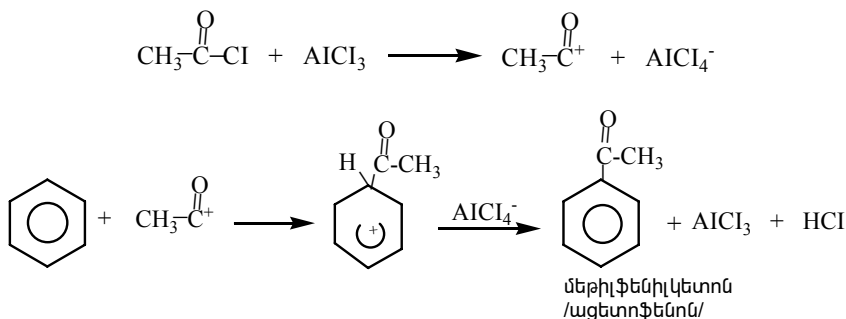
Թթուների (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3) ներկայությամբ բենզոլն ու իր հոմոլոգները ալկիլվում են ալկեններով.



Մեխանիզմը.



Ացիլում: Արոմատիկ ածխաջրածինների վրա թթուների քլորանհիդրիդներ կամ անհիդրիդներ ազդելիս հաջողվում է արոմատիկ օղակներն օժտել կարբոնաթթուների մնացորդներ, կատալիզատորները դարձյալ Լյուիսի թթուներն են (AlCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , SnCl_4).



Ացիլումը կարելի է դիտել որպես Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայի մասնավոր դեպք:

§ 9.4. Տեղակալիչների դասակարգումը (ուղղորդման կանոնը)

Գաղափար տեղակալիչների կողմնորոշող (օրիենտացիոն) ազդեցության մասին

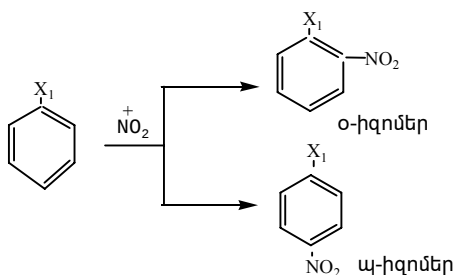
Ավարտելով տեղակալման ռեակցիաների քննարկումը անհրաժեշտ է պարզաբանել, այսպես կոչված, տեղակալման կամ օրիենտացիայի կանոնը բենզոլային օղակում: Ինչպես արդեն վերևում ցույց է տրվել, երբ բենզոլի օղակի ջրածնի ատոմներից մեկը տեղակալվում է որևէ ատոմով կամ ատոմների խմբերով առաջանում է մեկտեղակալված ածանցյալ, սակայն ռեակցիան այստեղ կանգ չի առնում, այն կարելի է շարունակել և ստանալ բենզոլի երկ-, եռ- ավելի տեղակալված ածանցյալներ: Բնական է, հարց է առաջանում, ո՞ր դիրքն է գրավելու

երկրորդ տեղակալիչը, ինչ պայմաններում և ի՞նչ արագությամբ է ընթանալու դրա մուտքը օղակի մեջ: Փորձնականորեն հաստատված է, որ երկրորդ տեղակալիչի դիրքը պայմանավորված է արդեն օղակում գտնվող տեղակալիչի բնույթից, գրոհող ռեագենտի տեսակից (էլեկտրոֆիլ կամ նուկլեոֆիլ) և ռեակցիայի իրականացման պայմաններից: Վճռորոշը առաջին երկու գործոններն են:

Ըստ օղակում գտնվող տեղակալիչի բնույթի և ուղղորդող հատկության, էլեկտրոֆիլտեղակալման ռեակցիաներում, տեղակալիչները բաժանվում են երկու խմբի:

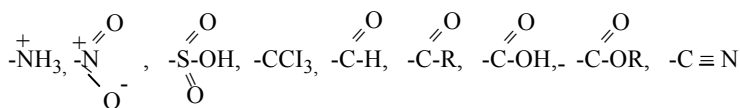
ա) առաջին կարգի տեղակալիչներ

Բենզոլային օղակ մտնող երկրորդ տեղակալիչին ուղարկում են օրթո- և պարա- դիրքերը (օրթո- պարա-օրիենտանտներ): Դրանց թվին են պատկանում $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $-CH_3$ և այլ ալկիլներ, որոնք դասավորված են ուղղորդող ազդեցության նվազման կարգով: Օրինակ,

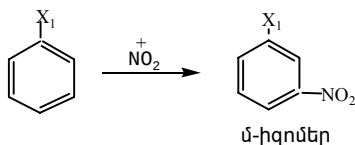


բ) երկրորդ կարգի տեղակալիչներ

Բենզոլային օղակ մտնող երկրորդ տեղակալիչին ուղարկում են մետա- դիրքերը (մետա-օրիենտանտներ): Այս խմբերի մեջ են մտնում



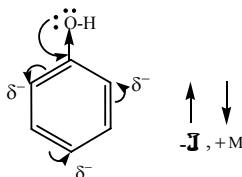
որոնք նույնպես դասավորված են ուղղորդող ազդեցության նվազման կարգով: Օրինակ,



Տեղակալիչների կողմնորոշման տարբեր ուղղությունները բացատրելու համար պետք է հաշվի առնել, որ յուրաքանչյուր տեղակալիչ փոխազդում է բենզոլային օղակի հետ երկակի, առաջին հերթին դրսևորում է ինդուկտիվ ազդեցություն ($\pm I$ -էֆեկտ) և երկրորդ՝ բենզոլային օղակի հետ մտնում է զուգորդման մեջ ($\pm M$ -էֆեկտ) :

Ինչպես արդեն ցույց է տրվել բենզոլի մոլեկուլում էլեկտրոնային ամպի խտությունը բաշխված է հավասարաչափ: Երբ ջրածնի ատոմներից մեկը տեղակալվում է որևէ խմբով էլեկտրոնային ամպի համաչափ բաշխումը խախտվում է, որը հետևանք է ինդուկտիվ էֆեկտի ($\pm I$) և զուգորդման կամ մեզոմերային էֆեկտի ($\pm M$) գումարային ազդեցության:

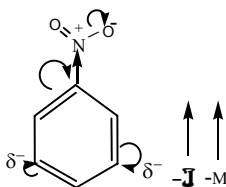
Քննարկենք սկզբից բենզոլի ածանցյալները, որոնք պարունակում են առաջին կարգի տեղակալիչներ: Օրինակ օքսիբենզոլը կամ ֆենոլը: Վերջինիս մոլեկուլում C-O կապի էլեկտրոնները տեղաշարժված են դեպի ավելի էլեկտրոբացասական թթվածինը, որը ձեռք է բերում մասնակի բացասական լիցք ($-I$): Միաժամանակ թթվածնի ատոմի մոտ տեղակայված ազատ էլեկտրոնային զույգը զուգորդվում է բենզոլի կորիզի π -էլեկտրոնների հետ ($+M$): Ֆենոլի մոլեկուլում ($-I$ և $+M$) էֆեկտները իրար հակազդում են, սակայն ռեակցիան սկսվելիս զուգորդման (մեզոմերային) դինամիկ էֆեկտը նշանակալիորեն գերազանցում է ինդուկտիվ էֆեկտին, արդյունքում թթվածնի ատոմի մոտ էլեկտրոնային խտությունը նվազում է, կրճատվում է C-O կապի երկարությունը, իսկ կորիզի, հատկապես, *o*- և *պ*-դիրքերում էլեկտրոնային խտությունն աճում է:



Հետևաբար, առաջին կարգի տեղակալիչները ատոմների այն խմբերն են, որոնք ընդունակ են էլեկտրոններ տրամադրել բենզոլի օղակին (էլեկտրոնոդոնորներ են), արդյունքում էլեկտրոնային խտությունն աճում է *o*- և *պ*-դիրքերում: Հետևաբար մեկտեղակալված բենզոլի վրա

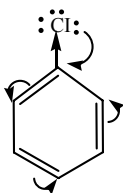
էլեկտրոֆիլ ռեագենտները գրոհելիս գրավում են բացառապես այդ դիրքերը և տեղակալման ռեակցիան ընթանում է ավելի հեշտ, քան բենզոլի մոտ: Օրինակ, բենզոլը միտրելու համար այն պետք է փոխադրել խիտ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդի հետ, մինչդեռ ֆենոլը միտրվում է նոսր ազոտական թթվով:

Այժմ քննարկենք երկրորդ կարգի տեղակալիչների ազդեցությունը: Վերցնենք միտրոբենզոլ, որի մոլեկուլում C-N կապի էլեկտրոնային խտությունը պետք է տեղաշարժվի դեպի ազոտը (-I): Նիտրոխմբի մեջ առկա է սենիայույար կապ (էջ 11) արդյունքում առաջանում է զուգորդում, որը բենզոլային կորիզից ուղղվում է դեպի միտրոխումբը (-M): Այսպիսով ինդուկտիվ էֆեկտը և մեզոմեր էֆեկտը այս դեպքում ուղղված են միևնույն կողմը:



Նիտրոխմբի ներմուծումը առաջ է բերում էլեկտրոնային խտության նվազում արոմատիկ օղակում բենզոլի համեմատությամբ: Հետևաբար երկրորդ կարգի տեղակալիչները ընդունում են (դեպի իրենց են ձգում) բենզոլային կորիզի էլեկտրոնները (էլեկտրոնակցեպատորներ են): Օղակում էլեկտրոնային խտությունը փոքրանում է o- և պ- տեղերում, մասամբ մեծանում է մ-դիրքում, էլեկտրոֆիլ մասնիկը գրավում է մ-տեղը, տեղակալման ռեակցիան ընթանում է ավելի դժվար, քան բենզոլի մոտ:

Այլ պատկեր է նկատվում քլորբենզոլի մոտ.

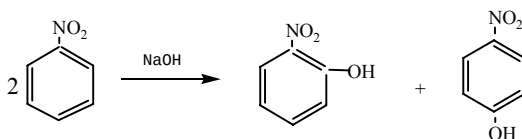


Քլորի ատոմը, որն օժտված է -I էֆեկտով հակված է նվազեցնելու օղակի էլեկտրոնային խտությունը, միաժամանակ քլորի ազատ էլեկտրոնները զուգորդվում են օղակի π -ի էլեկտրոնների հետ: Ի վերջո ռեակցիայի ընթացքում զուգորդման դինամիկ էֆեկտը (+M) դառնում է

գերակշռող և քլորը որպես առաջին կարգի տեղակալիչ օղակ մտնող խմբին ուղղորդում է *o*- և *պ*-դիրքերը: Սակայն քլորի -I էֆեկտը դանդաղեցնում է ռեակցիայի ընթացքը և քլորածանցյալները տեղակալման ռեակցիայի մեջ մտնում են դժվարությամբ, քան բենզոլը (սա էլեկտրոնֆիլտեղակալման բացառիկ օրինակ է):

Հարկ է նշել, որ նուկլեոֆիլտեղակալման ռեակցիաների ժամանակ տեղակալիչները երբեմն ցուցաբերում են կողմնորոշող հակառակ ազդեցություն, քանի որ նուկլեոֆիլ մասնիկը գրոհում է նաև էլեկտրոնային փոքր խտությամբ տեղերը:

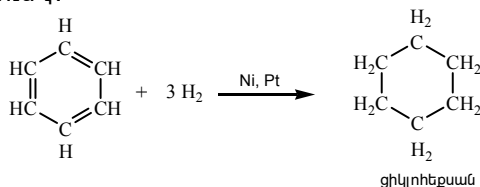
Նման ռեակցիայի տիպիկ օրինակ է նիտրոբենզոլի հիդրօքսիլումը.



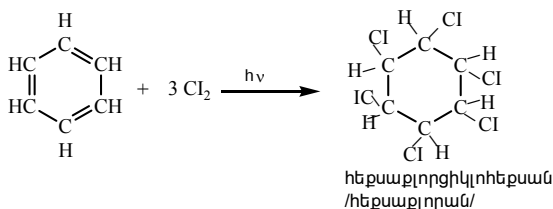
Վերը նկարագրված երևույթները չունեն օրենքի ուժ, խոսքը գնում է միայն ռեակցիայի գլխավոր ուղղության մասին: Հաճախ ռեակցիայի ժամանակ առաջանում են բոլոր հնարավոր արգասիքները, սակայն գերակշռում են այն իզոմերները, որոնք առաջանում են օրիենտացիայի կանոնին համապատասխան: Օրինակ, տոլուոլի նիտրումից առաջանում են 62% օրթո-, 33,5% պարա- և 4,5% մետա-նիտրոբենզոլներ:

§9.5. Միացման և օքսիդացման ռեակցիաներ

1. Միացման ռեակցիաներ: Արոմատիկ ածխաջրածինները դժվարությամբ են մտնում միացման ռեակցիաների մեջ: Այդպիսի ռեակցիաները սահմանափակ են: Այսպես, բենզոլը կատալիզատորների ներկայությամբ հիդրվում է.



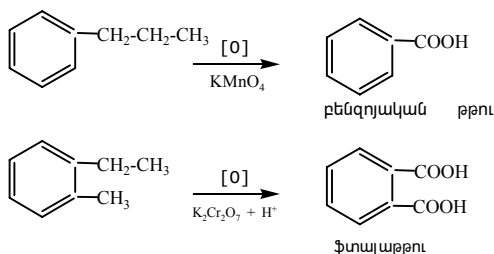
Լույսի ներկայությամբ միանում է քլորի հետ.



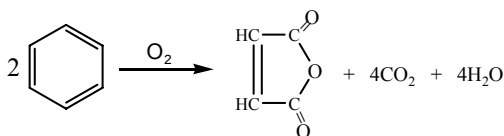
Հեքսաքլորանը ինսեկտիցիդ է (միջատասպան):

Այսպիսով բենզոլի և այլ արենների արոմատիկ բնույթը արտահայտվում է նրանով, որ այն բաղադրությամբ լինելով չհագեցած, իրեն դրսևորում է որպես հագեցած միացություն, որի համար բնորոշ է քիմիական կայունությունը, միացման ռեակցիաների դժվարությունը: Միայն հատուկ պայմաններում (կատալիզատոր, լուսաճառագայթում) բենզոլը իրեն պահում է այնպես, կարծես թե, մոլեկուլում պարունակում է երեք կրկնակի կապ:

2. Օքսիդացման ռեակցիաներ: Չնայած բենզոլի ոչ սահմանային բնույթին այն սովորական պայմաններում չի օքսիդանում KMnO_4 -ի, քրոմական խառնուրդի ազդեցությունից: Բենզոլի հոմոլոգները յուրահատուկ վերաբերմունք են ցույց տալիս օքսիդիչների նկատմամբ: Արոմատիկ կորիզը փոփոխության չի ենթարկվում, իսկ կողմնային շղթաները օքսիդանում են օղակի նկատմամբ α -ածխածնի կողմից.



Ուժգին օքսիդացման դեպքում բենզոլի օղակը տրոհվում է: Այսպես, $350-450^\circ\text{C}$ -ում վանադիումի օքսիդների և մոլիբդեն պարունակող կատալիզատորների ներկայությամբ բենզոլն օքսիդանում է օդի թթվածնով առաջացնելով մալեինաթթվի անհիդրիդ.

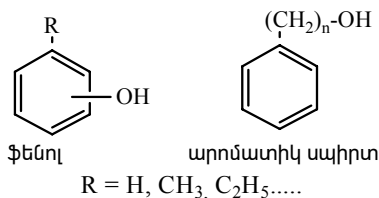


§ 9.6. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՕՔՍԻՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Պարունակում են արոմատիկ համակարգ և հիդրօքսիլային խումբ: Ըստ արոմատիկ համակարգի և օքսի խմբի փոխադարձ դիրքի բաժանվում են երկու մասի.

1. *Ֆենոլներ* (OH խումբը անմիջապես միացած է արոմատիկ կորիզին)

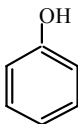
2. *Արոմատիկ սպիրտներ* (OH խումբը միացած է կողմնային շղթային)



§9.7. Ֆենոլներ

ա. Միատոմանի ֆենոլներ:

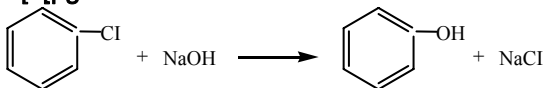
Ներկայացուցիչը ֆենոլն է կամ օքսիբենզոլ (կարբոլաթթու).



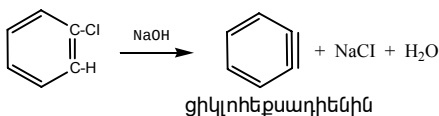
Ստացումը

1. **Քարածխային խեժից:** Վերջինս մշակում են NaOH-ով, անջատում են ֆենոլատը, որից էլ ետ են ստանում ֆենոլը ծծմբական թթվով:

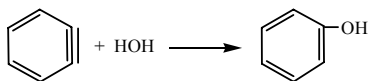
2. **Քլոր բենզոլից.**



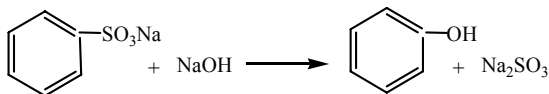
I փուլ



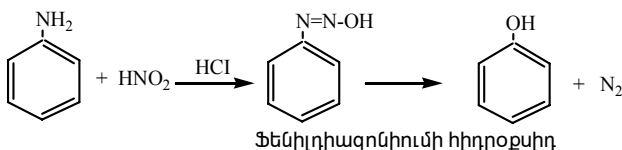
II փուլ



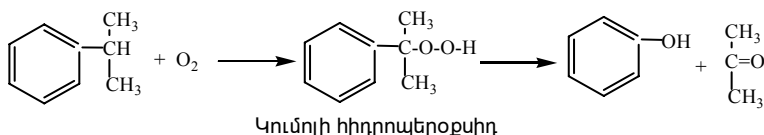
3. Բենզոլսուլֆոթթվի նատրիումական աղը NaOH-ի հետ հալելով.



4. Անիլինի դիազոտացման ռեակցիայով.



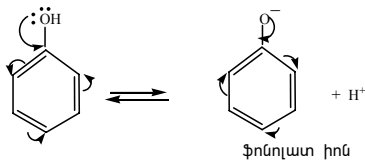
5. Կումոլից.



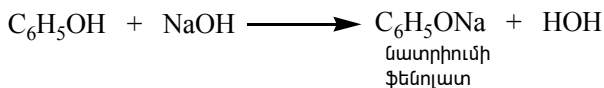
Հատկությունները: Բյուրեղային նյութ է, վատ է լուծվում ջրում, լավ է լուծվում օրգանական լուծիչներում, թունավոր է, մաշկի վրա առաջացնում է այրվածքներ:

Ֆենոլները տալիս են երկու տիպի ռեակցիաներ՝ OH խմբի և արոմատիկ օղակի հաշվին:

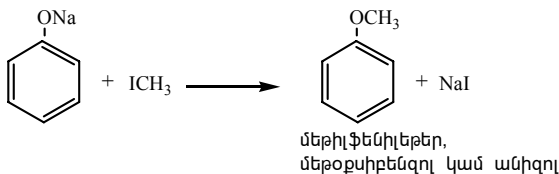
Հիդրօքսիլխմբի և արոմատիկ օղակի փոխադարձ ազդեցության շնորհիվ ֆենոլներն օժտված են ավելի ուժեղ թթվային հատկությամբ, քան սպիրտները և կարող են փոխազդել հիմքերի հետ: Դա պայմանավորված է նրանով, որ օքսիլխմբի թթվածնի չկիսված էլեկտրոնային զույգը փոխազդում է բենզոլային օղակի π -էլեկտրոնների հետ, էլեկտրոնային զույգը տեղաշարժվում է դեպի օղակը և հիդրօքսիլխմբի ջրածինը դառնում է շարժունակ:



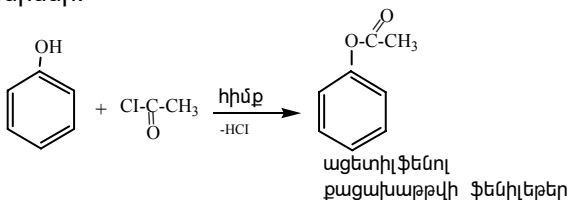
Ֆենոլի մոլեկուլում էլեկտրոնակցեպտորային խմբեր ներմուծելիս (հալոգեններ, NO₂, SO₃H, CN, CHO....) հիդրօքսիլ խմբի ջրածնի շարժունակությունը աճում է, իսկ էլեկտրոնոդոնոր տեղակալիչներից (CH₃, C₂H₅)՝ նվազում:



Ֆենոլատները մեծ կիրառություն են գտել օրգանական սինթեզում՝ ալկիլհալոգենիդների հետ առաջացնում են պարզ եթերներ:

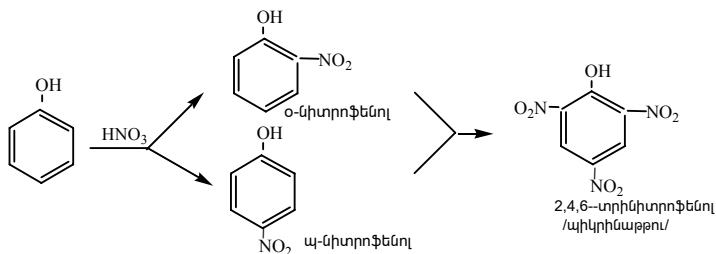


Որպես սպիրտներ ֆենոլները ենթարկվում են ացիլման առաջացնելով բարդ եթերներ:



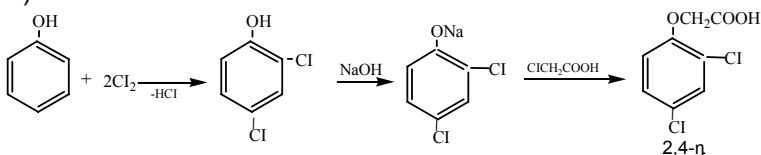
Ռեակցիաներ արոմատիկ օղակի հաշվին

Հիդրօքսիլխումբը առաջին կարգի տեղակալիչ է, էլեկտրոդոնոր է, տեղակալման ռեակցիաները ավելի հեշտ են ընթանում քան բենզոլի մոտ և ուղղվում են o- և պ- տեղերը:



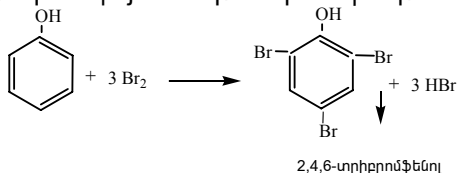
Պիկրինաթթուն ուժեղ թթու է, պայթուցիկ է:

Օրգանական հիմքերի՝ ամինների հետ, առաջացնում է աղեր (պիկրատներ), որոնք օգտագործվում են այդ կարգի նյութերի իդենտիֆիկացման համար: Ֆենոլների հալոգենացման ռեակցիան օգտագործում են տարբեր նպատակներով: Այսպես, քլորացումից ստանում են 2,4-դիքլորֆենոլ, որից ստանում են 2,4-դիքլորֆենոլօքսիքացախաթթու (2,4-Դ):



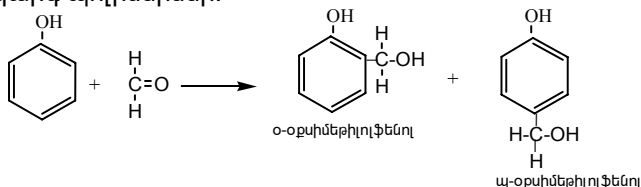
2,4-Դ -ն ելանյութ է հանդիսանում բազմաթիվ հերբիցիդների ստացման համար (էջ 468):

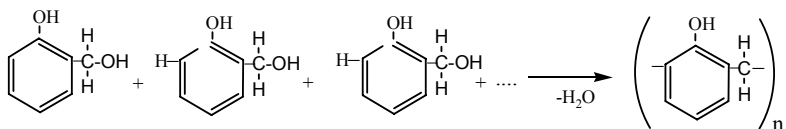
Ֆենոլը սովորական պայմաններում գունաթափում է բրոմաջուրը:



Այս ռեակցիան օգտագործում են ֆենոլի որակական և քանակական որոշման համար:

Ֆենոլի և մրջնալուգեհիդի պոլիկոնդենսման ռեակցիայով ստանում են բարձրակարգ պոլիմերներ:

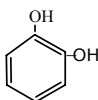




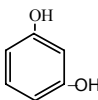
Չմաքրված, հում ֆենոլն (սև կարբոլաթթու) օգտագործվում է բույսերի վնասատուների դեմ, ոչնչացնում է հատկապես կաղամբին, սոխին վնասող միջատների ձվերը և թրթուռները: Կարբոլաօձառային էմուլսիայով մշակում են չտերևակալած ծառերը (ֆենոլը չորացնում է տերևները):

§ 9.8. Երկատոմանի ֆենոլներ

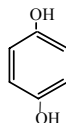
Երկատոմանի ֆենոլները ըստ -OH խմբի դիրքի հանդես են գալիս երեք իզոմերներով.



1,2-կամ *o*-դիօքսիբենզոլ,
պիրոկատեխին

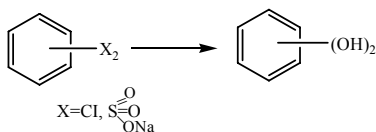


1,3-կամ *m*-դիօքսիբենզոլ,
ռեզորցին

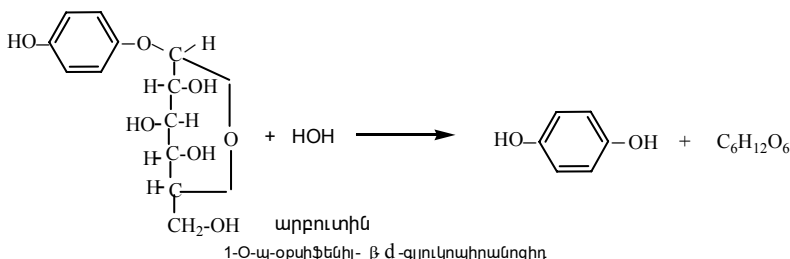


1,4-կամ *p*-դիօքսիբենզոլ,
հիդրոքինոն

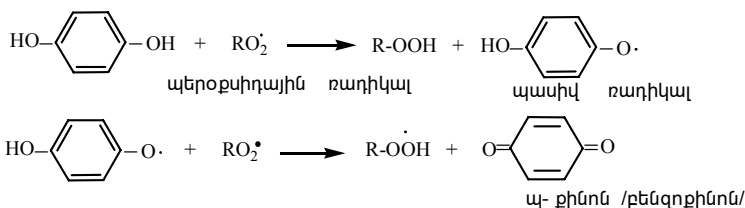
Ստացվում են միատոմանի ֆենոլներին բնորոշ ռեակցիաներով.



Որոշ երկատոմանի ֆենոլներ ստանում են բնական պրոդուկտների վերամշակումից, օրինակ հիդրոքինոնը ստանում են արբուտին գլյուկոզիդի հիդրոլիզից.



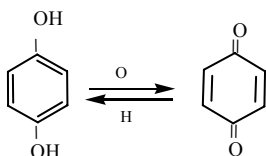
Հատկությունները: Բոլոր երկատոմանի ֆենոլները բյուրեղային են, տալիս են միատոմանի ֆենոլներին բնորոշ ռեակցիաներ և օքսիդանալու մեծ հակում ունեն, հատկապես o - և α -իզոմերները: Վերջին հատկության հիման վրա դրանք կիրառվում են որպես հակաօքսիդիչներ (անտիօքսիդանտներ): Դրանց փոքր քանակը կանխում է ածխաջրածինների, ալդեհիդների, կետոնների, լիպիդների օքսիդացումը օդի թթվածնից: Ֆենոլների հակաօքսիդիչ հատկությունը պայմանավորված է օքսիդացմանը նպաստող պերօքսիդային ռադիկալների հետ փոխազդելով, որի արդյունքում առաջանում են պասիվ ռադիկալներ և օքսիդացման շղթան ընդհատվում է.



Ֆենոլային բնույթի հակաօքսիդիչներն օգտագործվում են բենզինների կայունացման, կաուչուկների ծերացումը կանխելու համար: Սննդարդյունաբերության մեջ՝ ճարպերի, ձեթերի, չոր կաթի, ձկան, մսի պահածոների և այլ սննդամթերքների որակը պահպանելու համար:

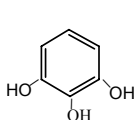
 խմբակցությունը քրոմոֆոր է, մտնում է մի շարք ներկանյութերի կազմության մեջ:

Կիրառությունը: Պիրոկատեխինը կիրառվում է որոշ դեղամիջոցների սինթեզի համար, ռեզորցինից պատրաստում են **Սելիվանովի ռեակտիվը**, հիդրոքինոնը՝ լուսանկարչության մեջ: Հիդրոքինոնի օքսիդացման ռեակցիան ընկած է **քին-հիդրոնային էլեկտրոդի** աշխատանքի հիմքում.

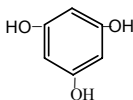


§ 9.9. Եռատոմանի ֆենոլներ

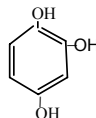
Հանդես են գալիս երեք դիրքային իզոմերներով.



շարային՝ տրիօքսի-
բենզոլ, պիրոգալոլ

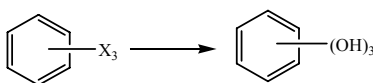


սիմետրիկ՝ տրիօքսի-
բենզոլ, ֆլորոգլյուցին

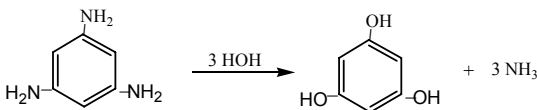


ոչ սիմետրիկ՝ տրիօքսի-
բենզոլ, օքսի հիդրոքինոն

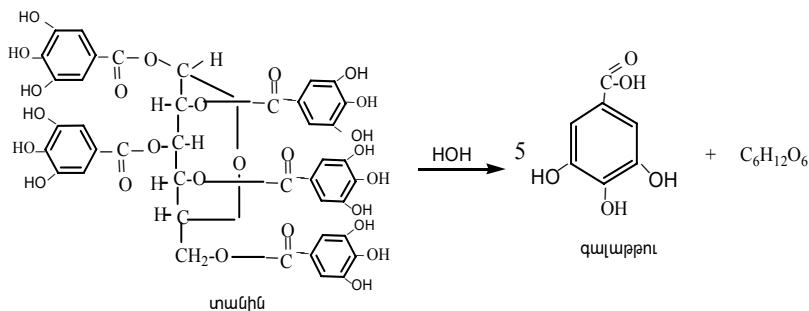
Սինթեզվում են ֆենոլների ստացման բնորոշ ռեակցիաներով.

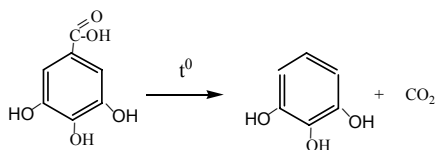


Բացի այդ, որոշ եռատոմանի ֆենոլներ ստացվում են յուրահատուկ եղանակներով, օրինակ ֆլորոգլյուցինը ստանում են համապատասխան տրիամինաբենզոլից.



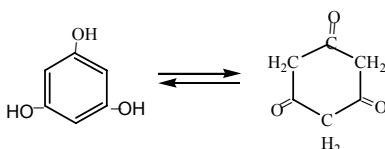
Պիրոգալոլը ստացվում է գալաթթվի պիրոլիզից, իսկ գալաթթուն առաջանում է բնության մեջ տարածված դաբաղանյութ* (նայել հաջորդ էջը) տանինի հիդրոլիզից.



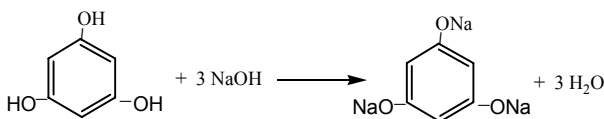


Հատկությունները: Մտնում են ֆենոլներին բնորոշ ռեակցիաների մեջ: Միաժամանակ օժտված են մի շարք առանձնահատկություններով, շատ հեշտ օքսիդանում են, հատկապես պիրոգալոլը ուժեղ վերականգնիչ է և օգտագործվում է գազային անալիզում թթվածնի քանակական որոշման համար:

Հետաքրքիր է նաև ֆլորոգլյուցինի կետոէնոլային տաուտոմերիան.

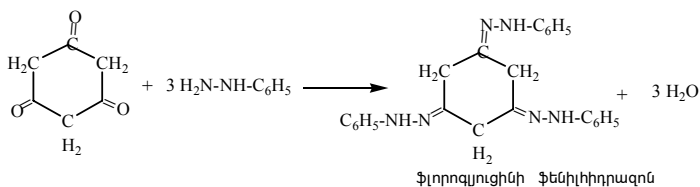


Տաուտոմեր ձևերի գոյությունը ապացուցվում է համապատասխան փոխարկումներով.



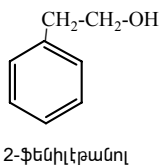
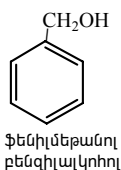
*Դաբաղանյութերը բուսական ծագում ունեցող միացությունների խումբ են: Դրանք շատ են տարածված բնության մեջ, օրինակ՝ կաղնու, ուռենու կեղևների մեջ: Դաբաղանյութերն ունեն տոնիկ համ, երկաթի եռաքլորիդի հետ առաջացնում են մուգ կապույտ և մուգ կանաչ նստվածքներ, նստեցնում են սպիտակուցները և կենդանիների մորթին վեր են ածում կաշվի: Հում մորթին թրջվում է, չորանալիս ձեռք է բերում կոշտություն, հեշտությամբ նեխում է: Բույսերից անջատված դաբաղանյութերի լուծանգվածքները մորթու կողմից ներծծվելով այն վեր են ածում կաշվի, որը չի նեխում, դառնում է ձկուն և առածգական:

Դաբաղանյութերից լավ է ուսումնասիրված տանինը, որն անջատվում է մանրացված գլխորից և կաղնու տերևների ու ձյուղերի վրա եղած ուռուցիկ գոյացումներից, որոնք առաջանում են որոշ միջատների կողմից ծառը վնասելու հետևանքով: Տանին գտնվում է նաև թելի մեջ և դրան տալիս է դառը համ: Սպիտակ փոշի է, լուծվում է ջրում, աղաթթվի հետ եռացնելիս հեշտությամբ փոխարկվում է գալաթթվի և գլյուկոզի: Տարբեր բույսերից ստացվող տանիններն ունեն տարբեր բաղադրություններ: Դաբաղանյութ լինելուց բացի տանինը կիրառվում է բժշկության մեջ որպես կապող և արյունահոսությունը դադարեցնող միջոց, ներկանյութերի մեջ՝ որպես արծնիչ:

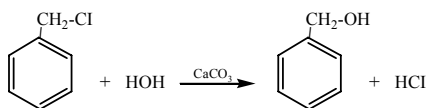
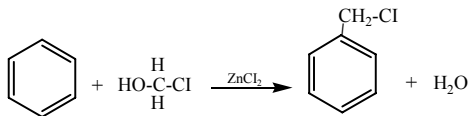
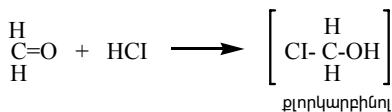
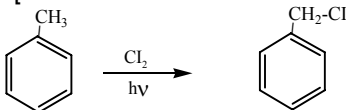


§ 9.10. Արոմատիկ սպիրտներ

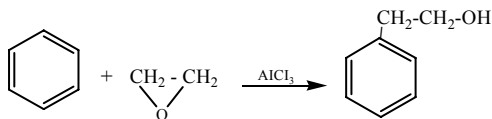
Արոմատիկ սպիրտների մոտ հիդրօքսիլային խումբը միացած է արոմատիկ օղակի կողմնային շղթային.



Բենզիլալկոհոլ ստանում են բենզիլքլորիդի հիդրոլիզով, իսկ վերջինս կարելի է ստանալ կամ տոլուոլի քլորացումով, կամ բենզոլի քլորմեթիման ռեակցիայով.



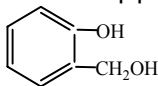
Ֆենիլէթանոլ ստանում են Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայով.



Արոմատիկ սպիրտները իրենց հատկություններով էապես տարբերվում են ֆենոլներից: Դրանց հիդրօքսիլի ջրածինը շարժուն չէ ինչպես ֆենոլների մոտ և ի տարբերություն ֆենոլների չեն դիսոցվում, զուրկ են թթվային հատկություններից: Որպես սպիրտներ իրենց հատկություններով ավելի մոտ են կանգնած ալիֆատիկ սպիրտներին և տալիս են բոլոր այն ռեակցիաները, որոնք բնորոշ են առհասարակ սպիրտներին:

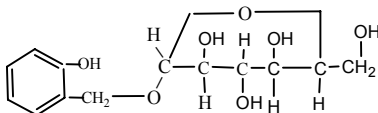
Բենզիլ- և ֆենիլէթիլալկոհոլները օգտագործվում են պարֆյուներիայում իրենց հաճելի բուրմունքի շնորհիվ: Բնության մեջ մասնակցում են ծաղիկների հոտի ձևավորմանը, իսկ բենզիլսպիրտը նաև ցորենի հացի բուրմունքին:

Բնության մեջ հանդիպում են մի շարք արոմատիկ սպիրտներ, որոնք պարունակում են միաժամանակ ֆենոլային հիդրօքսիլ, օրինակ



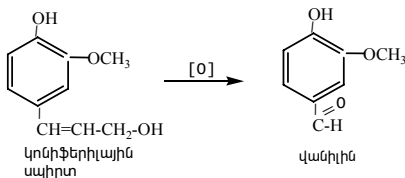
սալիզենին կամ
2-օքսիմեթիլֆենոլ

սա սալիցին գլյուկոզիդի ձևով գտնվում է ուռենու կեղևի և տերևների մեջ.



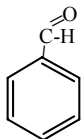
սալիցին

Լիզնինի (փայտանյութի բաղադրամասը) առաջացմանը մասնակցում է կոնիֆերիլային սպիրտը, որի օքսիդացումից ստանում են վանիլին.

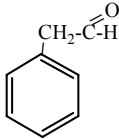


§ 9.11. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐ

Արոմատիկ ալդեհիդները պարունակում են արոմատիկ օղակին կամ կողմնային շղթային միացած ալդեհիդային խումբ.



Բենզալդեհիդ

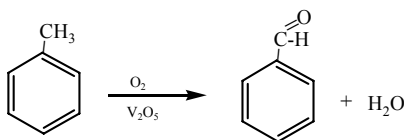


Ֆենիլքացալալդեհիդ

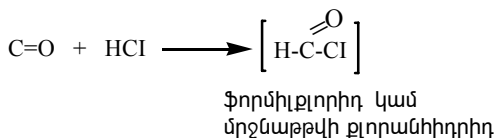
Ստացումը: Արոմատիկ ալդեհիդներ կարելի է ստանալ սահմանային շարքի ալդեհիդների ստացման համանման ռեակցիաներով, միաժամանակ կարելի է կիրառել նաև այլ եղանակներ:

1. Բենզալդեհիդ առաջին անգամ ստացել են ամիգդալինի հիդրոլիզից (նայել գլիկոզիդները):

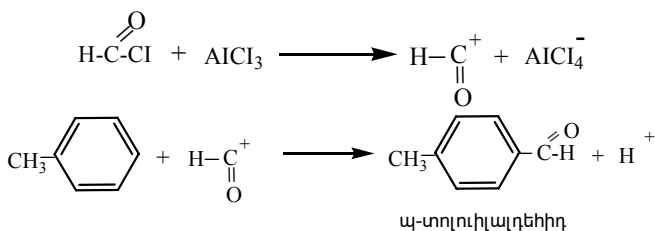
2. Բենզալդեհիդ կարելի է ստանալ տոլուոլի օքսիդացումից.



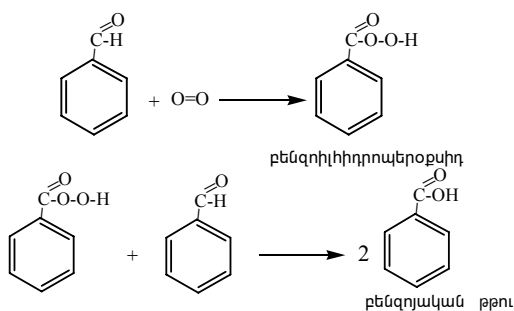
3. Արոմատիկ ածխաջրածինների ֆորմիլման ռեակցիայով լավ են ստացվում բենզալդեհիդի հոմոլոգները (Գատերման-Կոխի ռեակցիա): Այս դեպքում արոմատիկ ածխաջրածինները փոխազդեցության մեջ են դնում CO-ի և HCl-ի խառնուրդի հետ AlCl_3 -ի ներկայությամբ



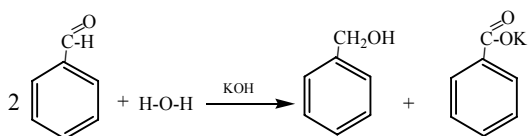
Մրջնաթթվի քլորանհիդրիդը անկայուն է, դրա համար այն ստանում են ռեակցիոն միջավայրում, չոր քլորաջրածին և շնոլ գազ մղելով: Առաջացած քլորանհիդրիդը անմիջապես փոխազդում է կատալիզատորի հետ և փոխարկվում է էլեկտրոֆիլ ֆորմիլկատիոնին.



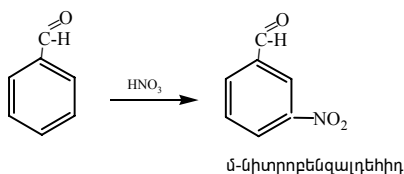
Հատկությունները: Մեծ մասամբ դառն նշի հոտով ջրում անլուծելի հեղուկներ են: Տալիս են սահմանային շարքի ալդեհիդներին բնորոշ ռեակցիաներ, սակայն շատ ավելի հեշտությամբ են օքսիդանում նույնիսկ օդի թթվածնով, սովորական պայմաններում:



Սրանց համար ավելի բնութագրական է Կանիցարովի ռեակցիան:



Ալդեհիդային խումբը 2-րդ կարգի տեղակալիչ է և էլեկտրոֆիլտեղակալման ժամանակ տեղակալիչներին ուղարկում է մ-դիրք:

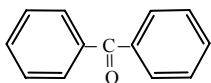


Բենզալդեհիդն օգտագործում են ներկերի, հոտավետ նյութերի արտադրության մեջ:

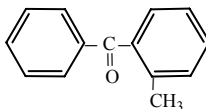
§ 9.12.ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐ

Արոմատիկ կետոնները լինում են երկու տիպի.

մաքուր՝ կետոնային խումբը միացած է արոմատիկ օղակներին.

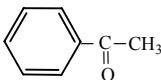


դիֆենիլկետոն /բենզոֆենոն/



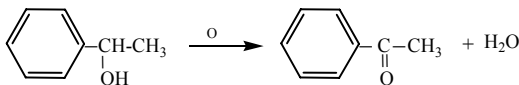
o-տոլիլֆենիլկետոն /o-մեթիլբենզոֆենոն/

խառը՝ կետոնային խումբը միացած է արոմատիկ օղակին և ալկիլային ռադիկալին.



մեթիլֆենիլկետոն
կամ ացետոֆենոն

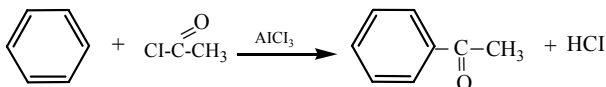
Ստացումը: Արոմատիկ կետոնների ստացման համար կարելի է օգտագործել սահմանային շարքի կետոնների ստացման եղանակները, օրինակ՝ երկրորդային արոմատիկ սպիրտների օքսիդացումը.



մեթիլֆենիլկարբինոլ

մեթիլֆենիլկետոն

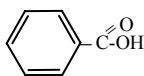
Բացի այդ կան նաև հատուկ եղանակներ. արոմատիկ կետոններ ստանում են ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայով, արոմատիկ ածխաջրածինների և կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ.



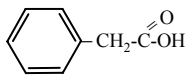
Հատկությունները: Ծաղիկների դուրեկան հոտով հեղուկներ կամ բյուրեղային նյութեր են, ջրում չեն լուծվում: Տալիս են կետոններին բնորոշ ռեակցիաներ, սակայն պակաս ակտիվ են սահմանային կետոնների համեմատությամբ:

§ 9.13. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐ

Պարունակում են արոմատիկ օղակ և կարբօքսիլխումբ, լինում են մաքուր (կարբօքսիլը միացած է արոմատիկ օղակին) և խառը (կարբօքսիլը միացած է կողմնային շղթային)։



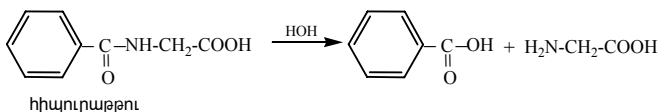
բենզոյական թթու
ֆենիլմրջնաթթու



ֆենիլքացախաթթու

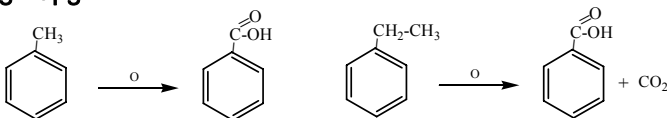
Բենզոյական թթուն այն հազվագյուտ արոմատիկ միացություններից է, որ առաջին անգամ անջատել են բնական միացություններից: Հայտնի է *շտիրաքս բենզոին ծառատեսակը*, որի խեժը հարուստ է բենզոյաթթվով: Բենզոյաթթվով հարուստ են նաև խոտերը: Խոտակերների ստամոքսում այս թթվի ածանցյալները վեր են ածվում հիպուրաթթվի, որը հեռանում է մեզի միջոցով: Առաջին անգամ բենզոյական թթուն ստացել են հիպուրաթթվից.

1.

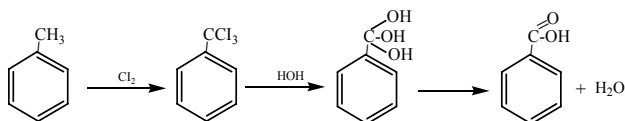


հիպուրաթթու

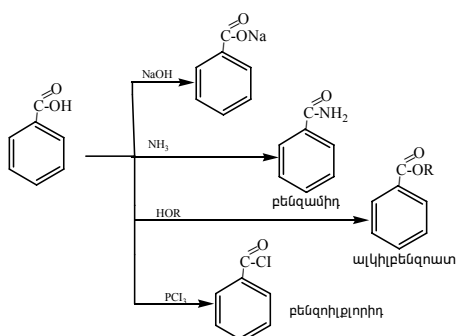
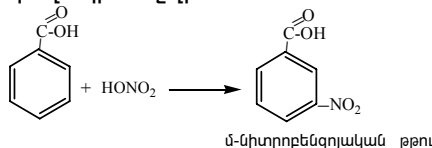
2. Տեխնիկայում բենզոյական թթուն ստանում են բենզոլի հոմոլոգների օքսիդացումից.



3. Տոլուոլի քլորացումից ստացված տրիքլորմեթիլբենզոլի հիդրոլիզով.

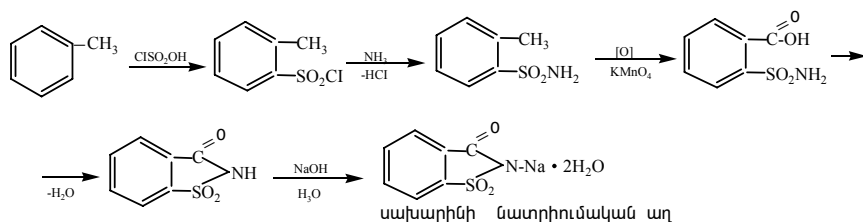


Հատկությունները: Բյուրեղային նյութեր են, համեմատաբար լավ են լուծվում տաք ջրում: Տալիս են երկու տիպի ռեակցիաներ՝ կարբոքսիլ-խմբի և արոմատիկ օղակի հաշվին:



Բենզոյական թթուն կիրառվում է ներկերի, դեղամիջոցների, հոտավետ նյութերի արտադրության և որպես կոնսերվանտ սննդարդյունաբերության մեջ:

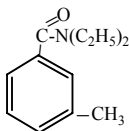
Բենզոյական թթվի ածանցյալներից սննդարդյունաբերության մեջ կիրառվում է օ-սուլֆոբենզոյական թթվի իմիդի նատրումական աղը (սախարին): Սախարին ստանում են հետևյալ փոխարկումներով:



Տոլուոլը մշակում են քլորսուլֆոնաթթվով՝ ClSO_2OH , ստացվում է *o*- և *պ*-տոլուոլսուլֆոթթուների քլորանհիդրիդների խառնուրդ։ Բյուրեղային *պ*-իզոմերը անջատում են հեղուկ *o*-իզոմերից։ Վերջինս ամոնիակի ազդեցությամբ վեր են ածում *o*- տոլուոլսուլֆոթթվի ամիդի, իսկ հետո մեթիլսումբը օքսիդացնում են մինչև թթու։ Օքսիդացման հետևանքով ստացվող բենզոյական թթվի *o*-սուլֆամիդը տաքացնելիս անջատում է ջուր՝ առաջացնելով սախարին, որը ջրում վատ է լուծվում։

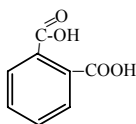
Ջրում լուծելի դարձնելու համար վեր են ածում նատրիումական աղի, որը 500 անգամ քաղցր է սովորական շաքարից, բայց սննդանյութ չէ, այլ միայն քաղցր համ ունի և շաքարին փոխարինել չի կարող։ Այն օրգանիզմի կողմից չի յուրացվում և հեռացվում է մեզի հետ։ Դրա համար էլ այն տալիս են շաքարախտով հիվանդներին որպես համեմունք։

Բենզոյական թթվի մեթիլածանցյալները կոչվում են տոլուիլաթթուներ։ *U*- տոլուիլաթթվի *N,N*-դիեթիլամիդը օգտագործվում է գյուղատնտեսության մեջ որպես ռեպելենտ՝ միջատները վանող միջոց։

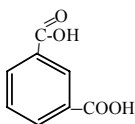


§ 9.14. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐ

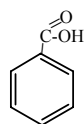
Հանդես են գալիս երեք դիրքային իզոմերներով.



o-Ֆենիլենդիկարբոնաթթու
ֆտալաթթու

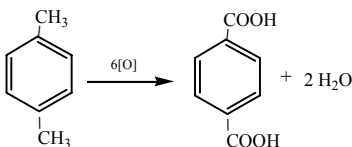


m-Ֆենիլենդիկարբոնաթթու
իզոֆտալաթթու

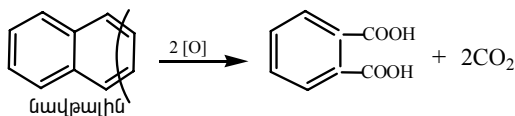


պ-Ֆենիլենդիկարբոնաթթու
տերեֆտալաթթու

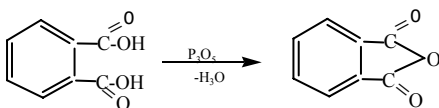
Նշված թթուներից կարևոր են *o*- և *պ*-իզոմերները։
Ստացվում են համապատասխան քսիլոլների օքսիդացումից.



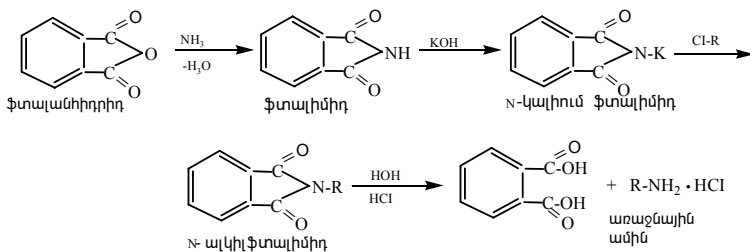
Ֆտալաթթուն ստանում են նաև նավթալինի օքսիդացումից.



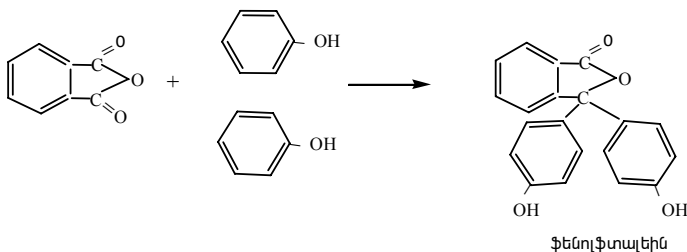
Հատկությունները: Բյուրեղային, ջրում անլուծելի նյութեր են, օ-ֆտալաթթուն է միայն առաջացնում անհիդրիդ.

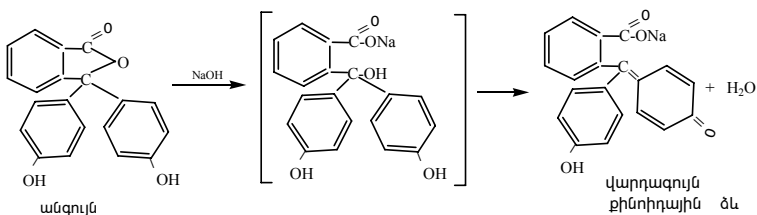


Ֆտալանհիդրիդը մեծ կիրառություն ունի օրգանական սինթեզում և արդյունաբերության մեջ, օրինակ, նրանից ստանում են կալիումի ֆտալիմիդ, որը օգտագործում են առաջնային ամինների ստացման համար (Գաբրիելի ռեակցիա).

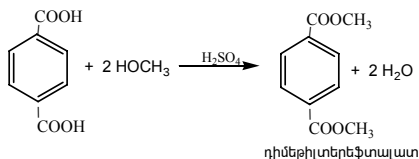


Ֆտալանհիդրիդով ստանում են ֆենոլֆտալեին ինդիկատորը.

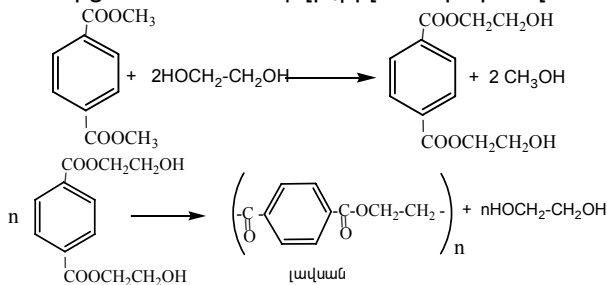




Տերեֆտալաթթվի ածանցյալներից դիմերիլային էսթերը օգտագործում են լավսան մանրաթելի ստացման համար.

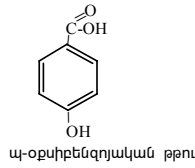
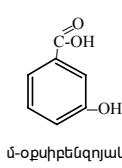
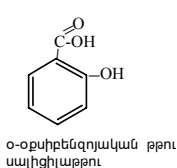


Դիմերիլտերեֆտալատը վերաէսթերացման ռեակցիայի մեջ է մղվում էթիլենգլիկոլի հետ, առաջացնելով դիէթիլտերեֆտալատ, որի պոլիկոնդենսումից ստանում են պոլիէթիլենտերեֆտալատ.

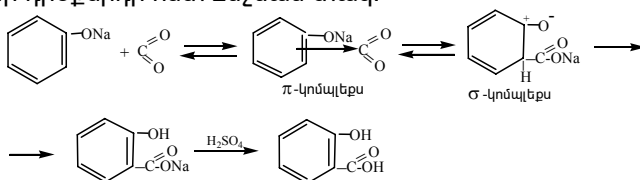


§ 9.15. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՕՔՍԻԹԹՈՒՆԵՐ

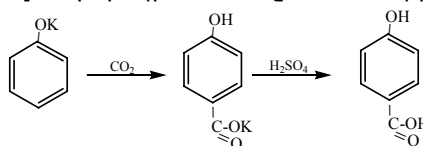
Արոմատիկ օքսիթթուները, սահմանային օքսիթթուների պես, միմյանցից տարբերվում են ըստ հիմնայնության և ատոմայնության: Մոնո-օքսիկարբոնաթթուները հանդես են գալիս օ-, մ- և պ-իզոմերներով.



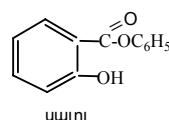
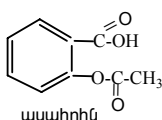
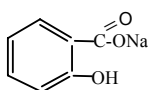
Ստացումը: Ամենահետաքրքիր եղանակը՝ Կոլբե-Շմիդտի ռեակցիան է, որի դեպքում նատրիումի ֆենոլատը ռեակցիայի մեջ են դնում ածխածնի դիօքսիդի հետ ճնշման տակ.



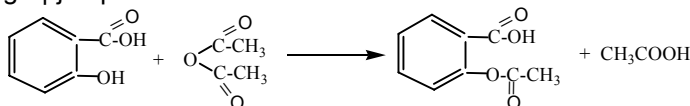
Կալիումի ֆենոլատի դեպքում առաջանում է պ-իզոմերը.



Սալիցիլաթթուն և իր էսթերները տարածված են բնության մեջ: Այն կիրառվում է բժշկության և անհիլինային ներկերի արտադրության մեջ: Բժշկության մեջ օգտագործվում է սալիցիլաթթվի նատրիումական աղը, ացետիլսալիցիլաթթուն (ասպիրին)՝ որպես ջերմություն իջեցնող միջոց, ֆենիլային էսթերը որպես որովայնի ախտահանիչ.



Ասպիրին ստանում են սալիցիլաթթվի և քացախանիկոթիդի փոխազդեցությամբ.



§ 9.16. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆԸ

Արենների դեպքում շրջապատն ապականողը կոքսաքիմիական արտադրությունն է: Այն գործում է շատ վաղ ժամանկներից և իր կարելիությունը պահպանել է առ այսօր, քանի որ մետալուրգիայի կարելիոր բաղադրամասն է, առանց որի անհնար է թուջի արտադրությունը:

Ածխի արդյունահանման և այն մինչև կոքսի վերածման գործընթացի արդյունքում հողն աղտոտվում է ածխի և կոքսի մնացորդներով: Կոքսացման, կոքսային զանգվածի մարման ժամանակ մթնոլորտը աղտոտվում է կոքսային գազով, որը պարունակում է CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 , HCN , H_2S , SO_2 , չհագեցած ածխաջրածիններ, քարածխային խեժի գոլորշիացման արգասիքներ՝ արեններ, ֆենոլ, կրեզոլներ, պիրիդին, նավթալին և այլ բազմակորիզ արեններ: Նշված միացությունները թունավորում են կոքսաքիմիական արտադրությունը շրջապատող զգալի տերիտորիայի բուսական և կենդանական աշխարհը: Քարածխային խեժի բաղադրամասերը աղտոտում են ջրամբարները և ստորգետնյա ջրերը:

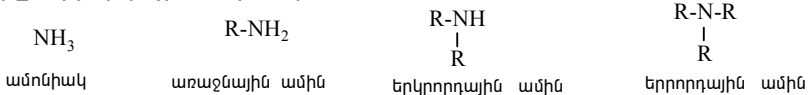
Ալկիլբենզոլների մեծատոննաժ արտադրությունները և դրանց կիրառությունը ԲՄՄ-ի, ֆենոլի, ացետոնի (կունոլային եղանակ), կարբոնաթթուների և դրանց ածանցյալների ստացման մեջ, նույնպես շրջապատի աղտոտման պրոբլեմներ են ստեղծում և պահանջում են քիչ թափոններով կամ անթափոն տեխնոլոգիաների մշակում, հոսքաջրերի վնասագերծում և մաքրում:

ԳԼՈՒԽ X

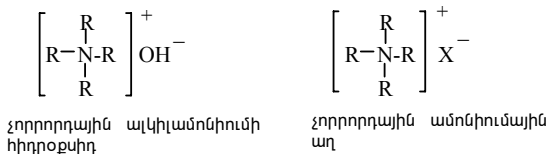
ԱՋՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

ԱՄԻՆՆԵՐ

Ամինները դիտվում են ամոնիակի ածանցյալներ, որի մոլեկուլի ջրածնի ատոմները տեղակալված են ածխաջրածնային ռադիկալներով: Ամոնիակի մեկ տեղակալված ածանցյալները կոչվում են առաջնային, երկտեղակալվածները՝ երկրորդային, իսկ եռտեղակալվածները՝ երրորդային ամիններ:



Այսպիսով առաջնային ամինները պարունակում են $-\text{NH}_2$ ամինախումբ, երկրորդայինները՝ $>\text{NH}-$ իմինախումբ, երրորդայինները՝ ազոտի երրորդային ատոմ: Հայտնի են նաև ազոտի չորրորդային ատոմով միացություններ, որոնք դիտվում են ամոնիումի հիդրօքսիդի կամ դրա աղերի ածանցյալներ:



Ըստ ռադիկալի բնույթի տարբերում են ալիֆատիկ (հագեցած և չհագեցած), ացիկլիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ ամիններ:

§ 10.1. Ալիֆատիկ շարքի ամիններ

Ալիֆատիկ շարքի ամիններում ամոնիակի ջրածնի ատոմները տեղակալված են ալիֆատիկ ռադիկալներով:

Անվանակարգը և իզոմերիան: Ամինների անունները ածանցվում են դրանց մոլեկուլի մեջ մտնող ռադիկալների անվանը ավելացնելով ամին վերջավորությունը (ռացիոնալ անվանակարգ)։

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ մեթիլամին

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ դիմեթիլամին

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ տրիմեթիլամին

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ առաջնային պրոպիլամին

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2$ երկրորդային բուտիլամին
|
 CH_3

$(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2$ երրորդային բուտիլամին

Միջազգային անվանակարգով կարդացվում են ամինաականներ.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

1-ամինապրոպան

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2$
|
 CH_3

2-ամինաբուտան

Ամինների իզոմերիան պայմանավորված է ռադիկալների իզոմերիայով.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

առաջնային պրոպիլամին

$\text{CH}_3\text{-CH-NH}_2$
|
 CH_3

երկրորդային պրոպիլամին

ինչպես նաև մետամերիայով, դիմեթիլամինը էթիլամինի մետամերն է.

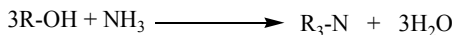
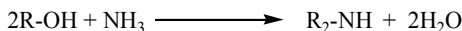
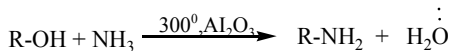
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

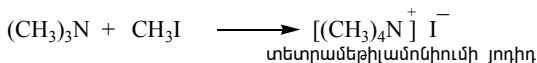
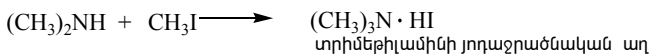
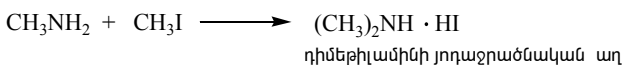
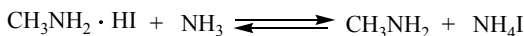
Ստացման եղանակները

1. Բնության մեջ ամիններն առաջանում են սպիտակուցներից առաջացող ամինաթթուների քայքայումից: Այդպիսի պրոցեսներ են տեղի ունենում նաև մարդու և կենդանիների դրոշմում: Բույսերի մեջ ևս հայտնաբերված են ամինների ոչ մեծ քանակություններ:

2. Սպիրտների գոլորշիները ամոնիակի հետ 300° -ում բաց են թողնում Al_2O_3 -ի վրայով, ստանում են առաջնային, երկրորդային և երրորդային ամինների խառնուրդ, առաջնայինների առավելությամբ.



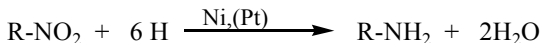
3. Ամոնիակի ալկիլումը կարելի է կատարել սպիրտների փոխարեն վերցնելով ալկիլհալոգենիդներ (Հոֆմանի ռեակցիա): Այս դեպքում ևս ամոնիակի ջրածնի ատոմները աստիճանաբար տեղակալվում են ածխաջրածնային ռադիկալներով.



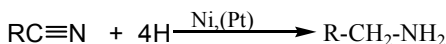
Ալկիլհալոգենիդների վրա ամոնիակ ներգործելով (նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիա) ստանում են տարբեր ամինների խառնուրդ, քանի որ ռեակցիայի ընթացքում աղերի և ամոնիակի ավելցուկի փոխազդեցությունից առաջացած ազատ ամինները ռեակցիայի մեջ են մտնում ալկիլհալոգենիդի նոր բաժինների հետ: Ստացված խառնուրդը մշակում են հիմքով, առաջացած ազատ ամինները թորելով բաժանում են, իսկ տետրամեթիլամոնիումի յոդիդից գոյացած հիդրօքսիդը մնում է թորման անոթում:

Հայտնի են նաև առաջնային, երկրորդային և երրորդային ամինների ստացման առանձին եղանակներ, այսպես, առաջնային ամիններ կարելի է ստանալ.

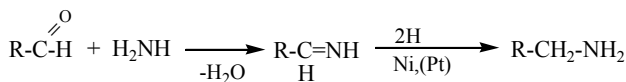
1. Նիտրոմիացությունների վերականգնումից.



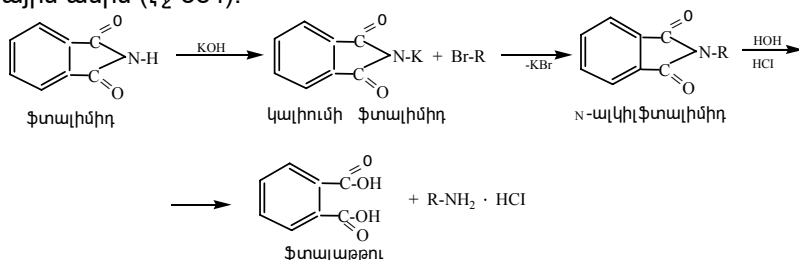
2. Նիտրիլների վերականգնումից.



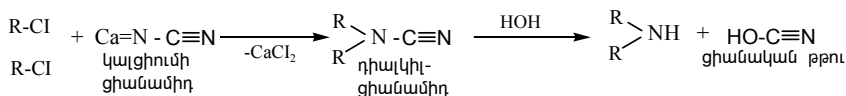
3. Ալդեհիդների կամ կետոնների կատալիտիկ ամինացումից.



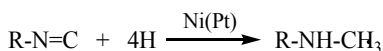
4.Կալիումի ֆտալիմիդից զաբրիելի ռեակցիայով: Կալիումի ֆտալիմիդը ալկիլհալոգենիդի հետ փոխազդելիս վեր է ածվում N-ալկիլֆտալիմիդի, վերջինիս թթվային հիդրոլիզից ստանում են առաջնային ամին (էջ 384).



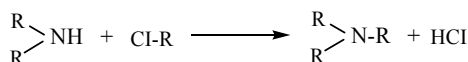
Երկրորդային ամինների ստացման համար կալցիումի ցիանամիդը ալկիլում են, ապա ստացված դիալկիլցիանամիդը հիդրոլիզում.



Երկրորդային ամիններ ստանում են նաև իզոցիանիդների վերականգնումից.



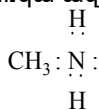
Երրորդային ամիններ ստանում են պատրաստի երկրորդային ամինների ալկիլումից.



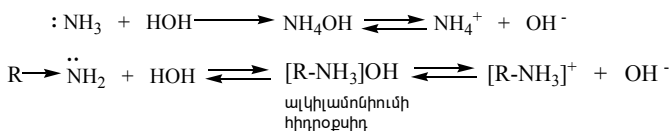
Սա Հոֆմանի ռեակցիայի փուլերից մեկն է, որի հետ զուգահեռ առաջանում է տետրաալկիլամոնիումի քլորիդ, որից ամինը անջատում են խառնուրդը հիմքով մշակելուց հետո:

Ամինների հատկությունները: Պարզագույն ամինները՝ մեթիլ-, դիմեթիլ- և տրիմեթիլամինները ջրում լավ լուծվող ամոնիակի հոտով զազեր են: Ավելի մեծ մոլ զանգվածով ամինները անդուր ձկան հոտով հեղուկներ են: Բարձրակարգ ամինները ջրում չլուծվող, առանց հոտի պինդ նյութեր են:

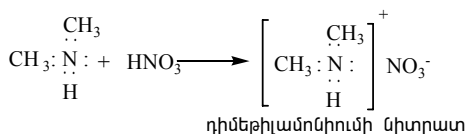
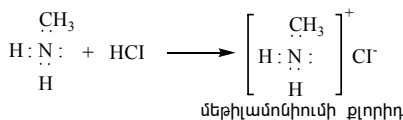
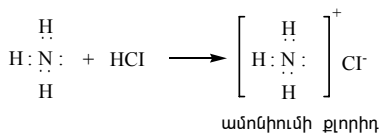
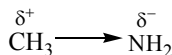
Ամինների քիմիական հատկությունները պայմանավորված են ամինային խմբի ազոտի մոտ առկա ազատ էլեկտրոնային զույգով.



Ամինները ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգի հաշվին կարող են միացնել պրոտոն ցուցաբերելով հիմնային հատկություններ և ամոնիակի պես կարող են առաջացնել հիդրօքսիդներ և աղեր: Այս ռեակցիաներում ամինները, մոր կապի առաջացման համար, տրամադրելով էլեկտրոններ հանդես են գալիս որպես նուկլեոֆիլ ռեագենտներ.

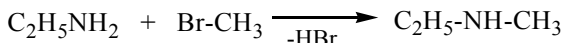


Ամինները ավելի ուժեղ հիմքեր են, քան ամոնիակը, ալկիլային ռադիկալի էլեկտրոդրական ինդուկցիոն էֆեկտը մեծացնում է էլեկտրոնային ամպի խտությունը և պրոտոն միացնելու հատկությունը ազոտի ատոմի մոտ .

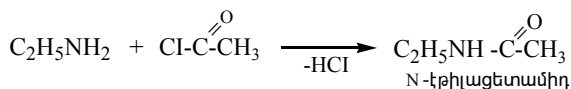


Ամինների աղերը կարելի է դիտել որպես կոմպլեքս միացություններ, որոնց մեջ ազոտի կոորդինացիոն թիվը հավասար է չորսի:

Ամինները տալիս են ալկիլման և ացիլման ռեակցիաներ: Ալկիլման ռեակցիաները ընթանում են ալկիլհալոգենիդների հետ (Հոֆմանի ռեակցիա).



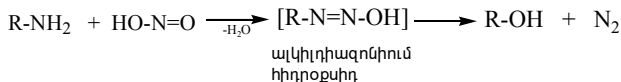
Կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների կամ անհիդրիդների հետ ամինները առաջացնում են N-ացիլամիդներ.



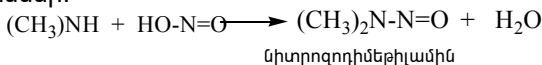
Այս ռեակցիան երրորդային ամինների հետ չի ընթանում:

Առաջնային, երկրորդային և երրորդային ամինները ազոտային թթվի հետ փոխազդելիս առաջացնում են տարբեր վերջանյութեր, որոնց միջոցով հնարավոր է դառնում դրանք տարբերել իրարից:

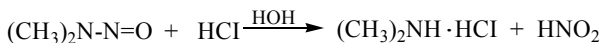
Առաջնային ամինները, մեթիլամինից բացի, ազոտային թթվի հետ առաջացնում են անկայուն ալկիլդիազոնիումի հիդրօքսիդներ, որոնք կորցնելով ազոտը վեր են ածվում համապատասխան սպիրտների.



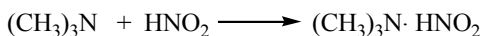
Երկրորդային ամինները ազոտային թթվի հետ առաջացնում են նիտրոզոամիններ.



Նիտրոզոամինները խիտ աղաթթվի հետ փոխազդելիս դարձյալ վեր են ածվում ելանյութային ամիններին.



Երրորդային ամինները ազոտային թթվի ազդեցությունից չեն փոխվում, առաջացնում են աղեր՝ նիտրիտներ.



Ամինները կիրառվում են օրգանական սինթեզում որպես ամինման միջոցներ և օրգանական հիմքեր:

Որոշ ամիններ օգտագործվում են որպես ընտրողաբար ազդող լուծիչներ՝ ծծմբաթթվական լուծույթներից ուրանը կորզելու համար:

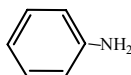
Ձկան հոտով ամիններից պատրաստում են խայծ դաշտային կրծողներին որսալու համար:

§ 10.2. Արոմատիկ ամիններ

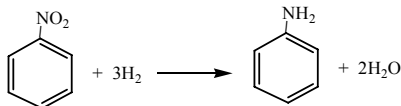
Արոմատիկ ամինները այն միացություններն են, որոնց մոլեկուլներում ամինախումբը անմիջապես միացած է արոմատիկ օղակի հետ:

Սովորաբար արոմատիկ ամինները կարդում են պատահական անուններով, օրինակ, $C_6H_5NH_2$ -անիլին (պորտուգալերեն *anil*՝ ինդիգո), որից առաջին անգամ այն ստացել են, $C_6H_5NHCH_3$ (N-մեթիլանիլին), $CH_3C_6H_4NH_2$ -տոլուիդիններ (օ-,մ- և պ-ամինատոլուոլներ):

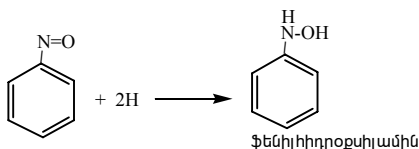
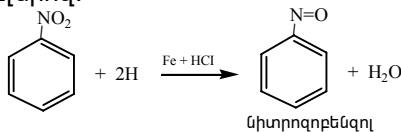
Ստացումը: Պարզագույն արոմատիկ ամինը անիլինն է (ֆենիլամին կամ ամինաբենզոլ):

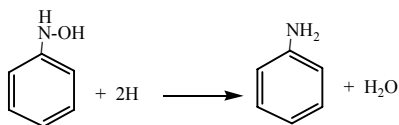


Առաջնային ամինների մեծամասնության ստացման հիմնական եղանակը Ջինինի կողմից հայտնաբերված ռեակցիան է, ով առաջին անգամ սինթետիկ ճանապարհով անիլին ստացավ նիտրոբենզոլը վերականգնելով ամոնիումի սուլֆիդի լուծույթով.



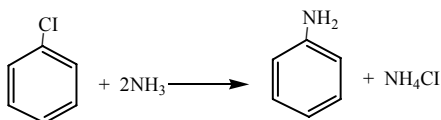
Ներկայումս նիտրոմիացությունների վերականգնումը կատարում են մետաղներով (Fe, Zn, Sn) թթվային միջավայրում: Ռեակցիան ընթանում է հետևյալ փուլերով.





Հոֆմանը ապացուցեց, որ ինդիգոյից, քարածխային խեժից և նիտրոբենզոլից ստացված անիլինը միևնույն նյութն է:

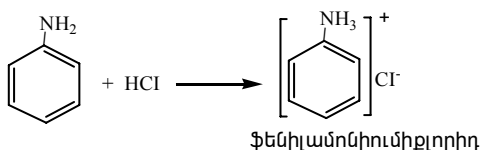
Անիլին կարելի է ստանալ արոմատիկ հալոգենածանցյալներից և ամոնիակից.



Սա նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիա է և ընթանում է չափազանց խիստ պայմաններում՝ բարձր ճնշում և ջերմաստիճան, պղնձի և դրա միացությունների կատալիտիկ մասնակցությամբ:

Հատկությունները: Անիլինը հեղուկ է, վատ է լուծվում ջրում, օժտված է հիմնային հատկությամբ.

1. թթուների հետ առաջացնում է աղեր.



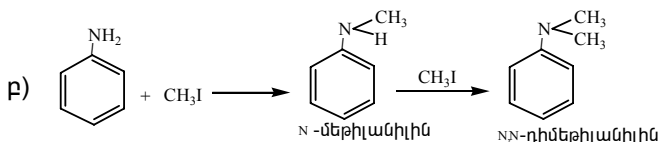
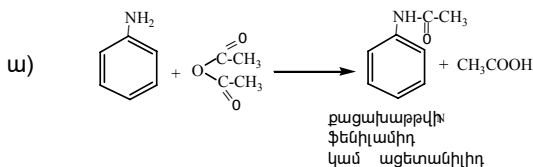
Արոմատիկ ամինների հիմնային հատկությունները ավելի թույլ են արտահայտված քան ալիֆատիկ ամիններինը.



Պատճառը ազոտի մոտ տեղակայված ազատ էլեկտրոնային զույգի զուգորդումն է բենզոլային օղակի էլեկտրոնային համակարգի հետ.



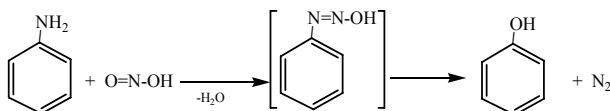
2.Անիլինը ալիֆատիկ ամինների պես կարող է մասնակցել աղիման և ալկիման ռեակցիաների.



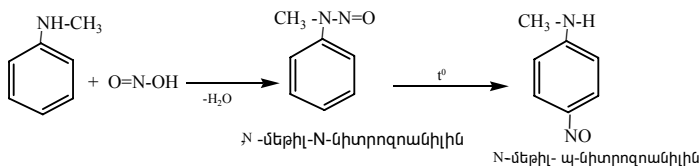
Ալկիման ընթացքում առաջանում է երկրորդային և երրորդային ամինների խառնուրդ:

3.Արոմատիկ ամինները տարբեր ձևով են ռեակցվում ազոտային թթվի հետ:

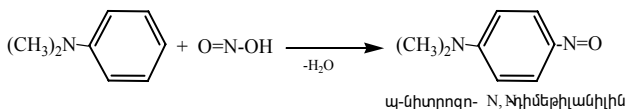
Առաջնային ամինները առաջացնում են ֆենոլներ.



Երկրորդային ամինները նույն պայմաններում ազոտային թթվի հետ գոյացնում են նիտրոզոմիներ, որոնք տաքացնելիս իզոմերվում են.

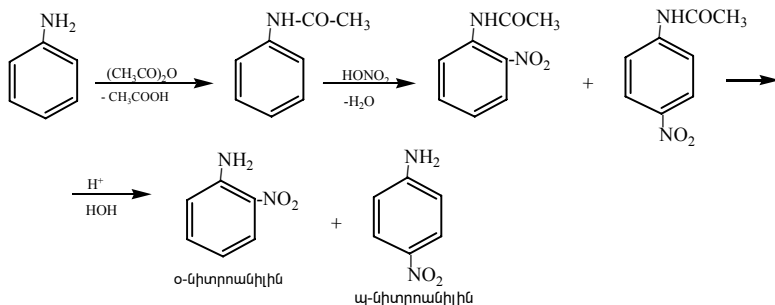


Երրորդային ամինների փոխազդեցությունը ազոտային թթվի հետ հանգեցնում է պ-նիտրոզոմիացությունների գոյացմանը.

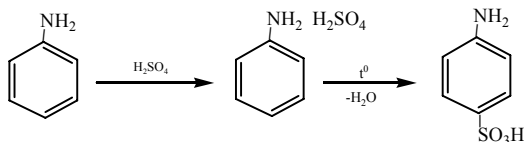


4. Արոմատիկ ամինները ի տարբերություն ալիֆատիկ շարքի ամինների հեշտությամբ օքսիդանում են: Անիլինը օքսիդանում է օդի հետ շփվելիս առաջացնելով դեղնագորշ գունավորում: Քրոմական խառնուրդը անիլինին վեր է ածում «սև անիլինի»՝ սև գույնի ներկի: Անիլինը քլորակրով օքսիդացնելիս առաջանում է մանուշակագույն գունավորում (անիլինի հայտնաբերման որակական ռեակցիա):

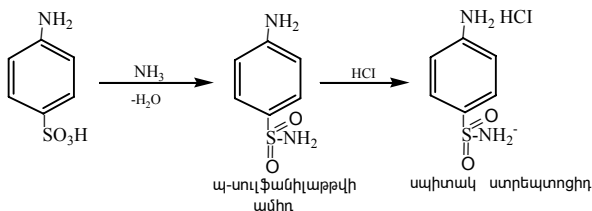
5. Ազոտական թթուն նույնպես օքսիդացնում է անիլինին, դրա համար նիտրելուց առաջ նախապես ամինախումբը պաշտպանում են ացիլացումով.



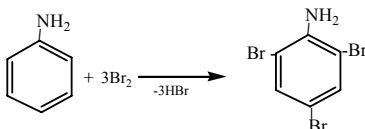
6. Անիլինի վրա ծծմբական թթու ներգործելիս առաջանում է անիլինի ծծմբաթթվական աղ, որը տաքացնելիս վերախմբավորվելով վեր է ածվում պ-սուլֆանիլաթթվի.



Սուլֆանիլաթթուն և նման կառուցվածքի միացությունները կարևոր ելանյութեր են սուլֆամիդային դեղամիջոցների արտադրության համար: Դրանցից մեկը, սպիտակ ստրեպտոցին է, որն օգտագործվում է ստրեպտոկոկային վարակի դեպքում, ինչպես նաև թարախային վերքերն ու այրվածքները բուժելու համար.



7.Անիլինը սենյակային ջերմաստիճանում գունաթափում է բրոմաջուրը առաջացնելով 2,4,6-տրիբրոմանիլին.

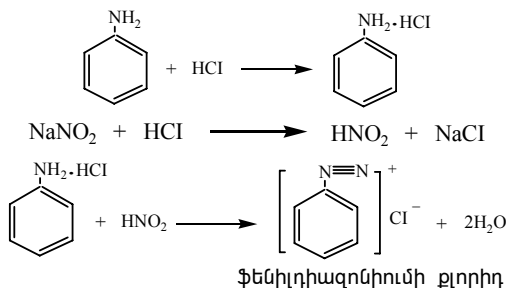


§ 10.3. Դիազո- և ազոմիացություններ

Արոմատիկ դիազոմիացությունները $Ar-N_2X$ ընդհանուր բանաձևով միացություններն են, որոնց մոլեկուլներում առկա է $(-N=N-)$ դիազոխումբը: Վերջինս միաժամանակ կապված է արոմատիկ ռադիկալի՝ Ar և անօրգանական մնացորդների՝ $X(Cl^-, Br^-, NO_3^-, HSO_4^-, OH^-)$ հետ:

Արոմատիկ դիազոմիացությունների կարևոր ածանցյալները դիազոմիացությունների աղերն են, որոնց ներկայացուցիչը դիազոնիումի քլորիդն է՝ $[C_6H_5-N_2]^+Cl^-$: Այդպիսի աղերի կատիոնն ունի $[Ar-N \equiv N]^+Cl^-$ կառուցվածք:

Դիազոնիումի աղերը ստացվում են այսպես կոչված, դիազոտացման ռեակցիայով: Այդ նպատակի համար անիլինի կամ օղակում տեղակալիչներ ունեցող ածանցյալների աղերի վրա ազդում են ազոտային թթվով, որը ստանում են ռեակցիոն միջավայրում նատրիումի նիտրիտի և աղաթթվի փոխազդեցությամբ: Պրոցեսը տանում են սառեցման պայմաններում աղաթթվի ավելցուկի ներկայությամբ.



Դիագոնիումի աղերը չոր վիճակում պայթուցիկ են, դրա համար օգտագործվում են ջրային լուծույթների ձևով:

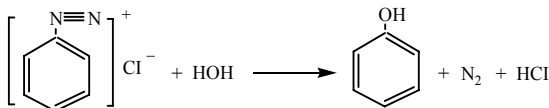
Դիագոնիումի աղերը շատ ռեակցիոնունակ են, տալիս են երկու տիպի ռեակցիաներ.

ա) ազոտի անջատումով

բ) առանց ազոտի անջատման

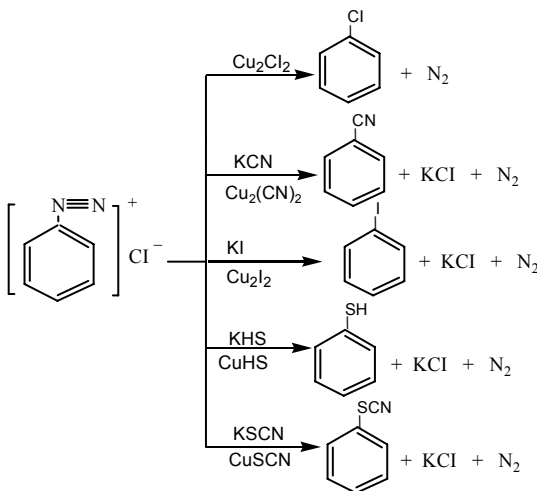
ա) Ռեակցիաներ ազոտի անջատումով

1. Դիագոնիումի աղերը դանդաղ հիդրոլիզվում են սառցաջրի մեջ, վերածվելով ֆենոլների, տաքացնելիս քայքայումն արագանում է.



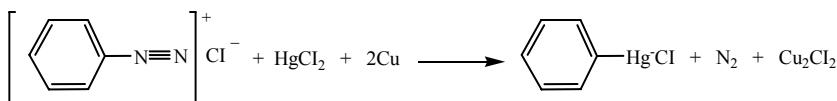
Դիագոնիումի աղերի քայքայումը կանխելու համար անհրաժեշտ է դրանք օգտագործել անմիջապես ստանալուց հետո:

2. *Ջանդեյերի ռեակցիա:* Այս ռեակցիան հնարավորություն է տալիս դիագոնիումը փոխարինել հալոգեններով, CN, SCN, NO₂ և այլ խմբերով միավալենտ պղնձի աղերի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ աղաթվային միջավայրում.



Բերված ռեակցիաները կարող են օգտագործվել տարբեր դասերի պատկանող արոմատիկ միացություններ ստանալու համար:

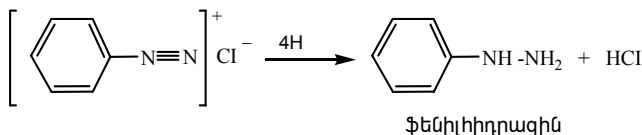
3. *Մետաղօրգանական միացությունների առաջացում* (Նեամեյանովի ռեակցիա): Դիագոնիումի աղերը մետաղների (Hg, Sb, Bi, Sn) հալոգենիդների հետ փոխազդելիս պղնձի փոշու ներկայությամբ առաջացնում են խառը մետաղօրգանական միացություններ.



բ) Ռեակցիաներ առանց ազոտի անջատման

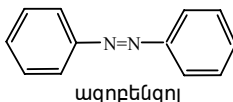
Այս ռեակցիաների թվին են պատկանում դիագոմիացությունների վերականգնումը և ազոգուզակցումը:

1. Դիագոնիումի աղերի վերականգնումից առաջանում են համապատասխան ֆենիլիդրագիններ.

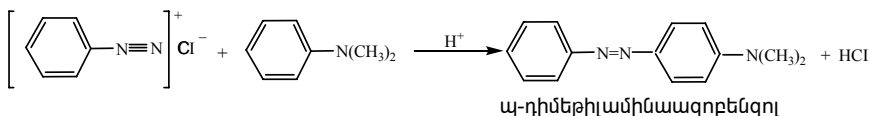


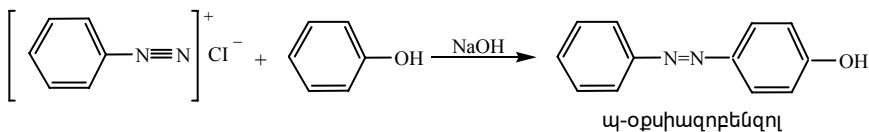
Այս ռեակցիայով արտադրության մեջ ստանում են ֆենիլիդրագին, որպես վերականգնիչ օգտագործում են անագի դիքլորիդի աղաթթվային լուծույթը:

2. *Ազոգուզակցման ռեակցիան* ունի կարևոր գործնական կիրառություն: Այն հնարավորություն է տալիս ստանալու ներկանյութերի մի մեծ խումբ, որոնք կոչվում են *ազոներկեր* և դիտվում են պարզագույն ազոմիացության՝ ազոբենզոլի ածանցյալներ.



Ազոներկերը ստացվում են ազոգուզակցման ռեակցիայով, որին մասնակցում են երկու բաղադրիչներ. առաջինը՝ դիագոնիումի աղ և երկրորդը՝ արիլամիններ (հիմնային ներկերի առաջացման ժամանակ) և ֆենոլներ (թթվային ներկերի առաջացման ժամանակ).

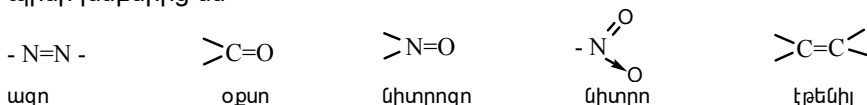




Զուգակցումը միշտ ընթանում է պ-դիրքում, իսկ եթե այն զբաղված է, ապա օ-դիրքում:

Ազոգուգակցումը պատկանում է էլեկտրոֆիլտեղակալման ռեակցիաների թվին:

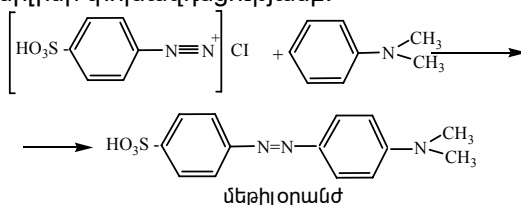
Ըստ ժամանակակից պատկերացումների օրգանական միացությունների գույնը պայմանավորված է դրանց մոլեկուլում յուրահատուկ խմբերի առկայությամբ, որոնք կոչվում են *քրոմոֆորներ* (հունարեն քրոմոս՝ գույն, ֆորոս՝ կրել բառերից): Քրոմոֆոր խմբերի յուրահատկությունն այն է, որ դրանք պարունակում են կրկնակի կապեր: Այդպիսի խմբերից են՝



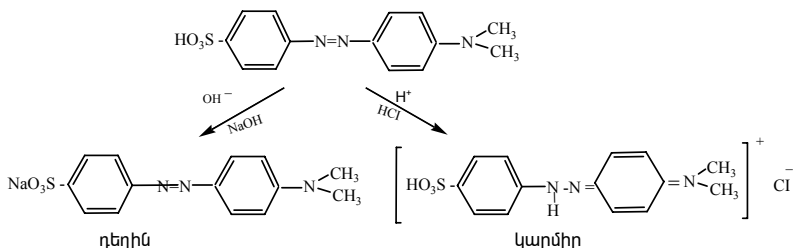
Ավելի բարդ քրոմոֆոր խմբերը պարունակում են զուգորդված կրկնակապերի համակարգ, օրինակ, քինոիդային.



Գունավոր նյութը ներկի վերածելու համար մոլեկուլի մեջ ներմուծում են հատուկ խմբեր՝ *աուքսոքրոմներ* (*հունարեն աուքսո՝ մեծացում*): Այդ խմբերը ոչ միայն մեծացնում են գույնի ինտենսիվությունը, այլև ներկանյութի խնամակցությունը ներկվող նյութին: Այդպիսի խմբերից են ամինա-, օքսո-, սուլֆո-, կարբօքսիլային և որոշ այլ խմբեր: Որոշ ազոներկեր փոխում են իրենց գույնը կախված միջավայրի P^{H} -ից: Այդպիսի ազոներկերը կիրառվում են որպես ինդիկատորներ, դրանցից է հելիանտինը կամ մեթիլօրանժը, որը ստացվում է դիազոբենզոլսուլֆոթթվի և դիմեթիլանիլինի փոխազդեցությամբ.



Հիմնային և չեզոք միջավայրերում հեղիանտինը ունի դեղին գույն, թթվային միջավայրում այն ձեռք է բերում կարմիր գունավորում: Գույնի փոփոխությունը պայմանավորված է քրոմոֆորի փոփոխությամբ: Չեզոք և հիմնային միջավայրում քրոմոֆորը ազոխումբն է՝ $-N=N-$, թթվային միջավայրում առաջանում է նոր քրոմոֆոր՝ քինոիդային կորիզ:



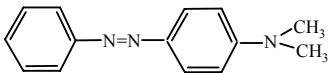
§ 10.4. ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏԱԿԱՆԸ

Ամինների ստացման և կիրառության հետ կապված արտադրությունները փոքրատոնաժ, բայց յուրահատուկ են, բազմափուլ, նուրբ, բարդ և պահանջում են աշխատող անձնակազմի բարձր որակավորում: Հաճախ անհրաժեշտություն է առաջանում ստանալ թունավոր ելանյութեր, օրինակ, ֆոսգեն, ցիանատներ, ծծմբածխածին և այլն: Նման արտադրությունների մյուս յուրահատկությունը թունավոր խառնուրդներով, էկոլոգիապես վտանգավոր հոսքաջրերն են և մթնոլորտային արտանետումները:

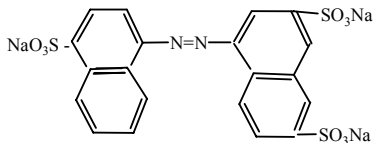
Նոր, ավելի անվտանգ տեխնոլոգիաների ներդրումը, օրինակ, ավանդական վերականգնիչներից (ամոնիումի, նատրիումի սուլֆիդներ, նատրիումի հիդրոսուլֆիդ, դի-, պոլիսուլֆիդներ, մետաղներ՝ Fe, Sn, Zn) թթվային միջավայրում հրաժարվելը և կատալիտիկ հիդրման անցնելը, կտրուկ կրճատում է թունավոր արտանետումները և հոսքաջրերը:

Հնարավորին չափ պետք է հրաժարվել առողջության համար վնասակար և թունավոր նյութերի արտադրությունից:

Անհրաժեշտ է հիշել, որ շատ նիտրո- և նիտրոզոմիացություններ, արոմատիկ ամիններ, համարյա բոլոր ազոներկերն օժտված են կանցքերոգեն հատկությամբ, օրինակ, արգելված է մթերքի մեջ օգտագործել **պ-դիմեթիլամինաազոբենզոլը**, որով մինչև 70-ական թվականները գունավորում էին կարագը, կամ **ամարանտը**, որի միջոցով ներկում էին սննդամթերքը, կոսմետիկ և դեղամիջոցները:



պ-դիմեթիլամինաազոբենզոլ
(կարագային դեղին)



ամարանտ (կարմիր)

Անհրաժեշտ է արգելել ազոներկերի կիրառությունը սննդամթերքի, կոսմետիկ և դեղամիջոցների մեջ, խստացնել դրանց պարունակությամբ պատրաստուկների սերտիֆիկացումը:

Քանի դեռ անիլինային ներկերի արտադրությունը ամենատարածվածն է, պետք է հսկել այդ ներկերի օգտագործման ոլորտները:

§ 10.5. ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ամինաթթուները այն միացություններն են, որոնք իրենց մոլեկուլում միաժամանակ պարունակում են ամինա՝ NH_2 և կարբօքսիլային՝ COOH խմբեր:

Կախված ֆունկցիոնալ խմբերի քանակից տարբերում են մոնոամինակարբոնաթթուներ, մոնոամինադիկարբոնաթթուներ, դիամինամոնոկարբոնաթթուներ և այլն: Հանդիպում են նաև հիդրօքսիլ՝ OH և մերկապտո՝ SH խմբեր պարունակող ամինաթթուներ:

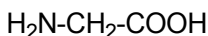
Ամինաթթուները բացառիկ կարևոր դեր են կատարում կենդանական և բուսական օրգանիզմների կյանքում, հանդիսանում են այն աղյուսները, որոնցից կառուցված են կարևորագույն բնական պոլիմերների՝ սպիտակուցների մոլեկուլները: Այս առումով ամինաթթուները լինում են բնական(հայտնաբերված են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում) և սինթետիկ (բնության մեջ չկան, ստացվում են քիմիական ռեակցիաներով):

Բնական ամինաթթուները իրենց հերթին բաժանվում են **պրոտեինոգեն** (սպիտակուցների կազմության մեջ մտնող) և **ոչ պրոտեինոգեն** (սպիտակուցներ չառաջացնող) խմբերի: Բնական ամինաթթուների մեջ առանձնացնում են **անփոխարինելի** ամինաթթուները, որոնք չեն կարող սինթեզվել մարդու և կենդանիների օրգանիզմներում: Ներկայումս բնական նյութերի մեջ հայտնաբերված են 150-ից ավելի ամինաթթուներ, որոնցից 26-ը մտնում են սպիտակուցների բաղադրության մեջ, իսկ դրանցից էլ 9-ը անփոխարինելի են:

Մոնոամինակարբոնաթթուներ

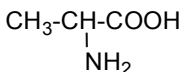
Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը

Միահիմն մոնոամինակարբոնաթթուների հոմոլոգիական շարքը պետք էր սկսել ամինամրջնաթթվից՝ $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$, որը միաժամանակ ածխաթթվի ոչ լրիվ թթու ամիդն է և ուսումնասիրվել է ածխաթթվի ածանցյալների մեջ: Քացախաթթվից ածանցվում է մեկ ամինաթթու.

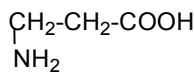


ամինաքացախաթթու, գլիցին, գլիկոլ

պրոպիոնաթթվից՝ երկուսը.

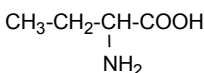


2-ամինապրոպանաթթու
 α -ամինապրոպիոնաթթու, α -ալանին

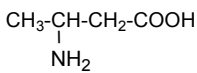


3-ամինապրոպանաթթու
 β -ամինապրոպիոնաթթու, β -ալանին

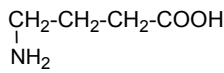
ն-կարագաթթվից՝ երեքը, իզոկարագաթթվից՝ երկու իզոմեր.



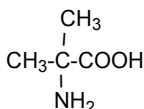
2-ամինաբուտանաթթու
 α -ամինակարագաթթու



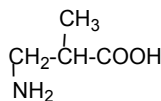
3-ամինաբուտանաթթու
 β -ամինակարագաթթու



4-ամինաբուտանաթթու
 γ -ամինակարագաթթու

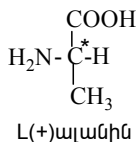
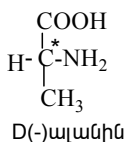


2-մեթիլ-2-ամինապրոպանաթթու
 α -ամինաիզոկարագաթթու



2-մեթիլ-3-ամինապրոպանաթթու
 β -ամինաիզոկարագաթթու

Ամինաթթուները հաճախ կարդում են պատահական անուններով, օրինակ, ամինաքացախաթթուն կոչվում է գլիկոլ կամ գլիցին, ամինապրոպիոնաթթուն՝ ալանին և այլն: Միջազգային անվանակարգով կարդալու համար համապատասխան ալիֆատիկ թթվի անունից առաջ դրվում է ամինա նախածանցը և թվի օգնությամբ ցույց է տրվում ամինախմբի տեղը, ռացիոնալ անվանակարգի դեպքում թվի փոխարեն ամինախմբի տեղը ցույց է տրվում հունական այբուբենի տառերով: Բոլոր α -ամինաթթուները բացի գլիցինից պարունակում են ասիմետրիկ ածխածնի ատոմներ, հետևապես ունեն օպտիկական իզոմերներ (անտիպոդներ): Տարբերում են ամինաթթուների D- և L-շարքեր.

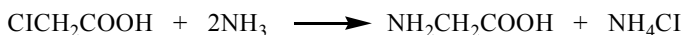


Պետք է նշել, որ սպիտակուցների կազմության մեջ մտնող ամինաթթուները պատկանում են L-շարքին:

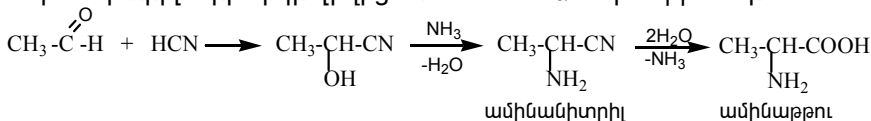
§ 10.6. Ստացման եղանակները

1.Սպիտակուցային նյութերի հիդրոլիզ: Արդյունքում առաջանում է ամինաթթուների հատկապես α -ամինաթթուների բարդ խառնուրդ: Ներկայումս մշակված են այդ խառնուրդից ամինաթթուները առանձնացնելու եղանակներ:

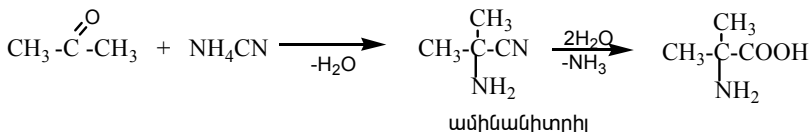
2.Հալոգենաթթուների և ամոնիակի փոխազդեցություն.



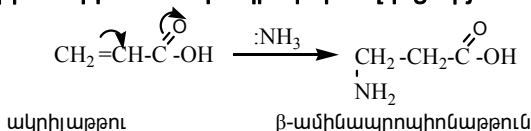
3.Ցիանհիդրինային եղանակ: Այս դեպքում ալդեհիդների և կետոնների ցիանհիդրինների վրա ազդում են ամոնիակ, և առաջացած ամինանիտրիլների հիդրոլիզից ստանում են α -ամինաթթուներ.



Ձեռնասկին առաջարկել է կապտաթթվի և ամոնիակի փոխարեն կարբոնիլային միացությունների վրա ազդել ամոնիումի ցիանիդով: Այս դեպքում անմիջապես գոյանում է ամինանիտրիլ և ապա ամինաթթու.

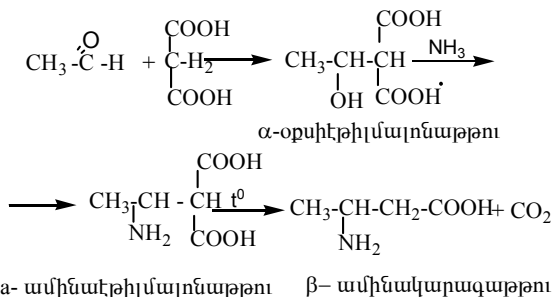


4.Ալկենաթթուների և ամոնիակի փոխազդեցություն.



Միացումը կատարվում է հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի:

5.Ալդեհիդների կոնդենսում մալոնաթթվի հետ (Ռոդիոնովի եղանակ): Այս դեպքում գոյանում են β-ամինաթթուներ.



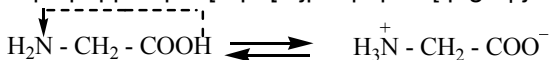
6.Մանրէակենսաբանական եղանակ: Կերային հավելումներ:

Հաշվի առնելով, որ վերջին տարիներին որպես կերային հավելումներ գյուղատնտեսական կենդանիների և թռչունների համար օգտագործվում են մի շարք անփոխարինելի ամինաթթուներ, մշակված են դրանց ստացման ոչ միայն քիմիական այլև կենսատեխնոլոգիական եղանակներ: Արդեն յուրացված են լիզինի, գլութամինաթթվի, ասպարագինաթթվի, ալանինի, տրիպտոֆանի և այլ թթուների ստացման եղանակները, որոնց արտադրության համար, միկրոօրգանիզմները որպես սնունդ օգտագործում են օսլան, շաքարաձակնդեղային արտադրության մնացորդները, կերատինային հումքի(կոտոշ, սմբակ, փետուր) հիդրոլիզատը: Միկրոօրգանիզմների արտադրողականությունը մեծացնելու համար ավելացվում են նաև ամոնիումի աղեր, ֆոսֆորական թթու և միկրոտարրեր:

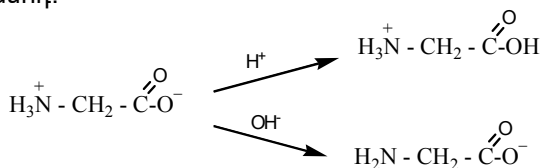
§10.7. Ֆիզիկական հատկությունները

Ամինաթթուները անգույն, բարձր հալման կետով բյուրեղային նյութեր են: Լավ լուծվում են ջրում և վատ օրգանական լուծիչների մեջ: Մեծ մասամբ D-շարքի ամինաթթուները քաղցրահամ են, իսկ L-շարքի ամինաթթուները անհամ են կամ ունեն դառը համ: Ամինաթթուների բարձր հալման կետերը, լավ լուծելիությունը ջրում և օրգանական նյութերին ոչ տիպիկ որոշ այլ հատկություններ պայմանավորված են դրանց կառուցվածքի յուրահատկությամբ: Մոնոամինակարբոնաթթուները հան-

դես են գալիս ներքին աղերի ձևով, որոնք առաջանում են կարբօքսիլային և ամինախմբերի ներմուկուլային փոխազդեցությամբ.



Այս աղերը կոչվում են երկբևեռ իոններ, որոնց լիցքերը փոխադարձաբար իրար չեզոքացնում են: Դրանում հեշտ է համոզվել ստուգելով ամինաթթուների վարքը էլեկտրական դաշտում: Որոշակի P^{H} -ի տակ, երբ կատիոնների և անիոնների կոնցենտրացիաները հավասար են ամինաթթուն չի տեղաշարժվում ոչ դեպի անոդ և ոչ էլ դեպի կատոդ: P^{H} -ի այդպիսի արժեքը կոչվում է **իզոէլեկտրիկ կետ**: Իզոէլեկտրիկ կետից ցածր P^{H} -ի դեպքում, այսինքն թթվային միջավայրում ամինաթթուն տեղաշարժվում է դեպի կատոդ, իսկ հիմնային միջավայրում դեպի՝ անոդ.

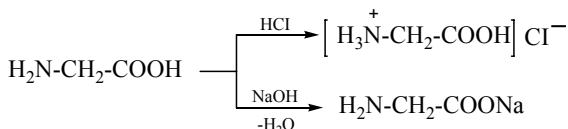


Այսպիսով ամինաթթուները տիպիկ ամֆոտեր էլեկտրոլիտներ են:

§10.8. Քիմիական հատկությունները

Ամինաթթուները տալիս են թթուներին և ամիններին հատուկ ռեակցիաներ: Բացի այդ ամինաթթուները օժտված են յուրահատուկ հատկություններով, որոնք բնորոշ են երկու տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող միացություններին:

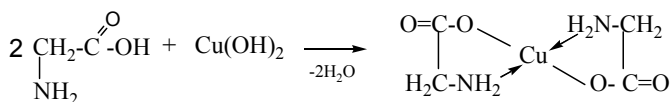
1.Աղազոյացում: Մասնակցում են և կարբօքսիլ- և ամինախմբերը.



Իրենց ամֆոտերության շնորհիվ ամինաթթուները կենդանի օրգանիզմում կատարում են բուֆերի դեր, այսինքն պահպանում են ջրածնի իոնների որոշակի կոնցենտրացիա: Ամինաթթուներից և ուժեղ հիմքերից ստացված բուֆերային լուծույթները լայնորեն կիրառվում են կեն-

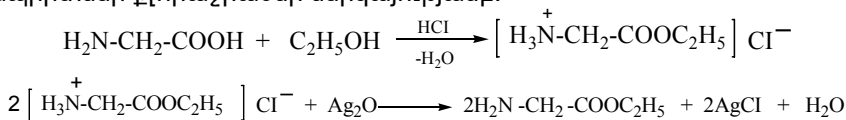
սաքիմիայում, իսկ ամինաթթուների և ուժեղ թթուների (HCl, H₂SO₄) փոխազդեցությունից գոյացած աղերը մեծ մասամբ ավելի լավ են լուծվում ջրում, քան ազատ թթուները: Դրանց աղերը օրգանական թթուների հետ (պիկրինաթթու և այլն) դժվարալուծ են ջրում և օգտագործվում են ամինաթթուները բնութագրելու ու խառնուրդներից անջատելու համար:

Համարյա բոլոր α-ամինաթթուները առաջացնում են կոմպլեքսներ երկվալենտ մետաղների իոնների հետ: Ամենակայունը երկվալենտ պղնձի առաջացրած կոմպլեքսներն են, որոնք առաջանում են α-ամինաթթուների և պղնձի հիդօքսիդի փոխազդեցությունից.

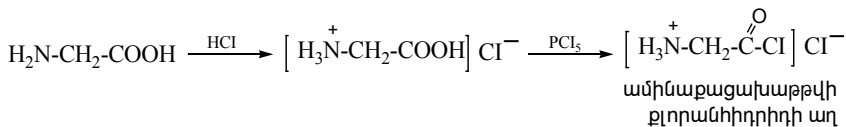


Այս կոմպլեքսները օժտված են պայծառ կապույտ գույնով և կոչվում են խելատներ:

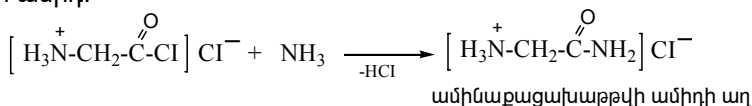
2. Էսթերների առաջացում: Ամինաթթուների էսթերները սովորաբար սկզբում առաջանում են աղերի ձևով, երբ թթուների վրա ազդում են սպիրտներ քլորաջրածնի ներկայությամբ.



3. Հալոգեն անհիդրիդների առաջացում: Ռեակցիան իրականացնում են թթվային միջավայրում ամինաթթվի և ֆոսֆորի պենտաքլորիդի փոխազդեցությամբ.



Ստացված քլորանհիդրիդի վրա ամոնիակ ազդելիս ստացվում է թթվի ամիդ.



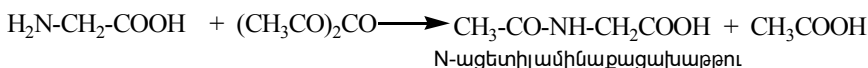
Ռեակցիաներ ամինախմբի հաշվին

1. Ազոտային թթվի հետ փոխազդելիս ամինաթթուներն առաջացնում են օքսիթթուներ: Այս ռեակցիայով ամինաթթուները նմանվում են առաջնային ամիններին.



2. Ամինաթթուների ացիլում.

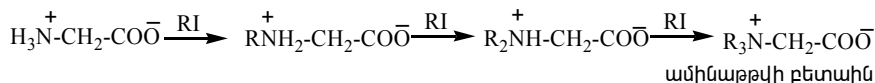
Ամինաթթուների ացիլումը կարելի է իրականացնել թթուների քլորանհիդրիդներով կամ անհիդրիդներով նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում.



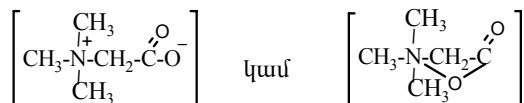
Ացիլածանցյալները լայնորեն օգտագործվում են սպիտակուցների մեջ ամինաթթուների հաջորդականությունը որոշելու և պեպտիդների սինթեզի ժամանակ:

3. Ամինաթթուների ալկիլում.

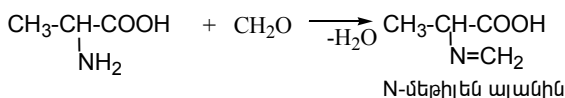
Ալկիլհալոգենիդներով ամինաթթուների ալկիլման ժամանակ առաջանում են մոնո-, դի- և տրիածանցյալներ: Վերջիններս իրենցից ներկայացնում են չորրորդային ամոնիումային հիմքեր, որոնց ներքին աղերը կոչվում են բետաիններ.



Ճակնդեղի հյուսիսի մեջ հայտնաբերված է ամինաքացախաթթվի բետաինը՝



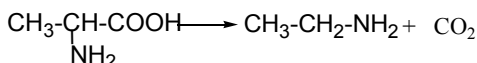
4. Մրջնալուծիչի հետ (լուծույթի $\text{P}^{\text{H}}=9$) առաջնային ամինախմբով ամինաթթուները առաջացնում են N-մեթիլենային ածանցյալներ, որոնք օժտված են թույլ հիմնային հատկությամբ՝ կարբօքսիլ խումբը կարող է տիտրվել (ամինախումբը չի խանգարում).



Այս ածանցյալներն օժտված են սովորական թթուների հատկություններով:

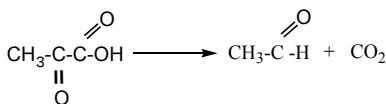
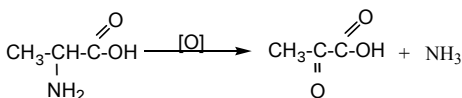
α -ամինաթթուների բնորոշ ռեակցիաները

1. Բուսական և կենդանական օրգանիզմներում տարածված է ամինաթթուների ֆերմենտատիվ դեկարբօքսիլումը, որի արդյունքում առաջանում է ամին.

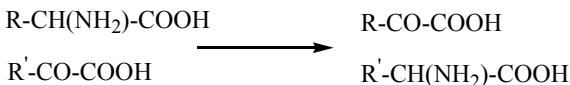


2. Հատուկ ֆերմենտների ազդեցության տակ ամինաթթուները կարող են միաժամանակ ենթարկվել դեամինման և դեկարբօքսիլման, կամ վերաամինման.

ա.



բ.

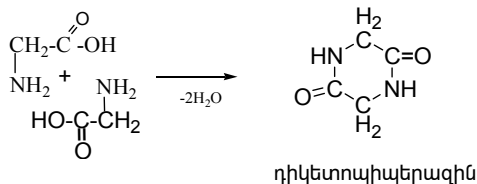


Այս փոխարկումները տեղի են ունենում կենդանական և բուսական օրգանիզմների մեջ:

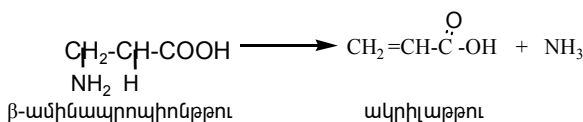
Ռեակցիաներ ամինա- և կարբօքսիլային խմբերի փոխադարձ ազդեցությամբ

Ամինաթթուների վերաբերմունքը տաքացման նկատմամբ

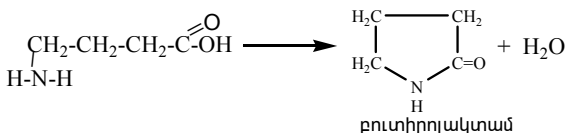
1. α -ամինաթթուները տաքացնելիս (օքսիթթուների պես) ենթարկվում են միջնոլեկուլային դեհիդրատացման առաջացնելով օղակավոր ամիդներ, որոնք կոչվում են դիկետոպիպերազիններ.



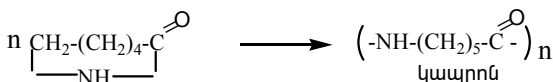
2. β -ամինաթթուները տաքացնելիս անջատվում է ամոնիակ և գոյանում են ալկենաթթուներ.



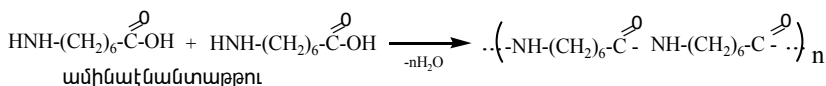
3. γ -, δ -ամինաթթուները տաքացնելիս ներմոլեկուլային դեհիդրատացման հետևանքով վեր են ածվում ներքին ամիդների, որոնք կոչվում են լակտամներ.



Կարևոր արտադրական նշանակություն ունի կապրոլակտամը, որի պոլիմերումից ստանում են կապրոն մանրաթելը.



Ամինաթթուները կարող են ենթարկվել պոլիկոնդենսման* առաջացնելով բարձրամոլեկուլային միացություններ, օրինակ.



Ստացված պոլիմերից պատրաստում են էնանտ մանրաթել: Այս պոլիմերների, ինչպես նաև բնական պոլիմերների մեջ մեթիլենային խմբերը միմյանց հետ կապված են $-\text{CO}-\text{NH}-$ պեպտիդային կապերով:

§10.9 Առանձին ներկայացուցիչները

Շատ կարևոր են այն ամինաթթուները, որոնք առաջանում են սպիտակուցների հիդրոլիզից: Դրանք ըստ էության α -ամինաթթուներն են:

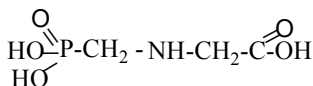
*Պոլիկոնդենսման են կոչվում այն պոլիմերման ռեակցիաները, երբ պոլիմերի հետ միաժամանակ գոյանում է որևէ կողմնակի ցածրամոլեկուլային նյութ (H_2O , NH_3):

Միաիմն մոնոամինաթթուներ

Ամինաքացախաթթու (գլիցին կամ գլիկոկոլ)՝ H_2N-CH_2COOH : Ջրում լավ լուծվող բյուրեղային նյութ է:

Ունի քաղցր համ, որից էլ ստացել է իր անունը (հունարեն գլիկոս՝ քաղցր և կոլլա՝ սոսինձ բառերից):

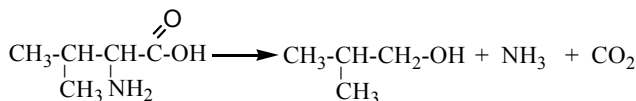
Առաջանում է սպիտակուցների, հատկապես, ժելատինի և մետաքսի ֆիբրոինի հիդրոլիզից: Սինթետիկ ճանապարհով ստանում են քլորքացախաթթվի և ամոնիակի փոխազդեցությամբ: Գլիկոկոլի բնական ածանցյալներից է բետահինը (էջ 408) և մեթիլգլիկոկոլը (սարկոզին) CH_3NHCH_2COOH , որը հայտնաբերված է մսի մկանային հյուսվածքի և գետնանուշի սպիտակուցների մեջ: Այս ամինաթթուն սինթեզվում է լյարդում խոլինից: Եւանյութ է հանդիսանում մի շարք սինթեզների համար: Գլիցինի ածանցյալներից որպես սիստեմային հերբիցիդ օգտագործվում է քիչ թունավոր գլիֆոսատը (ռաունդապ),



որը ոչնչացնում է լայնատերև մոլախոտերը պտղահատապտղային կուլտուրաների ցանքերում:

*L(+)*Ալանին՝ $CH_3-CH(NH_2)COOH$ (α -ամինապրոպիոնաթթու): L(+)-ալանինը մտնում է համարյա բոլոր սպիտակուցների, հատկապես, մետաքսի ֆիբրոինի մեջ: Սինթետիկ ճանապարհով քացախալդեհիդի ցիանհիդրինային սինթեզով ստանում են ռացեմիկ ալանին:

*L(+)*Վալին՝ $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)COOH$ (α -ամինաիզովալերիանաթթու): Զգալի քանակով գտնվում է կազեինի, հեմոգլոբինի, ալբումինների սպիտակուցների մեջ: Վալին պարունակող շաքարային հումքի խմորումից առաջանում է իզոբուրիլային սպիրտ:



Այս կարգի ռեակցիայով է բացատրվում սիվուշային յուղի սպիրտների առաջացումը սպիրտային խմորման ժամանակ (էջ 136):

*L(+)*Լեյցին՝ $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)COOH$ (α -ամինաիզովակապրոնաթթու): Առաջանում է արյան հեմոգլոբինի, կազեինի, ձվի ալբումինի հիդրոլիզից:

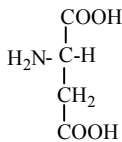
*L(+)*Իզոլեյցին՝ $CH_3CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)COOH$ (2-ամինա-3-մեթիլպենտանաթթու): Լեյցինի հետ հայտնաբերված է ճակնդեղի հյութի և այլ սպիտակուցների մեջ:

Երկհիմն մոնոամինաթթուներ

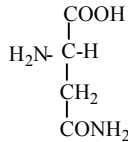
Երկհիմն մոնոամինաթթուները պարունակում են երկու կարբօքսիլային և մեկ ամինախումբ, որի համար դրանց լուծույթներն, ի տարբերություն միահիմն մոնոամինաթթուների, օժտված են թթվային ռեակցիայով:

Դրանց ներկայացուցիչներն են՝

Ասպարազինաթթուն (ամինասաթթաթթու): Բուսական և կենդանական սպիտակուցների կազմության մեջ մտնում է L(-) ասպարազինաթթվի և այդ թթվի ամիդի՝ L (-) β-ասպարազինի ձևով.

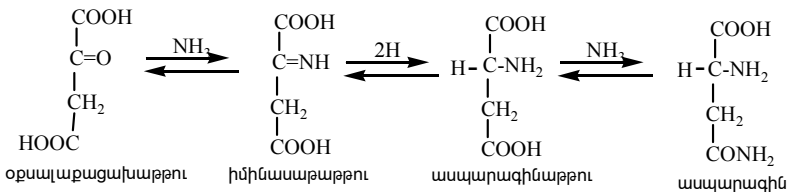


L(-)ասպարազինաթթու



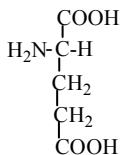
L(-)ասպարազին

Բուսական սպիտակուցների մեջ գերակշռում է ասպարազինը, այն առաջին անգամ անջատել են ծնեբեկի ծիլերից (*Asparagus officinalis*), որի պատճառով ասպարազինաթթվին անվանում են ծնեբեկաթթու: Ասպարազինաթթուն և ասպարազինը սինթեզվում են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում: Բույսերի մեջ առաջանում են *օքսալաքաջախաթթվից* (էջ 275): Վերջինս միանալով ամոնիակի հետ (այն առաջանում է սպիտակուցների փոխարկումների ժամանակ, կամ բույսը ստանում է պարարտանյութի ձևով) վեր է ածվում *իմինասաթաթթվի*, ապա *ասպարազինաթթվի* և *ասպարազինի*.

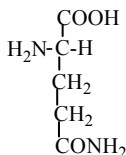


Ասպարազինաթթուն և ասպարազինը փաստորեն հանդիսանում են ազոտի շտեմարան և անհրաժեշտության դեպքում հակադարձ ռեակցիայով այն տրամադրում են սպիտակուցների սինթեզի համար:

Գլութամինաթթու (α-ամինագլութարաթթու): L(+) գլութամինաթթվի և համապատասխան ամիդի ձևով տարածված է բուսական և կենդանական սպիտակուցների կազմության մեջ.



L(+) գլութամինաթթու

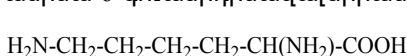


L(+)γ- գլութամին

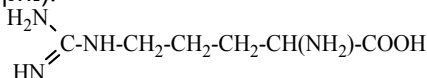
Գլութամինաթթուն, ասպարագինաթթվի պես կապում է բուսական և կենդանական օրգանիզմներում սպիտակուցների փոխարկումների ժամանակ անջատված ամոնիակը և վեր է ածվում գլութամինի: Գլութամինը ազատ վիճակում հաճախ հայտնաբերվում է հյուսվածքների մեջ, հատկապես մեծ է դրա պարունակությունը ճակնդեղի, դդմի, ոլոռի և այլ բույսերի ծիլերում:

Միահիմն դիամինաթթուներ

L(+) *լիզինը* (α,ε-դիամինակապրոնաթթու) և L(+) *արգինինը* (α-ամինա-δ-գուանիդինալալերիանաթթու).



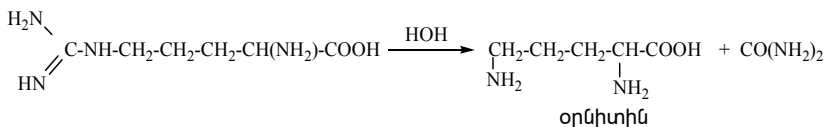
լիզին



արգինին

օժտված են խիստ արտահայտված հիմնային հատկություններով և մտնում են մի շարք սպիտակուցների կազմության մեջ:

Արգինազա ֆերմենտի կամ թթուների ներկայությամբ արգինինը վեր է ածվում օրնիտինի (α,δ-դիամինալալերիանաթթվի) և միզանյութի.



Օրնիտինը և լիզինը որոշ միկրոօրգանիզմների ազդեցության տակ ենթարկվում են դեկարբօքսիլացման առաջացնելով համապատասխանաբար տետրամեթիլենդիամին (պուտրեսցին) և պենտամեթիլենդիամին (կադավերին): *Պուտրեսցինը* և *կադավերինը* հայտնաբերվել են սպիտակուցային նյութերի քայքայման արգասիքներում և կոչվում են պտոմաիններ (հունարեն պտոմա՝ դիակ), նախկինում դրանց համարում էին “դիակային նյութեր”: Այժմ պարզված է, որ նեխած սպիտակուցների թունավոր լինելը պայմանավորված է ոչ թե պտոմայիններով, այլ ուրիշ նյութերի առկայությամբ: Պուտրեսցինը և կադավերինը գոյանում են շատ բացիլների (օրինակ, փայտացման և խոլերայի հարուցիչ-

ների) և պանրի, տարեկանի ժանգի, ճանճասպանի և գարեջրի մակարդի սնկերի կենսագործունեության ընթացքում:

Լիզինը մեծ մասամբ ստանում են մանրէակենսաբանական եղանակով և օգտագործվում է որպես լրացուցիչ սպիտակուցային սնունդ գյուղատնտեսական կենդանիների կերակրման համար:

Այլ ֆունկցիոնալ խմբերով ամինաթթուներ

Կենսաբանորեն ակտիվ ամինաթթուների մի մասը բացի կարբօքսիլային և ամինախմբերից պարունակում են այլ ֆունկցիոնալ խմբեր՝ հիդրօքսիլային, ծծմբաջրածնի մնացորդ, հալոգեններ և այլն:

Օքսիամինաթթուներ

Հիդրօքսիլը կարող է մտնել մոնոամինաթթուների, դիամինաթթուների (ալիֆատիկ, արոմատիկ և այլ ամինաթթուների) կազմության մեջ:

Սերին (α -ամինա- β -օքսիպրոպիոնաթթու, β -օքսիալանին) մտնում է համարյա բոլոր սպիտակուցների բաղադրության մեջ



Մեծ քանակությամբ պարունակվում է շերամի բոժոժի սպիտակուցի մեջ (սերին նշականում է մետաքս՝ sera): Սերինը մտնում է մի շարք կարևորագույն ֆերմենտների (տրիպսին, խոլին էսթերազա) ակտիվ կենտրոնների մեջ, մասնակցում է ավելի բարդ ամինաթթուների սինթեզին, ինչպես նաև շաքարների առաջացմանը: Հետևաբար սերինը կենսաբանական կարևոր միացություն է, այն կարող է սինթեզվել բույսերի և կենդանիների կողմից:

Տրեոնին (α -ամինա- β -օքսիկարագաթթու), մտնում է բույսերի և կենդանիների սպիտակուցների կազմության մեջ:

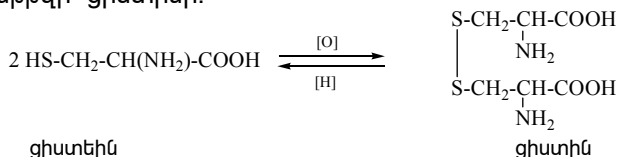


Առաջին անգամ անջատել են սագի փետուրներից: Հաճախ հանդիպում է ֆոսֆորաթթվական էսթերի ձևով:

Տրեոնինը իր հատկություններով նման է սերինին:

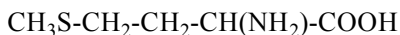
Ծծումբ պարունակող ամինաթթուներ

(*L*-) *ցիստեին (β -մերկապտոալանին)*, որը օքսիդանալիս դյուրությամբ վեր է ածվում դիսուլֆիդային խմբակցություն պարունակող մեկ այլ ամինաթթվի՝ *ցիստինի*:



Այս ռեակցիան կարևոր նշանակություն ունի օրգանիզմում կատարվող օքսիդավերականգնման պրոցեսների ժամանակ, իսկ դիսուլֆիդային կամրջակները մասնակցում են սպիտակուցների երրորդային կառուցվածքի ձևավորմանը (էջ 423): Մեծ քանակությամբ ցիստեին և ցիստին գտնվում է կերատինների (կարծր սպիտակուցների) մեջ՝ կոտոջ, բուրդ, մազ, փետուր և այլն:

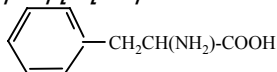
L(-) Սեթիոնին(α-ամինա-γ-մեթիլթիոկարագաթթու).



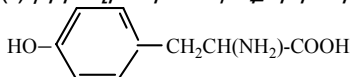
Կատարում է մեթիլացնող դեր կենդանի օրգանիզմներում: Զգալի քանակներով պարունակվում է ձվի ալբումինի մեջ:

Արոմատիկ ամինաթթուներ

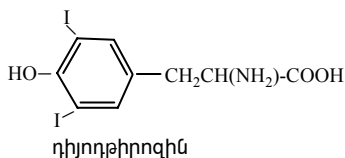
L(-) ֆենիլալանին՝



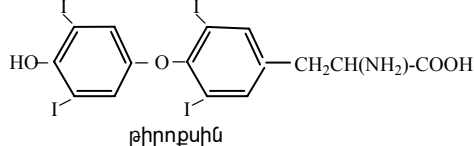
L(-) թիրոզին կամ պ-օքսիֆենիլալանին՝



Այս ամինաթթուները հանդիպում են բոլոր սպիտակուցների մեջ: Հատկապես մեծ է թիրոզինի պարունակությունը խոշոր եղջերավոր կենդանիների ինսուլինի մեջ, առաջանում է ֆենիլալանինի օքսիդացումից և մասնակցում է *դիյոդթիրոզինի* առաջացմանը.



Այս միացությունը գոյանում է վահանագեղձի մեջ և ակտիվացնում է այդ գեղձի աշխատանքը, մասնակցում է *թիրոքսինի* սինթեզին.

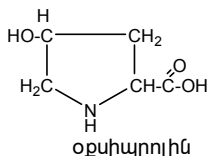
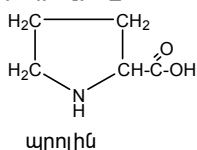


Թիրոքսինը վահանագեղձի հորմոնն է, ակտիվացնում է նյութափոխանակությունը կենդանի օրգանիզմում, խթանում է հյուսվածքների աճը, մասնակցում է վիտամին A-ի առաջացմանը:

Հետերոցիկլիկ օղակով ամինաթթուներ

Հետերոցիկլիկ ամինաթթուների թվին են պատկանում

ա) *պիրոլիդինի ածանցյալներ*՝ L(-) պրոլինը (α -պիրոլիդինկարբոնաթթու) և L(-)օքսիպրոլինը.

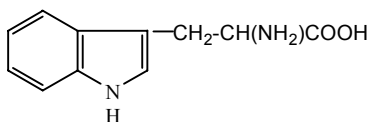


Այս թթուները պարունակում են իմինախումբ և ըստ էության իմինաթթուներ են:

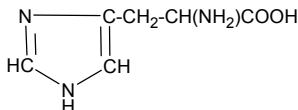
Պրոլինը մտնում է բոլոր սպիտակուցների կազմության, ինչպես նաև կենսաբանորեն կարևոր նյութերի, օրինակ, ինսուլինի և գրամիցիդինի մեջ: Հատկապես մեծ է պրոլինի պարունակությունը հացազգիների սերմերում, կոլլագենի, կազեինի մեջ և այլն: Կենդանի օրգանիզմում այն սինթեզվում է գլութամինաթթվից: Կենսաբանական օքսիդացման պրոցեսում պրոլինը վեր է ածվում օքսիպրոլինի:

Օքսիպրոլինը մտնում է կապակցող հյուսվածքների սպիտակուցների մեջ (կոլլագեն): Ազատ վիճակում հանդիպում է սանդալենու ծաղիկների մեջ, ինչպես նաև դժգույն ճանճասպան կոչվող սնկի թուլանալոր պեպտիդների մեջ:

բ) *ինդոլի ածանցյալներ*՝ L(-) տրիպտոֆան (β -ինդոլիլալանին).



գ) *իմիդազոլի ածանցյալներ*՝ L(-) հիստիդին (β -իմիդազոլիլալանին).



Տրիպտոֆանը և հիստիդինը մեծ քանակով պարունակվում են արյան սպիտակուցների մեջ:

§10.10. ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամինաթյունների բացառիկ կարևոր դերը կենդանի օրգանիզմի կենսագործունեության մեջ կայանում է նրանում, որ դրանք սպիտակուցների բաղադրամասերն են: Սպիտակուցներն ընկնելով աղեստամոքսային համակարգի մեջ, սննդի ֆերմենտների ազդեցությամբ վեր են ածվում համապատասխան ամինաթյունների, որոնց օրգանիզմն օգտագործում է սեփական սպիտակուցներ (հյուսվածքների, արյան, մաշկի, մազերի և այլն) կառուցելու համար:

Պետք է նշել, որ մարդու օրգանիզմը կարող է սինթեզել իրեն անհրաժեշտ ոչ բոլոր ամինաթյունները: Այդ ամինաթյունները կոչվում են անփոխարինելի և օրգանիզմը պետք է ստանա սննդի միջոցով: Անփոխարինելի ամինաթյունների թվին են պատկանում **լիզինը, լեյցինը, իզոլեյցինը, մեթիոնինը, ֆենիլալանինը, տրիպտոֆանը, տրեոնինը, վալինը, հիստիդինը:**

Փոխարինելի ամինաթյուններն են.

գլիցինը, ալանինը, գլութամինաթյուն, ասպարագինաթյուն, սերինը, ցիստինը, թիրոզինը, պրովինը, օքսիպրովինը, ցիստեինը, արգինինը:

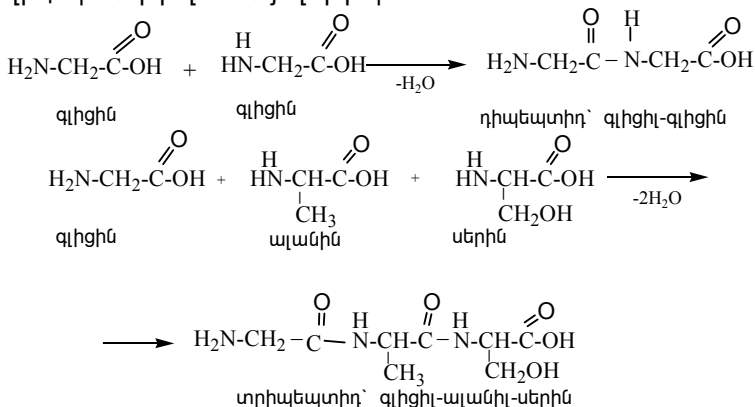
Եթե որևէ ամինաթթվի քանակությունը անբավարար է սպիտակուցի մեջ, այն դառնում է ոչ լիարժեք և ամբողջությամբ չի յուրացվում օրգանիզմի կողմից: Դրա համար սինթետիկ կամ միկրոկենսաբանական եղանակով ստացված ամինաթյունները պետք է ավելացվեն սննդի մեջ, որպեսզի այն դառնա լիարժեք: Այս նպատակով լայնորեն օգտագործվում է լիզինը, որի քանակությունը անբավարար է բուսական սննդի (ցորենի սպիտակուցի) մեջ: Ամինաթյունների խառնուրդն օգտագործվում է բժշկության մեջ հիվանդներին սնելու համար: Առանձին ամինաթյուններ օգտագործվում են բազմազան սինթեզների համար, անալիտիկ քիմիայում, որոշ ամինաթյուններ կիրառվում են սննդարդյունաբերության մեջ որպես համային հավելումներ, օրինակ, գլութամինաթթվի մոնոնատրիումական աղը սննդանյութին հաղորդում է հավի արգանակի համ:

§10.11. ՊՈԼԻՊԵՊՏԻԴՆԵՐ

Պեպտիդները դիտվում են որպես ամինաթյունների պոլիկոնդենսման արդյունք, որտեղ մոնոմերների մնացորդները միմյանց հետ միացած են ամիդային(պեպտիդային) կապերով:

Կախված ամինաթթուների մնացորդների քանակից տարբերում են դիպեպտիդներ, տրիպեպտիդներ, տետրապեպտիդներ, պոլիպեպտիդներ:

Պարզեցված ձևով դիպեպտիդի և տրիպեպտիդի առաջացումը կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ.



Սպիտակուցների պոլիպեպտիդային շղթան հաճախ ունենում է գծային կառուցվածք, սակայն հնարավոր է նաև օղակավոր կառուցվածքը, օրինակ դիպեպտիդ դիկետոպիպերազինը (էջ 410):

Բնության մեջ պոլիպեպտիդներն առաջանում են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում սպիտակուցների փոխարկման պրոցեսների ժամանակ, այսինքն սպիտակուցային նյութերի սինթեզի և ֆերմենտատատիվ հիդրոլիզի ժամանակ: Դրանցից մի քանիսը անջատված են հյուսվածքներից՝ գլութաթիոն, կարնոզին, անսերին:

Ներկայումս մշակված են մի շարք եղանակներ, որոնք հնարավորություն են տալիս α - ամինաթթուները վերածել պեպտիդների, սինթեզված են նույնիսկ պարզագույն բնական սպիտակուցներ ինչպիսին են ինսուլինը, ռիբոնուկլեազան, վազոպրեսինը, օքսիտոցինը և այլն: Որպեսզի երկու ամինաթթուները միացվեն պեպտիդային կապով, օրինակ, ալանինը և գլիցինը ալանիլ-գլիցին ստանալու համար անհրաժեշտ է

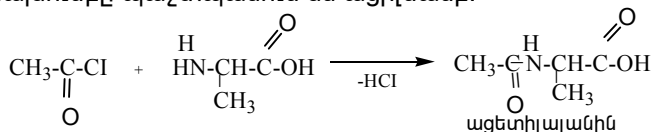
ա) Փակել (պաշտպանել) գլիցինի կարբօքսիլխումբը և ալանինի ամինախումբը, որպեսզի կողմնակի ռեակցիաներ չընթանան այդ խմբերի հետ:

բ) Իրականացնել պեպտիդային կապը

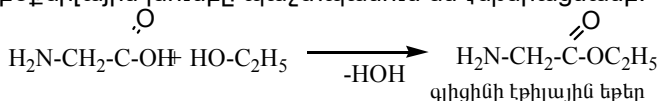
գ) Հանել պաշտպանող խմբերը:

Պաշտպանող խմբերը սինթեզի ընթացքում պետք է հուսալիորեն փակեն անհրաժեշտ ամինային և կարբօքսիլային խմբերը և հետո անարգել հեռացվեն առանց վնասելու պեպտիդային կապը:

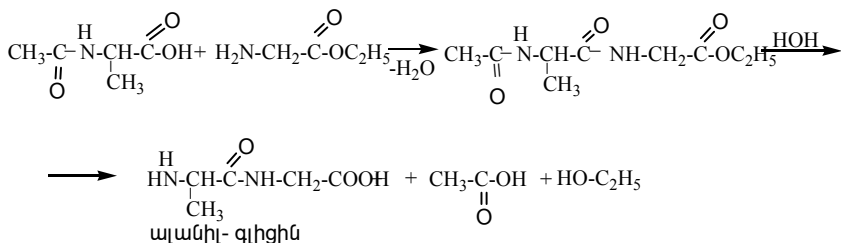
Ամինախումբը պաշտպանում են ացիլմամբ.



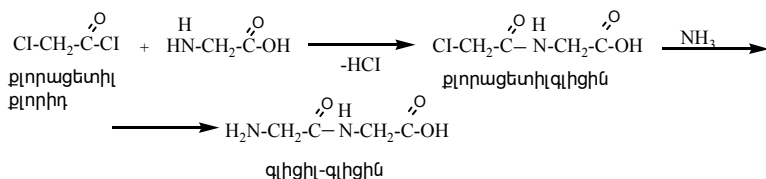
Կարբօքսիլային խումբը պաշտպանում են էթերացմամբ.



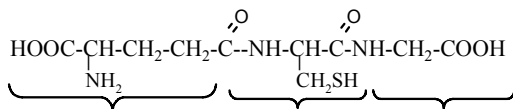
Ացետիլալանինի կարբօքսիլային խումբը կարելի է ակտիվացնել քլորանհիդրիդի վերածելով կամ օգտագործել ջուր անջատող ուժեղ միջոց, տվյալ դեպքում, էթօքսիացետիլեն.



Նման ձևով կարելի է սինթեզել տրի-, տետրապեպտիդներ և այլն: Այլ եղանակով պեպտիդ ստանալու համար հալոգենաթթուների քլորանհիդրիդները ռեակցիայի մեջ են դնում ամինաթթուների հետ: Օրինակ գլիցիլ-գլիցին կարելի է ստանալ հետևյալ փոխարկումներով.

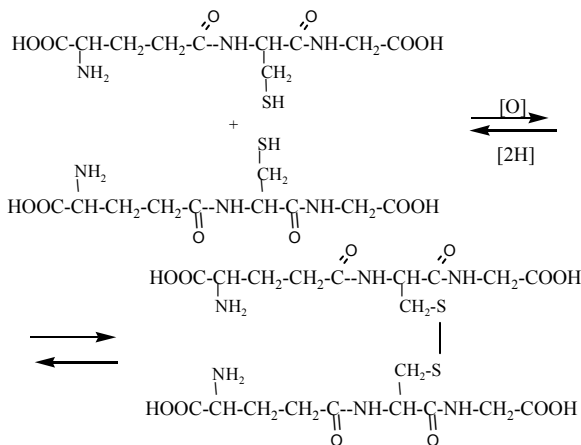


Բուսական և կենդանական հյուսվածքներում հայտնաբերված է ազատ տրիպեպտիդ *գլութաթիոնը*, որը մտնում է օքսիդա-վերականգնման պրոցեսներ իրականացնող ֆերմենտների ակտիվ կենտրոններում: Այն կազմված է գլութամինի, ցիստեինի և գլիցինի մնացորդներից.



γ-գլութամինիլ-ցիստեինիլ-գլիցին (գլութաթիոն)

Հատկապես մեծ է գլութաթիոնի պարունակությունը ծլող սերմերում, դրոժների մեջ: Հայտնաբերված է կենդանիների լյարդի և արյան կարմիր գնդիկների մեջ, այսինքն այնտեղ, որտեղ կատարվում են օքսիդավերականգնման պրոցեսներ:



§10.12. ՍՊԻՏԱԿՈՒՑՆԵՐ

Սպիտակուցները ամենաբարդ կառուցվածք ունեցող բարձրամոլեկուլային միացություններ են և կազմված են պեպտիդային կապերով իրար հետ միացած α- ամինաթթուների մնացորդներից: Սպիտակուցները հանդիսանում են կյանքի կրողները և կատարում են բացառիկ կարևոր դեր կենդանի օրգանիզմի կյանքում, իրականացնելով բազմաթիվ ֆունկցիաներ (կատալիտիկ, կառուցողական, էներգետիկ, փոխանակային, պաշտպանական և այլն): Սպիտակուցային նյութերից են կազմված մկանային հյուսվածքները, ոսկորների օրգանական մասը, մաշկը, մազերը, եղունգները և այլն: Սպիտակուցային նյութեր են բազմաթիվ հորմոնները, էնզիմները, պիգմենտները, հակաբիոտիկները, տոքսինները:

Սպիտակուցներին անհրաժեշտ α - ամինաթթուները բույսերը սինթեզում են ֆոտոսինթեզով CO_2 -ից և H_2O -ից, միաժամանակ հողից յուրացնելով սպիտակուցներին անհրաժեշտ տարրերը (N, P, S, Fe, Mg) իրենց լուծելի աղերից: Վերջին տարիներին ապացուցվել է, որ բույսերը կարող են յուրացնել նաև անմիջականորեն մթնոլորտի ազոտը: Կենդանի օրգանիզմները ստանում են սննդի հետ պատրաստի ամինաթթուներ բուսական և կենդանական սպիտակուցների ձևով, որոնցից կառուցում են սեփական սպիտակուցները: Միայն փոխարինելի ամինաթթուները կարող են սինթեզվել կենդանի օրգանիզմում կետոթթուներից և ամոնիակից կամ այլ ամինաթթուներից:

Սպիտակուցների կազմության մեջ մտնում են 26 ամինաթթուներ, որոնցից ամենակարևորները 20 են: Ամինաթթուները իրար հետ միանում են տարբեր հերթականությամբ և տարբեր ձևերով և եթե 20 տարբեր ամինաթթուներից վերցնենք մեկական մոլեկուլ, ապա դրանք իրար հետ կարող են միանալ $2,3 \cdot 10^{18}$ տարբերակներով:

Սպիտակուցների նշանակությունը

1. Սպիտակուցները մարդու սննդի հիմնական բաղադրիչներից են: Ճարպերը և շաքարները դրանց փոխարինել չեն կարող, որովհետև կենդանի օրգանիզմին անհրաժեշտ ազոտը գտնվում է սպիտակուցների մեջ:

2. Սպիտակուցները նյութափոխանակության միջոց են:

3. Սպիտակուցները հանդիսանում են կյանքի հիմքը:

4. Սպիտակուցներն ունեն արտադրական նշանակություն, օրինակ, բուրդը, կաշին թեթև արդյունաբերության հումքն են: Որոշ սպիտակուցներ օգտագործում են պլաստմասսաների արտադրության մեջ, օրինակ կաթի կազեինից ստանում են գալալիտ պլաստմասսան: Սպիտակուցները լայնորեն օգտագործվում են դեղագործության մեջ հորմոնների, հակաբիոտիկների, արյան փոխարինողների և այլ դեղամիջոցների արտադրության համար:

Սպիտակուցների կառուցվածքը

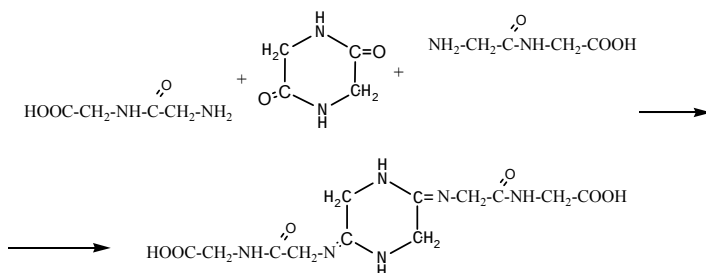
Սպիտակուցների քիմիական կառուցվածքի վերաբերյալ գոյություն ունի երկու տեսություն.

1. Ֆիշեր-Պանիկսկու պոլիպեպտիդային տեսություն

Ըստ այդ տեսության սպիտակուցները պոլիպեպտիդներ են, որոնք գոյանում են α -ամինաթթուների պոլիկոնդենսման ռեակցիայով: Իր տեսությունը հաստատելու համար Ֆիշերը ամինաթթուների 18 մոլեկուլների փոխազդեցության արդյունքում ստացել է սպիտակուցային նյութ, որի մեջ 15-ը գլիցինի, իսկ 3-ը լեյցինի մնացորդներ էին:

2. Գավրիլով-Չելինսկի-Սադիկովի դիկետոպիպերազինային տեսություն

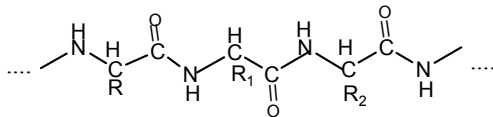
Այս տեսության կողմնակիցները գտնում են, որ սպիտակուցների մոլեկուլներում, բացի պեպտիդային կապերից առկա են նաև դիկետոպիպերազինային օղակներ, այսինքն սպիտակուցների առաջացումը հնարավոր է ոչ միայն պեպտիդային շղթաների, այլև α -ամինաթթուների փոխազդեցությունից առաջացած դիկետոպիպերազինների և բաց շղթայով պոլիպեպտիդների փոխազդեցության շնորհիվ.



Ժամանակակից ուսումնասիրությունները երկրորդ տեսությունը ավելի հիմնավոր են համարում:

Ներկայումս հայտնի է մի շարք սպիտակուցների բաղադրությունը և ամինաթթուների մնացորդների միացման հաջորդականությունը: Տարբերում են սպիտակուցային մոլեկուլների առաջնային, երկրորդային, երրորդային և չորրորդային տարածական կառուցվածք: Բոլոր սպիտակուցները, անկախ նրանից, թե ինչպիսի խմբի են պատկանում և ինչ ֆունկցիաներ են իրականացնում, կազմված են ընդամենը 20 ամինաթթուներից, որոնց անվանում են **կառուցվածքային բաղադրամասեր** կամ «շինարարական աղյուսներ» և տվյալ տեսակի սպիտակուցի համար ունեն միացման խիստ որոշակի հաջորդականություն:

Սպիտակուցների **առաջնային** կառուցվածքը ցույց է տալիս սպիտակուցի մոլեկուլի առաջացմանը մասնակցող ամինաթթուների մնացորդների տեսակը, քանակը և միացման **որոշակի** հաջորդականությունը



Սպիտակուցների առաջնային կառուցվածքը խիստ հատուկ է յուրաքանչյուր օրգանիզմի համար: Օրինակ, ինսուլին սպիտակուցը կազ-

մված է նման և տարբեր 51 ամինաթթուների մնացորդներից, որոնք դիսուլֆիդային կամրջակով կազմում են երկու շղթաներ և տարբեր կենդանիների մոտ ունեն տարբեր բաղադրություն:

Երեք թթվից կազմված օդակները ինսուլինի շղթայի մոլեկուլի որոշակի հատվածում պարունակում են ամինաթթուների հետևյալ մնացորդները.

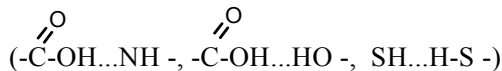
եզան մոտ՝ ավանիլ-սերիլ-վալին

ոչխարի մոտ՝ ավանիլ-գլիցիլ-վալին

մարդու մոտ՝ տրեոնիլ-սերիլ-իզոլեյցին և այլն

Երկրորդային կառուցվածքն առաջանում է առաջինի տարածական դասավորությունից: Պոլիպեպտիդային շղթայի առանձին մասերի փոխազդեցությունից գոյանում են ջրածնական կապեր և շղթան ստանում է պարույրի ձև:

Երրորդային կառուցվածքն առաջանում է երկրորդային պարույրների ոլորումից, որի շնորհիվ լրացուցիչ կապեր են առաջանում շղթաների ֆունկցիոնալ խմբերի միջև.



և ստեղծում են **ֆիբրիլյար**՝ թելանման, (ֆիբրիլյար սպիտակուցները ջրում չեն լուծվում, թելիկների միջև առաջացած ջրածնական կապերը լուծիչները չեն կարողանում խզել) կամ **գլոբուլյար**՝ կծիկանման, մակրոմոլեկուլներ (գլոբուլյար սպիտակուցները ջրում լուծվում են, որովհետև գնդիկավոր մոլեկուլների միջմոլեկուլային ուժերը թույլ են և հաղթահարվում են ջրի կամ հիմքերի ու թթուների ջրային լուծույթների կողմից):

Սպիտակուցների մակրոմոլեկուլները կարող են հանդես գալ որպես առանձին մոնոմերներ, որոնք իրար հետ միանալով կազմում են ավելի խոշոր մոլեկուլներ (ագրեգատներ): Այսպիսի կազմավորումները կոչվում են սպիտակուցի **չորրորդային** կառուցվածք: Նման կազմավորում է հեմոգլոբինը, որը կազմված է չորս սպիտակուցային մակրոմոլեկուլներից, որոնցով պայմանավորվում է դրա կենսաբանական հատկությունը: Պարտադիր չէ, որ մակրոմոլեկուլի մեջ բոլոր կառուցվածքները լինեն: Կառուցվածքը կարող է տարբեր լինել նույնիսկ մակրոմոլեկուլի առանձին մասերում:

Սպիտակուցների տարրական բաղադրությունը

Սպիտակուցները ճարպերից և շաքարներից տարբերվում են նրանով, որ իրենց բաղադրության մեջ բացի ածխածնից, ջրածնից և

թթվածնից պարունակում են նաև ազոտ, ծծումբ, ֆոսֆոր, երբեմն՝ երկաթ:

Պարզվել է, որ նշված տարրերը սպիտակուցների մեջ գտնվում են հետևյալ տոկոսային բաղադրությամբ.

C	-50-55	S	-0,23-2,4
H	-6,5-7,3	P	-0-0,8
O	-19-24	Fe	-0-0,4
N	-15-19		

§10.13. Սպիտակուցների որակական հայտնաբերումը

Սպիտակուցների որակական հայտնաբերումը կատարվում է երկու տիպի ռեակցիաներով.

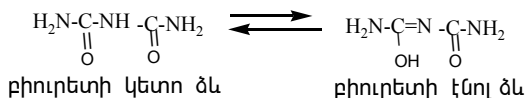
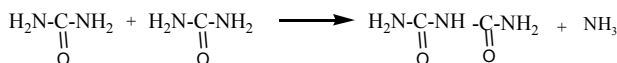
- 1) Գունավոր ռեակցիաներ
- 2) Նստեցման ռեակցիաներ

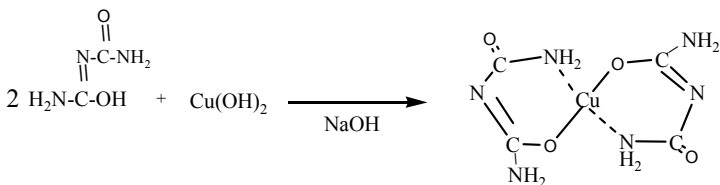
Սպիտակուցների գունավոր ռեակցիաները

Սպիտակուցների համար բնորոշ են մի քանի գունավոր ռեակցիաներ, որոնց միջոցով հայտնաբերում են որոշակի խմբեր կամ ամինաթթուների մնացորդներ:

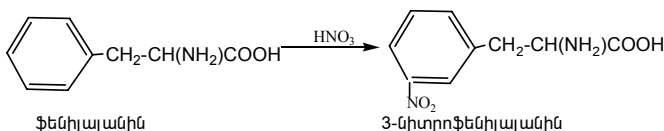
Բիուրետի ռեակցիա: Այս ռեակցիայով հայտնաբերում են պեպտիդային խմբերը:

Հայտնի է, որ երբ միզանյութը տաքացնում են իր հալման կետից բարձր ջերմաստիճանում, դրա երկու մոլեկուլներից անջատվում է ամոնիակ և գոյանում է բիուրետ, որը պեպտիդային խմբակցության հաշվին պղնձի սուլֆատի հետ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի ավելցուկում առաջացնում է մանուշակագույն գունավորում: Փորձերը ցույց են տվել, որ բոլոր այն նյութերը, որոնք ունեն $-NH-CO-$ խմբակցություն, տվյալ դեպքում սպիտակուցները ևս տալիս են նման գունավոր ռեակցիա, որը պատկերացնում ենք բիուրետի օրինակով.

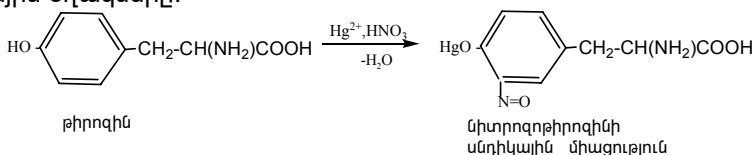




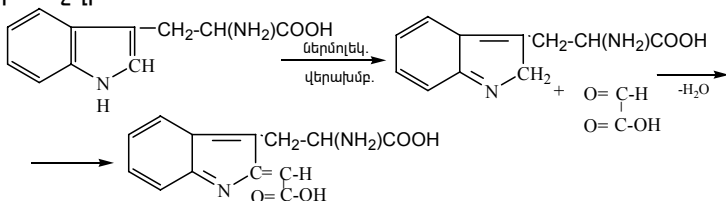
Քսանտոպրոտեինային ռեակցիա: Սպիտակուցների վրա խիտ ազոտական թթվի լուծույթ ազդելիս առաջանում է սպիտակ նստվածք, որը տաքացնելիս դեղնում է: Այս ռեակցիայով հայտնաբերվում են սպիտակուցների կազմության մեջ եղած արոմատիկ օղակով ամինաթթուները, օրինակ, ֆենիլալանինը: Ենթադրվում է, որ նշված կառուցվածքի ամինաթթուները նիտրացվում են առաջացնելով դեղին գույնի նիտրոմիացություններ:



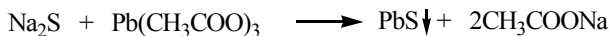
Միլոնի ռեակցիա: Սպիտակուցների վրա Միլոնի ռեակտիվ (սնդիկի (I) և (II) նիտրատների ու նիտրիտների խառնուրդը լուծված ազոտական թթվի մեջ) ազդելիս առաջանում է վարդագույն կամ կարմիր գունավորում: Այս ռեակցիայով հայտնաբերում են թիրոզինի ֆենոլային օղակները:



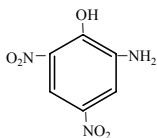
Ադամկևիչի ռեակցիա: Սպիտակուցների վրա գլիօքսալաթթու պարունակող խիտ ծծմբական թթվի լուծույթ ավելացնելիս առաջանում է կապտամանուշակագույն գունավորում տրիպտոֆանի ինդոլային օղակի հաշվին:



Սուլֆիդիդիլային ռեակցիա: Սպիտակուցների վրա կապարի աղեր ազդելիս հիմնային միջավայրում, առաջանում է կապարի սուլֆիդի սև նստվածք, հայտնաբերվում են սուլֆիդիդիլային խմբերը: Ծծմբաջրածինն անջատվում է ցիստեինի կամ ցիստինի տրոհումից.

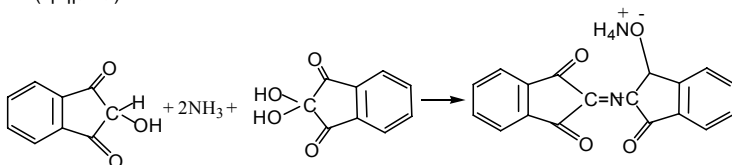
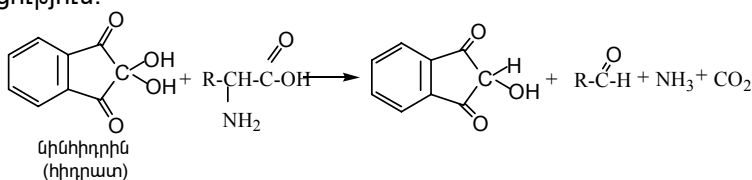


Պիկրինային ռեակցիա: Այս ռեակցիայով հայտնաբերվում են դիկետոպիպերազինային օղակները: Պիկրինաթթվի մեկ նիտրոխումբը դիկետոպիպերազինի հետ փոխազդելիս վերականգնվում է մինչև ամինախումբ(առաջանում է պիկրամինաթթու) և պիկրինաթթվի դեղին գույնը փոխվում է կարմրադարչնագույնի.



պիկրամինաթթու

Նինհիդրինային ռեակցիա: Հայտնաբերվում են առաջնային կամ երկրորդային ամինախմբերը: Պեպտիդները և ամինաթթուները նինհիդրինի հետ փոխազդելիս քայքայվում են անջատելով ամոնիակ, որը նինհիդրինի հետ առաջացնում է կապտամանուշակագույն կոմպլեքս միացություն.



գունավորված կոմպլեքս

Սպիտակուցների նստեցման ռեակցիաները

Տարբերում են սպիտակուցների նստեցման երկու տեսակ՝ դարձելի և ոչ դարձելի:

Դարձելի նստեցման դեպքում սպիտակուցի մոլեկուլի կառուցվածքի հետ փոփոխություններ չեն կատարվում: Այդ պատճառով պրոցեսը

դարձելի է: Սպիտակուցը լուծույթից անջատվում է նստվածքի ձևով, լուծույթի պայմանները փոփոխության ենթարկելիս նստվածքը դարձյալ լուծվում է.

լուծույթ → նստվածք → լուծույթ

Սպիտակուցների **դարձելի նստեցումը** կարելի է կատարել թեթև մետաղների, ամոնիումի աղերով, ացետոնով կամ գինու սպիրտով:

Ոչ դարձելի նստեցման դեպքում սպիտակուցի կառուցվածքի հետ կատարվում են ոչ դարձելի փոփոխություններ (բնափոխում) և սպիտակուցը այլևս հնարավոր չէ վերադարձնել լուծույթ: Այս նստեցումը կատարում են խիտ հանքային թթուներով, ծանր մետաղների աղերով կամ տաքացումով:

§10.14. Սպիտակուցների անջատումը և հատկությունները

Սպիտակուց պարունակող հումքից սպիտակուցի առանձնացումը կատարում են ջրով, աղերի լուծույթներով, հիմքերով, թթուներով, սպիրտաջրային լուծույթներով: Այս ձևով ստացված նյութը պարունակում է խառնուրդներ: Սպիտակուցի հետագա անջատման և մաքրման համար, լուծույթը մշակում են աղերի լուծույթներով (աղարկում են), հագեցնում են սպիրտով կամ ացետոնով չեզոքացնում են: Այդ ընթացքում առանձնացնում են սպիտակուցների առանձին մասնաբաժիններ (ֆրակցիաներ): Սպիտակուցը անփոփոխ վիճակում անջատելը շատ դժվար է, պետք է անպայման գործողությունները կատարել ցածր ջերմաստիճանում, որոշակի P^H -ի տակ և այլն:

Անջատված և մաքրված սպիտակուցները մեծ մասամբ սպիտակ փոշիներ են կամ պահպանում են իրենց բնական ձևը (օրինակ, բրդի սպիտակուցները): Շատ սպիտակուցներ լուծվում են ջրում, հիմքերում, թթուներում, բայց չեն լուծվում օրգանական լուծիչներում: Լուծույթներում սպիտակուցների մակրոմոլեկուլները, որոնց մոլեկուլային զանգվածը 5000-ից հասնում է մի քանի միլիոն ամ-ի, գտնվում են կոլոիդների ձևով և օժտված են կոլոիդ լուծույթների մի շարք հատկություններով՝ չեն անցնում կիսաթափանցիկ թաղանթներով, որոշակի պայմաններում առաջացնում են դոմդոլներ (ժելեր) և այլն:

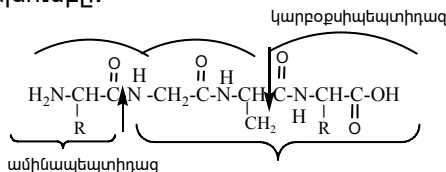
Իրենց բաղադրիչ ամինաթթուների պես, սպիտակուցները ևս ամֆոտեր էլեկտրոլիտներ են, քանի որ պարունակում են ազատ ամինային և կարբօքսիլային խմբեր և դրանց հատկությունները մեծ կախում ունեն միջավայրի P^H -ից: Տվյալ դեպքում սպիտակուցը բնութագրող

կարևոր հաստատումը դրանց իզոլեկտրիկ կետն է: Այդ կետից ավելի թթու միջավայրում սպիտակուցի մակրոմոլեկուլում կգերակշռեն դրական լիցքով իոնները և սպիտակուցը էլեկտրական դաշտում կշարժվի դեպի կատոդը, ընդհակառակը՝ հիմնային միջավայրում կդիսոցվեն թթվային մնացորդները, առաջացնելով բացասական լիցքով իոններ և սպիտակուցը կտեղաշարժվի դեպի անոդը: Հետևաբար եթե միջավայրում դրական և բացասական լիցքերի թիվը հավասար լինի, սպիտակուցի մոլեկուլները չեն շարժվի ոչ անոդի և ոչ էլ կատոդի կողմը (իզոլեկտրիկ կետ): Նյութափոխանակության ժամանակ կենդանի օրգանիզմներում տեղի է ունենում սպիտակուցների հիդրոլիզ, այնուհետև առաջացած ամինաթթուները արյան միջոցով տեղափոխվում են համապատասխան բջիջները և դարձյալ բիոկատալիզատորների միջոցով սինթեզվում են նոր սպիտակուցներ: Օրգանիզմում սպիտակուցների հիդրոլիզը տեղի է ունենում պրոտեազ կոչվող հատուկ ֆերմենտներով: Տեխնիկայում և լաբորատոր պայմաններում հիդրոլիզն իրականացնում են 25%-ոց H_2SO_4 -ի կամ 25,5%-ոց HCl -ի լուծույթներով: Հիդրոլիզի ընթացքում սպիտակուցն աստիճանաբար տրոհվում է.

սպիտակուց → **ալբումոզ** → **պոլիպեպտիդ** → **դիպեպտիդ** → **ամինաթթու**
(պեպտոն) (դիկետոպիպերազին)

Հիդրոլիզի աստիճանը որոշում են առաջացած կարբօքսիլային խմբերի թվով: Դա կատարում են հետևյալ կերպ. ամինախմբերը կապում են ֆորմալինով կամ էթանոլով, ապա թթվային խմբերը որոշում են հիմքով տիտրելով (էջ 408):

Օրգանիզմում ֆերմենտատիվ հիդրոլիզի յուրաքանչյուր փուլ իրագործվում է հատուկ ֆերմենտով: Այսպես, պեպտիդային կապի խզումը կատարվում է պեպտիդազների միջոցով, ընդ որում այդ խմբին են պատկանում տարբեր ֆերմենտներ, օրինակ, կարբօքսիպեպտիդազները այնպես են տրոհում պոլիպեպտիդները, որ մնացորդում առաջանում է կարբօքսիլխումբ, իսկ ամինապեպտիդազներով տրոհումից հետո ընդհակառակը՝ պոլիպեպտիդների վրա պահպանվում է ծայրային ամինախումբը.



§10.15. Սպիտակուցների դասակարգումը

Սպիտակուցները բաժանվում են երկու հիմնական խմբերի.

1) **պարզ սպիտակուցներ կամ պրոտեիններ**, որոնց հիդրոլիզից առաջանում են միայն ամինաթթուներ:

2) **բարդ սպիտակուցներ կամ պրոտեիդներ**, որոնց հիդրոլիզի ժամանակ բացի ամինաթթուներից առաջանում են ոչ սպիտակուցային բնույթի նյութեր (ֆոսֆորական թթու, շաքարներ, լիպիդներ, հետերոցիկլիկ միացություններ, նուլեինային թթուներ):

Պրոտեինները կազմում են սերմերի պահեստային նյութերի հիմքը, իսկ պրոտեիդները՝ բջջակորիզների, պրոտոպլազմայի բջիջների հիմքը: Պրոտեինները և պրոտեիդները բաժանվում են մի շարք ենթա-խմբերի:

Պրոտեիններ

Ալբումիններ: Համեմատաբար փոքր մոլեկուլային զանգվածով սպիտակուցներ են, լավ են լուծվում ջրում: Ջրային լուծույթներից նստում են ամոնիումի սուլֆատի հագեցած լուծույթով, տաքացնելիս մակարդվում են: Մտնում են ձվի, արյան, կաթի կազմության մեջ: Դրանցից շատերը ստացված են բյուրեղների ձևով: Ալբումինները կիրառվում են դեղագործության, հրուշակագործության, տեքստիլ և արդյունաբերության այլ ճյուղերում, ինչպես նաև՝ զինեղագործության մեջ:

Գլոբուլիններ: Չեն լուծվում ջրում, սակայն լուծվում են աղերի նոսր լուծույթներում: Աղերի ավելի խիտ լուծույթներից դարձյալ նստում են: Գլոբուլինները ամենատարածված սպիտակուցներն են, մտնում են մկանային հյուսվածքների, արյան, կաթի, ձվի մեջ, բուսական սերմերում (սիսեռ, լոբի, կանեփ):

Պրոլամիններ: Որոշ չափով լուծվում են ջրում, բայց լավ լուծելի են էթանոլի 60-80%-ոց ջրային լուծույթում: Պրոլամինների հիդրոլիզից առաջանում են մեծ քանակությամբ պրովին և գլութամինաթթու: Պրոլամինները հիմնականում հացահատիկների (ցորեն, գարի, եգիպտացորեն) սնձանի (սոսնձանյութի) սպիտակուցներն են և հանդիսանում են կարծր ցորենների որակի չափանիշը:

Գլյուտելիններ: Լուծվում են միայն 0,2%-ոց հիմքերի լուծույթներում: Հայտնաբերված են ցորենի, բրնձի, եգիպտացորենի սերմերում:

Պրոտամիններ: Օժտված են ուժեղ հիմնային հատկությամբ, որը պայմանավորված է արգինինի մեծ պարունակությամբ: Ունեն փոքր մոլեկուլային զանգված և ջրում լավ են լուծվում: Հայտնաբերված են ձկնկիթի մեջ:

Սկզբնապրոտեհոներ: Անլուծելի են ջրում, աղերի, հիմքերի, թթուների լուծույթներում: Դրանք կազմում են կենդանիների արտաքին ծածկույթը, մտնում են մաև կմախքի և կապակցող հյուսվածքների մեջ: Դրանց թվին են պատկանում կերատինը, կոլագենները, էլաստինը, ֆիբրոինը:

Կերատինը հանդիսանում է մազերի, կոտոշների, սմբակների, եղունգների, փետուրների, մաշկի վերին շերտի բաղադրամաս: Հավի ձվի կեղևը կազմված է կալցիումի կարբոնատից և կերատինից: Եթե ձվի կեղևը լուծվի թթվի մեջ, ապա մնում է փափուկ թաղանթը, որը կազմված է կերատինից: Կերատինը հարուստ է ծծմբով:

Կոլագենները տարածված են կենդանական օրգանիզմներում: Կոլագեններից են կազմված կապակցող հյուսվածքները: Դրանք պարունակվում են կռճիկների մեջ: Ողնաշարավորների ոսկորները կազմված են անօրգանական նյութերից (կալցիումի ֆոսֆատ և կարբոնատ), ճարպից և կոլագեններից:

էլաստինը մտնում է ջիլերի և առածգական այլ կապակցող հյուսվածքների մեջ:

Հում մետաքսի թելերը կազմված են ֆիբրոին սպիտակուցային նյութից, որը պատված է սերիցին սպիտակուցով: Սերիցինը մետաքսի սոսնձանյութն է: Մետաքսը լավ եռացնելուց սերիցինը անցնում է լուծույթ:

Պրոտեիդներ

Պրոտեիդները դասակարգվում են ըստ իրենց կազմության մեջ մտնող ոչ սպիտակուցային մասի:

Նուկլեոպրոտեիդներ: Շատ բարդ կառուցվածքի նյութեր են: Հիդրոլիզվելիս առաջացնում են պարզ սպիտակուցներ և նուկլեինային թթուներ: Վերջիններս իրենց հերթին հիդրոլիզվելիս վեր են ածվում ֆոսֆորական թթվի, ածխաջրերի և հետերոցիկլիկ հիմքերի (էջ 316): Մտնում են պրոտոպլազմայի, վիրուսների, բջջակորիզների մեջ:

Ֆոսֆոպրոտեիդներ: Բարդ սպիտակուցներ են, որոնք ֆոսֆորական թթվի հետ կազմում են էսթերներ հիմնականում սերինի և տրեոնինի սպիրտային խմբերի հաշվին: Օժտված են թթվային հատկությամբ: Ֆոսֆոպրոտեիդների գլխավոր ներկայացուցիչը կաթի կազեինն է: Այն այնքան թթվային հատկություն է ցուցաբերում, որ ածխաթթվի աղերից դուրս է մղում ածխաթթու գազ: Կազեինը լուծվում է հիմքերի նոսր լուծույթներում, առաջացնելով աղեր: Ֆոսֆոպրոտեիդներ է պարունակում մաև ձվի դեղնուցը:

Գլիկոպրոտեիդներ: Հիդրոլիզվում են պարզ սպիտակուցների և ածխաջրերի (գլյուկոզ, մանոզ, գալակտոզ և այլն): Ջրում չեն լուծվում,

լուծելի են հիմքերի նոսր լուծույթներում: Չեզոք են, տաքացնելիս չեն մակարդվում: Մտնում են կենդանիների կողմից արտադրվող լորձերի մեջ, որոնք զոյանում են թքի, ստամոքսի գեղձերի մեջ: Պարունակվում են կռձիկների, ձվի սպիտակուցի, աչքի ապակենման մարմնի մեջ:

Քրոմոպրոտեիդներ: Հիդրոլիզվելիս տրոհվում են պարզ սպիտակուցի և գունավոր նյութի: Օրինակ, արյան հեմոգլոբինը առաջացնում է գլոբին սպիտակուցը և երկաթ պարունակող բարդ ազոտային հիմք: Մեծ է հեմոգլոբինի դերը մարդու և կենդանիների կյանքում: Այն թթվածինը թոքերից հասցնում է հյուսվածքներին, ավիշի հետ կարգավորում է արյան P^H -ը, կատարում է CO_2 -ի տեղափոխություն հյուսվածքներից դեպի թոքերը, դրանով իրականացնելով շնչառության պրոցեսը: Երբ շնոլ գազ է թափանցում օրգանիզմ, հեմոգլոբինը միանում է CO -ի հետ և կորցնում է թթվածին տեղափոխելու հատկությունը, օրգանիզմը թթվածին չի ստանում, մահանում է: Այս փաստով է բացատրվում CO -ի թունավոր ազդեցությունը:

Լիպոպրոտեիդներ: Հիդրոլիզից առաջանում են սպիտակուց և ճարպեր, լեցիտիններ կամ այլ ֆոսֆատիդներ:

§10.16. Սպիտակուցների սինթեզ, արհեստական սնունդ

Մարդու և կենդանիների օրգանիզմի լիարժեք կենսագործունեության համար բացի ջրից և անօրգանական աղերից անհրաժեշտ են սպիտակուցներ, ածխաջրեր, ճարպեր և աննշան քանակությամբ այլ օրգանական նյութեր: Սպիտակուցը հանդիսանում է սննդի ամենակարևոր մասը: Մարդու օրական սննդաբաժնի մեջ սպիտակուցը պետք է կազմի 100-150գ: Սննդային սպիտակուցի հիմնական հատկությունը օրգանիզմը անհրաժեշտ քանակի ամինաթթուներով մատակարարելն է: Ճիշտ սննդակարգ կազմելիս պետք է հաշվի առնել նաև սպիտակուցի որակը, այսինքն՝ անփոխարինելի և փոխարինելի ամինաթթուների պարունակությունը:

Կենդանական սպիտակուցի արժեքավոր աղբյուր են կաթը, կաթնամթերքները, ձուկը, միսը և մսամթերքները: Բուսական սպիտակուցների մատակարար են հացազգիները (այլուր, ծավարեղեն), լոբազգիները: Բանջարեղենը համեմատաբար աղքատ է սպիտակուցներով, սակայն նպաստում է դրանց յուրացմանը:

Չնայած սննդային սպիտակուցների ակունքների առատությանը և բազմազանությանը մի շարք երկրների բնակչությունը սպիտակուցների սուր պակասություն է զգում:

Մարդկությանը սննդով ապահովելու հնարավորությունը նշանակալիորեն կարելի է ավելացնել կազմակերպելով սպիտակուցային նյութերի արտադրություն օրգանական սինթեզի միջոցով:

Քանի որ սպիտակուցները օրգանիզմում վեր են ածվում ամինաթթուների, հետևաբար սինթետիկ սպիտակուցային սննդի, ինչպես նաև անասնակերի սպիտակուցների արտադրությունը հանգեցնում է որոշակի ամինաթթուների սինթեզին:

Մատչելի և էժան հումքից ամինաթթուների արտադրական սինթեզը կարելի է իրականացնել քիմիական և մանրէակենսաբանական եղանակներով: Քիմիական եղանակի համար հումք է ծառայում մեթանը կամ էթանը, որոնք քիմիական ռեակցիաների միջոցով և ազոտական թթվի մասնակցությամբ վեր են ածվում նիտրոքացախաթթվի, որի վերականգնումից ստանում են գլիցին: Այլ ամինաթթուներ ստանալու համար օգտագործում են նավթից ստացվող ոչ սահմանային ածխաջրածինները, ինչպես նաև ալդեհիդներ, կետոթթուներ, որոնք ամոնիակի հետ փոխազդելով վեր են ածվում ամինաթթուների: Կետոթթուների ամինացմամբ որոշ ամինաթթուներ առաջանում են նաև կենդանի օրգանիզմներում:

Ներկայումս շատ հեռանկարային է դարձել սննդանյութերի ստացման մանրէակենսաբանական եղանակը: Ամբողջ աշխարհում լայնածավալ աշխատանքներ են տարվում նավթի ածխաջրածիններից դրոժների բազմացման ուղղությամբ: Այդ ճանապարհով առաջացած կենսազանգվածը ըստ լիարժեք ամինաթթվային կազմի պարունակում է մոտ 40% սպիտակուց, ինչպես նաև ճարպեր և վիտամիններ: Կողմնակի խառնուրդներից անջատելուց և մաքրելուց հետո այն պիտանի է դառնում մարդու կողմից օգտագործելու համար: Քանի որ մաքուր սպիտակուցները չունեն հոտ և համ, ապա այս ճանապարհով ստացվածներին նախապես տալիս են սննդային տեսք (ժելե, խավիար) որոշակի համով և հոտով:

Այստեղ տեղին է հիշել *Նեսմեյանովի խոսքերը, այժմ քիմիան այն աստիճանի է հասունացել, որ գյուղատնտեսությանը պետք է օգնի ոչ թե օժանդակ ուղղություններով (պարարտանյութերի, ինսեկտիցիդների, ֆունգիցիդների, հերբիցիդների, կոնսերվանտների արտադրությամբ) այլ արմատական խնդրով, այն է՝ թանկարժեք և դժվարամատչելի սպիտակուցային սննդի արտադրությամբ:*

ԳԼՈՒԽ XI

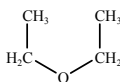
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Հետերոցիկլիկ են կոչվում այն օղակավոր միացությունները, որոնք բացի ածխածնի ատոմներից պարունակում են այլ բազմարժեք տարրերի ատոմներ, որոնք կոչվում են հետերո (հունարեն՝ այլ, ուրիշ) ատոմներ:

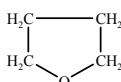
Հետերոցիկլիկ միացությունները տարածված են բնության մեջ, դրանց մեծամասնությունն ունի կարևոր կենսաբանական նշանակություն, օրինակ, նուկլեինային թթուները, քլորոֆիլը, արյան հեմը, մի շարք ամինաթթուներ, վիտամիններ, ալկալոիդներ: Շատ հետերոցիկլիկ միացություններ օգտագործվում են որպես դեղամիջոցներ, պեստիցիդներ:

Հատուկ նշանակություն ունեն թթվածին, ծծումբ, ազոտ հետերոատոմներով հինգ և վեցանդամանի հետերոցիկլիկ միացությունները: Օղակների առաջացման դյուրությունը հատկապես նշված հետերոատոմների հետ բացատրվում է նրանով, որ այդ ատոմների կապերի միջև վալենտական անկյունների մեծությունները քիչ են տարբերվում ածխածնի վալենտական անկյուններից՝ $sp^3(-109^\circ)$ և $sp^2(120^\circ)$ հիբրիդացված վիճակում: Մյուս կողմից այդ ատոմների ոչ մեծ ատոմային ծավալները մոտենում են CH_2 խմբի ծավալին: Դրա համար էլ O, S, N-հետերոատոմների մուտքը օղակ - CH_2 - և - $CH=$ խմբերի փոխարեն առանձնապես չի ազդում օղակի լարվածության վրա և համարյա չի փոխում մոլեկուլի ընդհանուր երկրաչափությունը:

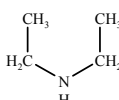
Հետերոցիկլիկ միացությունների հատկությունները որոշվում են ոչ միայն հետերոատոմների տեսակով, այլև օղակում առկա կապերի բնույթով: Այն հետերոցիկլերը, որոնք չեն պարունակում բազմակի կապեր, որպես կանոն, իրենց ֆիզիկական և քիմիական հատկություններով նման են համապատասխան ագիկլիկ միացություններին:



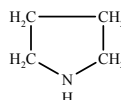
դիէթիլէթեր



տետրահիդրոֆուրան



դիէթիլամին



պիրոլիդին

Գործնականորեն դիէթիլէթերի և տետրահիդրոֆուրանի ռեակցիաները նման են, պիրոլիդինի համար ևս բնութագրական են նույն ռեակցիաները ինչ որ դիէթիլամինի համար: Սա զարմանալի չէ, քանի որ

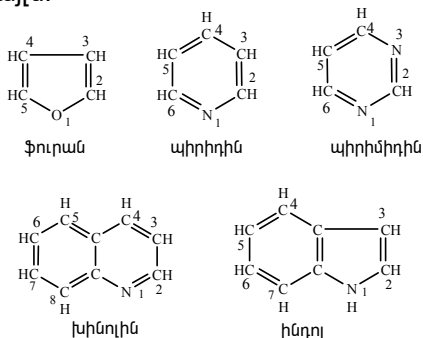
բերված օրինակներում ռեակցիաները պայմանավորված են հետերոատոմով:

Մի շարք հազեցած հետերոցիկլիկ միացություններ, ինչպիսիք են, էթիլենի օքսիդը, տետրահիդրոֆուրանը, դիօքսանը, երկհիմն թթուների անհիդրիդները և այլ միացություններ, ճարպային շարքի միացությունների ածանցյալներ են և ուսումնասիրվում են ալիֆատիկ միացությունների համապատասխան բաժիններում:

Գոյություն ունի հետերոցիկլիկ միացությունների շատ մեծ խումբ, որը պարունակում է բազմակի կապերի զուգորդված համակարգ: Այդպիսի հետերոցիկլերը իրենց կայունությամբ և քիմիական հատկություններով նմանվում են բենզոլին ու իր ածանցյալներին և կոչվում են արոմատիկ հետերոցիկլեր:

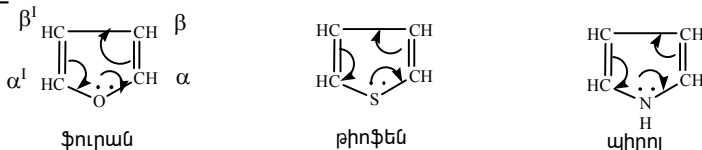
Հետերոցիկլիկ միացությունները դասակարգվում են ըստ օղակի անդամների թվի և հետերոատոմի տեսակի: Առանձին խումբ է կազմում կոնդենսված կորիզներով հետերոցիկլերը:

Հետերոցիկլերը կարդալիս լայնորեն օգտվում են դրանց տրիվիալ (պատահական) անուններից, օրինակ, ֆուրան, պիրիդին, պիրիմիդին, ինդոլ, խինոլին և այլն:

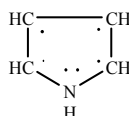
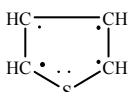
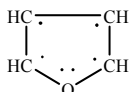


§11.1. Մեկ հետերոատոմով հինգանդամանի հետերոցիկլեր

Մեկ հետերոատոմ ունեցող հինգանդամանի հետերոցիկլիկ միացությունների կարևոր ներկայացուցիչներն են ֆուրանը, թիոֆենը և պիրոլը:



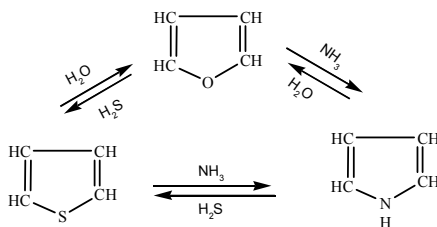
Այս հետերոցիկլերը իրենց բնույթով նման են արոմատիկ ածխաջրածիններին, որը բացատրվում է օղակում էլեկտրոնային ամպի որոշակի բաշխումով: Ածխածնի ատոմների p-էլեկտրոնների և հետերոատոմների ազատ էլեկտրոնային զույգի զուգորդման արդյունքում օղակում առաջանում է վեց p-էլեկտրոններից կազմված ընդհանուր էլեկտրոնային ամպ ինչպիսին արոմատիկ սեքստետն է բենզոլային օղակում:



Երեք O,S,N հետերոատոմներից թթվածինը ավելի էլեկտրաբացասական է և ազոտի համեմատությամբ ավելի ուժեղ է պահում էլեկտրոնները, հետևաբար ֆուրանում թթվածնի ազատ էլեկտրոնային զույգի մասնակցությունը զուգորդման մեջ ավելի թույլ է, քան պիրոլում:

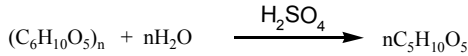
Ակնառու արոմատիկ բնույթ է ցուցաբերում թիոֆենը, որը բացատրվում է ծծմբի թույլ էլեկտրաբացասականությամբ ազոտի և թթվածնի համեմատ:

Ֆուրանը, թիոֆենը և պիրոլը. Al_2O_3 -ի ներկայությամբ 450°C -ում, ջրի, ամոնիակի և ծծմբաջրածնի ազդեցությամբ փոխադարձաբար վեր են ածվում մեկը մյուսին (Յուրևի ռեակցիա)։

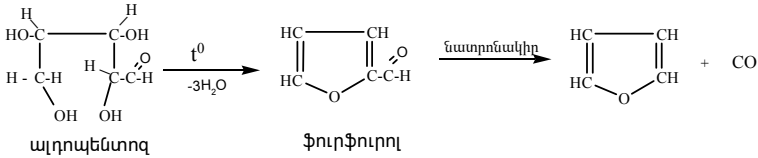


Ֆուրան: Ֆուրանի ստացման հիմնական ելանյութերից են ֆուրֆուրոլը և պիրոլործաթթուն:

Ֆուրֆուրոլը ստանում են պենտոզանները (բնափայտի թափոններ, ծղոտ, արևածաղկի սերմակճեպ, եգիպտացորենի կոթ և այլն) հիդրոլիզի ենթարկելով ծծմբական թթվի ներկայությամբ, առաջացած ֆուրֆուրոլը նատրոնակրի ազդեցությամբ դեկարբոնիլվում է վերածվելով ֆուրանի:

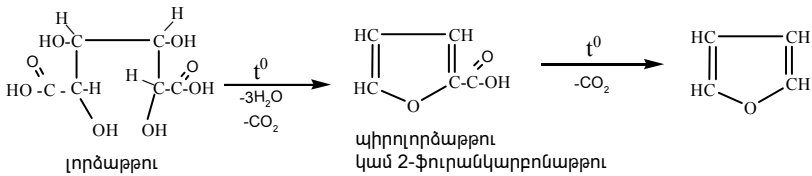


քսիլան
արաբան



ֆուրֆուրոլ

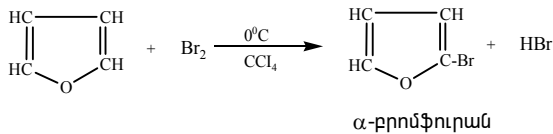
Պիրոլործաթյուն ստանում են լործաթյվի չոր թորումից, իսկ պիրոլործաթյվի դեկարբոքսիլումից ստանում են ֆուրան.



պիրոլործաթյու

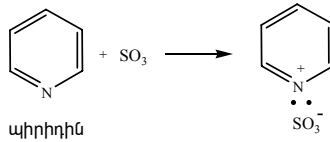
կամ 2-ֆուրանկարբոնաթյու

Ֆուրանի արոմատիկ հատկությունները ի հայտ են գալիս էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում՝ հալոգենացում, նիտրացում, սուլֆուրացում և այլն, որոնք ընթանում են առանց դժվարության α - և α' -ածխածինների մոտ, որտեղ էլեկտրոնային խտությունը ավելի մեծ է.

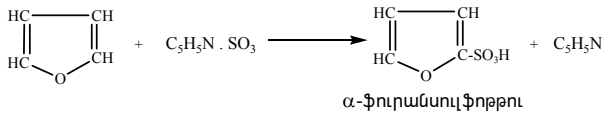


α -բրոմֆուրան

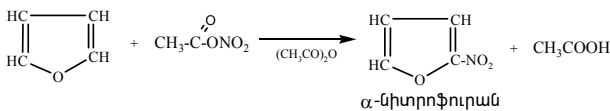
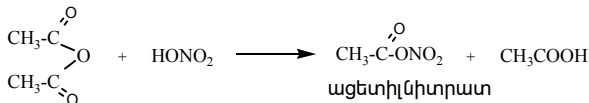
Ֆուրանային օղակը անկայուն է համքային թթուների ազդեցությանը: Օրինակ, ծծմբական թթվի ազդեցության տակ ֆուրանը խեժանում է, իսկ ազոտական թթվից ֆուրանն օքսիդանում է մինչև մալեինաթյու (օղակը ձեղքվում է): Դրա համար էլ սուլֆուրացումը և նիտրացումը տանում են մեղմ պայմաններում, այսպես սուլֆուրացումը կատարում են ծծմբական թթվի անհիդրիդով պիրիդինի միջավայրում.



Ծծմբական թթվի անհիդրիդը լուծվում է պիրիդինում առաջացնելով աղ (պիրիդինսուլֆոտրիօքսիդ)։

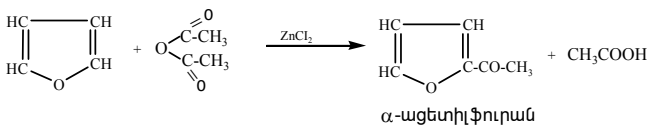


Նիտրացումը իրականացնում են հետևյալ կերպ.

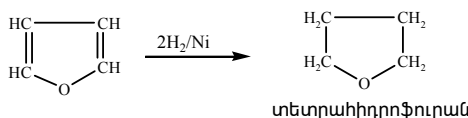


Փաստորեն ջրածնի իոնները խեժացնում են ֆուրանը, իսկ քացախաթթուն, որպես թույլ թթու վատ է դիսոցվում։

Ֆուրանի ացիլածանցյալները ստանում են մետաղների հալոգենիդների ներկայությամբ

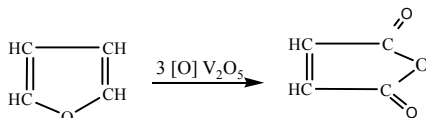


Ֆուրանային օդակի պակաս ակտիվ արոմատիկ բնույթը թիոֆենի և պիրոլի նկատմամբ մեծացնում է դրա ռեակցիոնունակությունը միացման ռեակցիաներում։ Ֆուրանը կատալիտիկ հիդրոլմից վեր է ածվում տետրահիդրոֆուրանի.



Այս օդակը բնության մեջ հանդիպում է ֆուրանոզների ձևով: Տետրահիդրոֆուրանը արժեքավոր լուծիչ է:

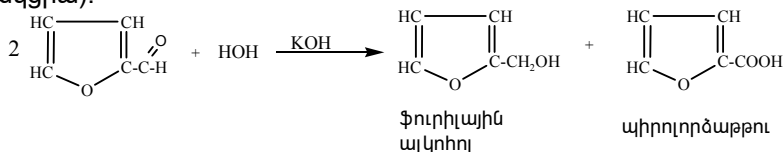
Ֆուրանի կատալիտիկ օքսիդացումից գոյանում է մալեինաթթվի անհիդրիդ.



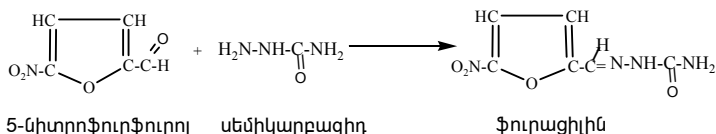
Սա արդյունաբերական նշանակություն ունեցող ռեակցիա է:

Ֆուրանի կարևոր ածանցյալներից է ֆուրֆուրոլը, որը պարունակում է ալդեհիդային խումբ, ստանում են պենտոզաններից (էջ 314):

Ֆուրֆուրոլի համար բնութագրական են ալդեհիդներին բնորոշ բոլոր ռեակցիաները: Հիմնային լուծույթում ֆուրֆուրոլի երկու մոլեկուլներից մեկը օքսիդանում է, մյուսը՝ վերականգնվում (Կանիցարովի ռեակցիա).

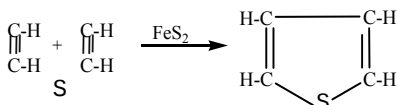


Ֆուրֆուրոլը ֆորմալդեհիդի փոխարեն օգտագործում են ֆենոլֆուրֆուրոլային խեժերի արտադրության մեջ, ֆուրիլսպիրտից նույնպես ստանում են պոլիմերներ, իսկ ֆուրանկարբոնաթթուներից՝ դեղանյութեր: Ֆուրֆուրոլի նիտրոածանցյալից ստանում են մանրէասպան դեղամիջոց՝ ֆուրացիլին.

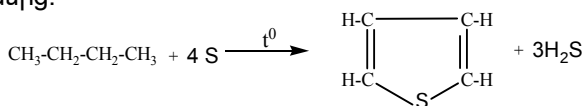


Թիոֆեն: Թիոֆենը առաջանում է քարածխի կոքսացման ժամանակ և թորվում է բենզոլի հետ: Քարածխի խեժից ստացվող բենզոլը միշտ պարունակում է թիոֆեն:

Սինթետիկ ճանապարհով թիոֆեն ստանում են ացետիլենից.

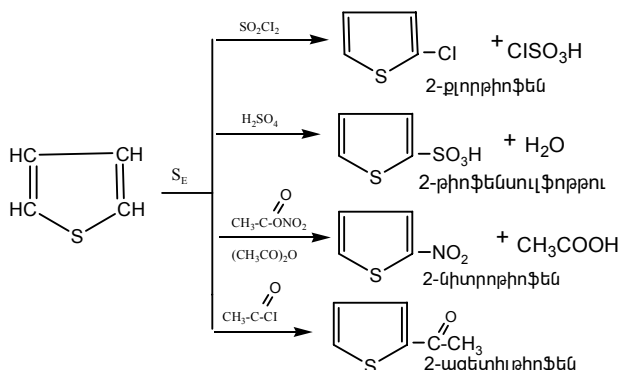


կամ բուտանից.

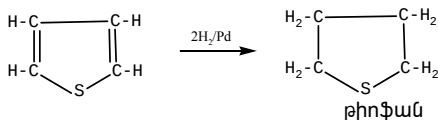


Թիոֆենը տիպիկ արոմատիկ միացություն է, որի մոտ արոմատիկ հատկությունները ավելի ցայտուն են, քան ֆուրանի և պիրոլի մոտ:

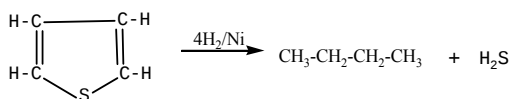
Ի տարբերություն ֆուրանի և պիրոլի թիոֆենի մոլեկուլն ավելի կայուն է, այն թթուներից չի քայքայվում, դյուրությամբ նիտրացվում է, հալոգենացվում, մտնում է սուլֆուրացման և Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիաների մեջ.



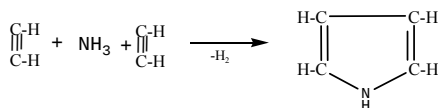
Թիոֆենը կայուն է օքսիդիչների և վերականգնիչների ազդեցության նկատմամբ: Ավելի դժվար է հիդրվում, քան ֆուրանը, կատալիտիկ վերականգնումից առաջացնում է տետրահիդրոթիոֆեն (թիոֆան).



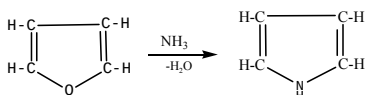
Բենզոլը թիոֆենից մաքրելու համար, վերջինս վերականգնում են մինչև ալկան.



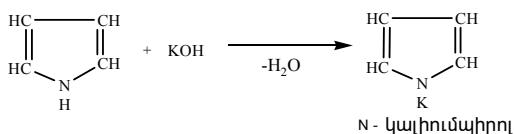
Պիրոլ: Պիրոլը պարունակվում է քարածխի խեժի, ոսկրի յուղի մեջ: Սինթետիկ ճանապարհով ստանում են ացետիլենից և ամոնիակից.



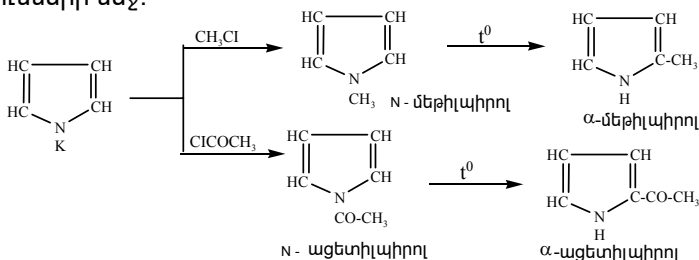
կամ Յուրևի ռեակցիայով՝ ֆուրանից.



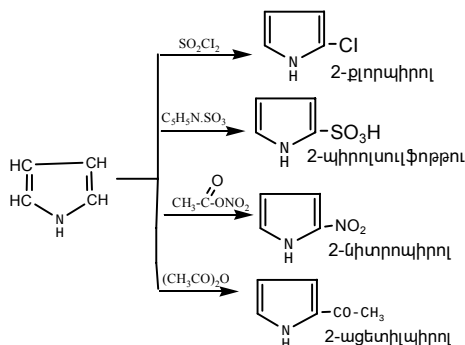
Չնայած պիրոլի մոլեկուլում առկա է NH-երկրորդային ամինախումբը, այն գործնականորեն հիմնային հատկություններ չի ցուցաբերում, որովհետև ազոտի p-էլեկտրոնները ներգրավված են օղակի միասնական π -էլեկտրոնային համակարգի մեջ, պիրոլը ցուցաբերում է թթվային հատկություն (NH-թթու), սակայն ավելի թույլ, քան ֆենոլը: Պիրոլը փոխազդում է կալիումի, նատրիումի կամ կալիումի հիդրօքսիդի խիտ լուծույթի հետ.



Այս աղը շատ ռեակցիոնունակ է և կարող է մտնել մի շարք փոխարկումների մեջ.

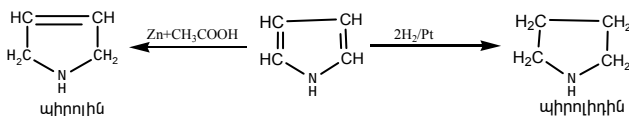


Գրածից երևում է, որ տեղակալումը այս դեպքում ևս տեղի է ունենում $\alpha(\alpha')$ դիրքում և ավելի դյուրին է իրականացվում, քան բենզոլի մոտ: Իր ռեակցիոնունակությամբ պիրոլը գտնվում է ֆուրանի և թիոֆենի միջև.

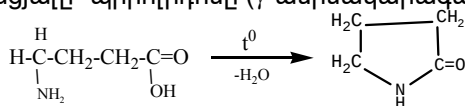


Պիրոլը զգայուն է թթուների ազդեցությանը, քայքայվում է ազոտական և ծծմբական թթուներից:

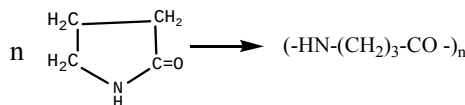
Պիրոլը, անջատման մոմենտին ջրածնով, վերականգնելիս գոյացնում է պիրոլին, իսկ կատալիտիկ հիդրոմից՝ պիրոլիդին:



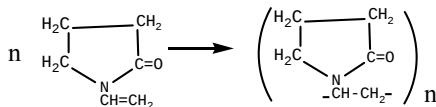
Պիրոլինը և պիրոլիդինը ուժեղ հիմքեր են և թթուների հետ առաջացնում են կայուն աղեր: Պիրոլիդինի ածանցյալներից հետաքրքիր է կարբոնիլային ածանցյալը՝ պիրոլիդոնը (γ -ամինակարագաթթվի լակտամը)



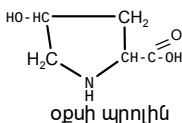
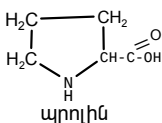
Պիրոլիդոնի պոլիմերումից ստանում են գծային պոլիմեր՝ նայլոն-4:



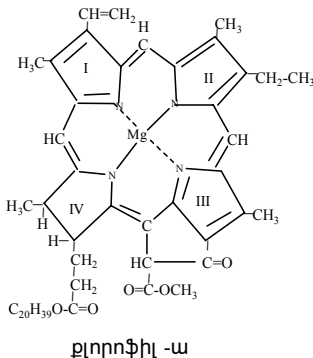
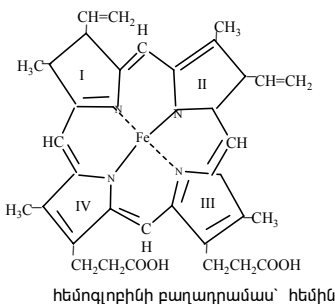
Պիրոլիդոնի մեկ ուրիշ ածանցյալ՝ N-վինիլպիրոլիդոնի պոլիմերումից ստանում են պոլիվինիլպիրոլիդոն, որը կիրառվում է որպես սոսինձ, կապակցող նյութ և արյան ավիշի փոխարինող (սինթետիկ ավիշ):



Պիրուլիդինի օդակը ընկած է մի շարք հետերոցիկլիկ ամինաթթուների կառուցվածքի հիմքում.



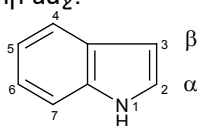
Պիրուլի օդակներից են կազմված **պորֆիրինները**, որոնց մետաղական ածանցյալները չափազանց կարևոր բնական միացություններ են: Մարդու և կենդանիների արյան կարմիր պիգմենտ հեմոգլոբինի մեջ պորֆիրինը կապված է երկաթի, իսկ բույսերի կանաչ պիգմենտ քլորոֆիլի մեջ՝ մագնեզիումի հետ: Գոյություն ունեն կառուցվածքով իրար նման երկու քլորոֆիլներ՝ քլորոֆիլ-ա՝ $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ և քլորոֆիլ-բ՝ $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$:



Քլորոֆիլ-բ-ն ի տարբերություն ա-ի II օդակում մեթիլային խմբի փոխարեն պարունակում է ֆորմալդեհիդի մնացորդ՝ -CH=O

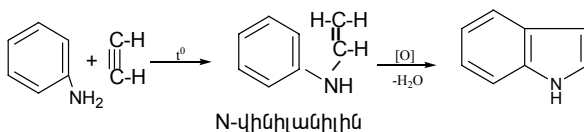
§ 11.2. Ինդոլ

Ինդոլը կամ α, β -բենզոպիրիդը՝ պիրոլի կոնդենսված ածանցյալն է, պարունակվում է քարածխային խեժի, ոսկրայուղի մեջ, որոշ ծաղիկների (հասմիկ) եթերայուղերի մեջ.

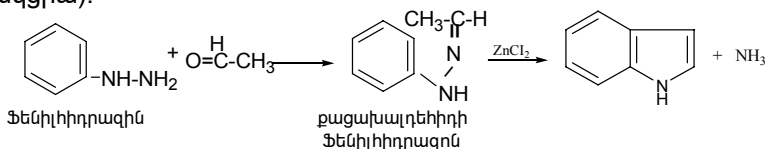


Սինթետիկ ճանապարհով ստանում են.

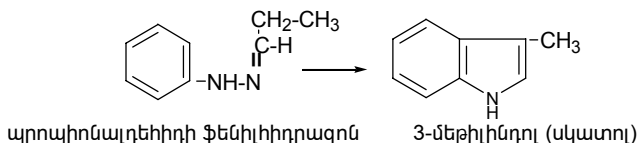
ա) Անիլինի գոլորշիները և ացետիլենը անցկացնելով շիկացած խողովակի միջով (Չիչիբաբինի ռեակցիա).



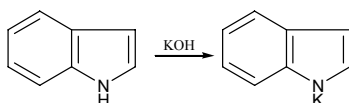
բ) Ֆենիլիդրազինի և քացախալդեհիդի փոխազդեցությամբ (Ֆիշերի ռեակցիա).



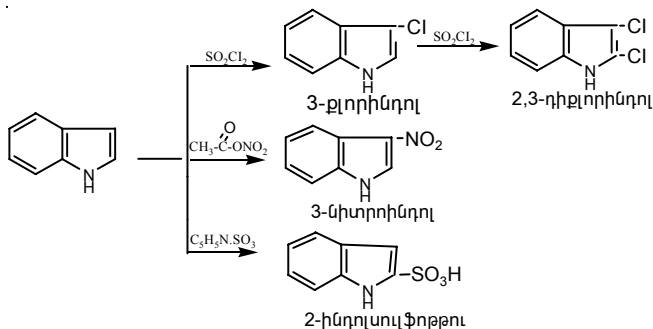
Այս ռեակցիայով ավելի լավ են ստացվում ինդոլի հոմոլոգները, եթե վերցվում են այլ ալդեհիդներ կամ կետոններ.



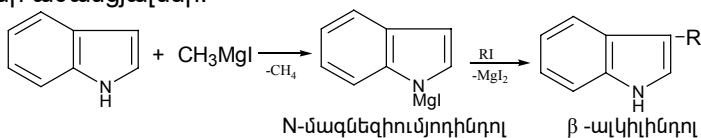
Ինդոլը իր հատկություններով նման է պիրոլին, ցուցաբերում է թույլ հիմնային և թույլ թթվային հատկություններ, առաջացնում է N-կալիումինդոլ.



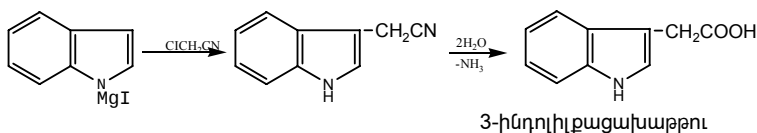
Ի տարբերություն պիրոլի էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիաները ընթանում են առավելապես β -տեղում (բացառությամբ սուլֆուրացման), իսկ եթե այն զբաղված է՝ α - դիրքում.



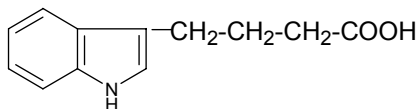
Կարևոր նշանակություն ունի ինդոլի մագնեզիումօրգանական միացությունների ստացումը, որոնց միջոցով կարելի է սինթեզել ինդոլի տարբեր ածանցյալներ.



Եթե N-մագնեզիումդինդոլը փոխազդեցության մեջ դրվի քլորացե-տոնիտրիլի հետ և առաջացած նիտրիլը հիդրոլիզվի, կառաջանա 3-ինդոլիլլքացախաթթու (հետերոաուքսին).



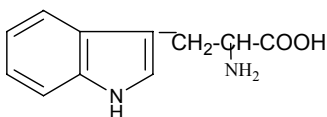
Հետերոաուքսինը ինչպես նաև 4-ինդոլիլկարազաթթուն՝



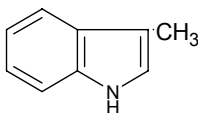
օգտագործվում են որպես բույսերի արմատակալմանը նպաստող միջոցներ, որովհետև խթանում են շիվերի արմատակալումը, ինչպես նաև բույսերի և դրանց առանձին օրգանների աճը:

Հետերոաուկսինը բույսերի աճի հորմոնն է, այն ոչ մեծ քանակներով գտնվում է բույսերի մեջ: Առաջանում է նաև դրոժներով, բորբոսասնկերով, բակտերիաներով:

Հետերոցիկլիկ միացությունների շարքում ինդոլի ածանցյալները գրավում են բացառիկ կարևոր դեր կենսաբանական ակտիվության բազմազան դրսևորումներով: Ինդոլի խմբի միացությունները նույնիսկ շատ փոքր կոնցենտրացիաներով ցուցաբերում են վառ արտահայտված ֆիզիոլոգիական ակտիվություն: Ինչպես արդեն նշվել է, անփոխարինելի ամինաթթուներից մեկը *տրիպտոֆանն* է, որը հանդիսանում է α -ամինա- β -ինդոլիլպրոպիոնաթթու:

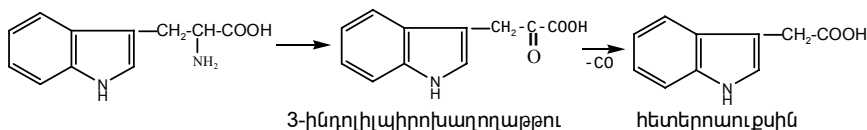


Տրիպտոֆանը մտնում է մի շարք սպիտակուցների կազմության մեջ, կարող է սինթեզվել ինդոլից, իսկ սպիտակուցների փտման ժամանակ, ինդոլի ածանցյալներն առաջանում են տրիպտոֆանից, օրինակ, *սկատոլը* (β -մեթիլինդոլ).

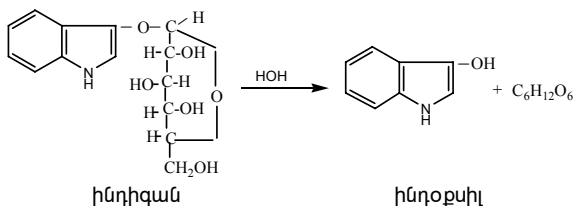


Սկատոլը թունագրկում է օրգանիզմը, կղանքի տհաճ հոտը պայմանավորված է սկատոլով, իսկ չնչին քանակները օգտագործվում են պարֆյուներիայում:

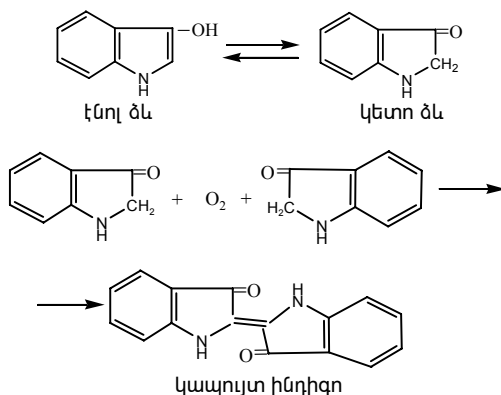
Տրիպտոֆանի մետաբոլիզմի ժամանակ դեզամինման ռեակցիայի հաշվին առաջանում է **հետերոաուքսին**.



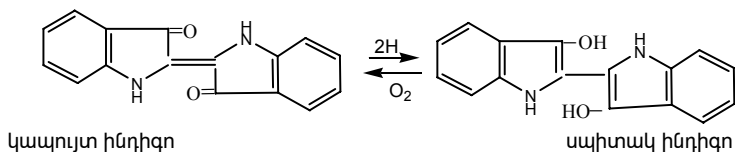
Ինդոլի ածանցյալների թվին է պատկանում *ինդիգո ներկանյութը*, որը մարդկությանը հայտնի է վաղ ժամանակներից: Այն ստանում են ինդոլի ածանցյալ՝ ինդօքսիլի օքսիդացումից, որը *ինդիգան* գլյուկոզիդի ձևով հանդիպում է որոշ բույսերի մեջ:



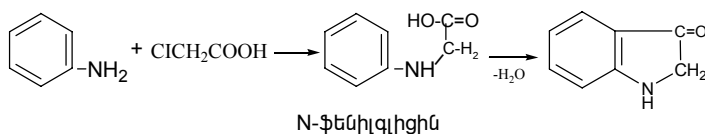
Ինդոքսիլը հանդես է գալիս երկու տաուտոմեր ձևերով.



Ինդիգոն կապույտ գույնի փոշի է, օգտագործվում է որպես ներկանյութ, այն շատ կայուն է, համարյա չի լուծվում սովորական լուծիչներում, թթուներում և հիմքերում: Օգտագործելուց առաջ ինդիգոն վերականգնում են հիմնային լուծույթում, առաջանում է էնոլ ձևը՝ սպիտակ (անգույն) ինդիգո, որը գտնվում է լուծված վիճակում: Ներկվող կտորը խորասուզում են սպիտակ ինդիգոյի լուծույթի մեջ, ապա պահում օդում: Օդի թթվածինը սպիտակ ինդիգոն օքսիդացնում է և կտորը ձեռք է բերում կապույտ գույն: Ներկման այս եղանակը կոչվում է «կուբային»:



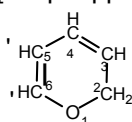
Ներկայումս ինդիգոյի սինթեզի համար ինդոքսիլը ստանում են անիլինի և քլորքացախաթթվի կոնդենսումով, NaNH_2 ներկայությամբ.



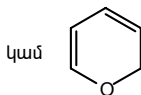
§11.3. Մեկ հետերոատոմով վեցանդամանի հետերոցիկլիկ միացություններ

ա) Թթվածին պարունակող

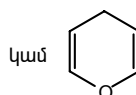
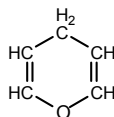
Վեցանդամ հետերոցիկլիկ միացություններից, որոնք պարունակում են մեկ ատոմ թթվածին, կարևորը *պիրանն* է, որը հանդես է գալիս երկու իզոմերների ձևով.



α -պիրան



կամ



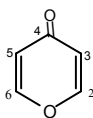
կամ

γ -պիրան

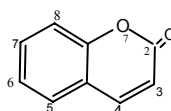
Ազատ վիճակում α - և γ -պիրանները ստացված չեն, սակայն դրանց ածանցյալները լայնորեն տարածված են բնության մեջ և ունեն քիմիական, կենսաբանական ու զործնական մեծ նշանակություն: Մոնոսախարիդները բնական միացությունների մեջ հիմնականում հանդես են գալիս պիրանոզային կառուցվածքով: Ծաղիկների և պտուղների մեծամասնությունը, ինչպես նաև մի շարք ալկալոիդներ հանդիսանում են պիրանների օքսիդացած ձևերի՝ *պիրոնների* ածանցյալները.



α -պիրոն



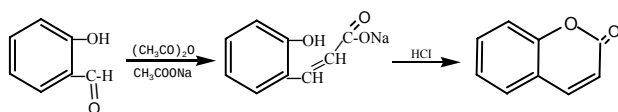
γ -պիրոն



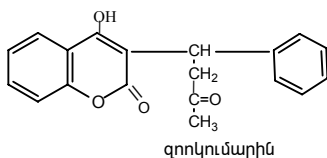
բենզո- α -պիրոն
/կուումարին/

ծանոթանանք այս խմբի մի քանի կրկոր ներկայացուցիչների հետ.

α -պիրոնի ածանցյալ՝ *կումարինը* հայտնաբերված է շատ բույսերի մեջ, հատկապես նրա պարունակությունը մեծ է իշառվույտի (донник), բուրուննավետ գետնաստղի (ясменник душистый), նվիրախոտի (зубровка) մեջ: Այն ունի թարմ հնձած խոտի բուրմունք, օգտագործվում է որպես բուրուննավետ միջոց թխվածքների, լիմոնադների, հոտավետ օձառների, ծխախոտի համար, ինչպես նաև որպես բաղադրամաս մրգային էսենցիաների մեջ: Արդյունաբերության մեջ կումարին ստանում են սալիցիլալդեհիդի և քացախաթթվի անհիդրիդի կոնդենսումով, նատրիումի ացետատի ներկայությամբ.

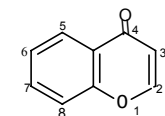


Կումարինի մի շարք ածանցյալներ կիրառվում են որպես ինսեկտիցիդներ (էջ 464), օրինակ, *զոոկումարինը*՝ [3-(α -ացետոնիլ-բենզիլ)-4-օքսիկումարին], որը օգտագործվում է դաշտային կրծողների դեմ.

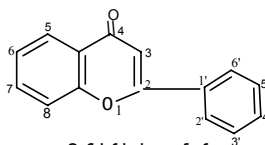


Զոոկումարինը թունավոր է մարդու և տաքարյուն կենդանիների համար:

γ -պիրոնի ածանցյալներից են *խրոմոնները* և *ֆլավոնները*.



բենզո- γ -պիրոն
/խրոմոն/



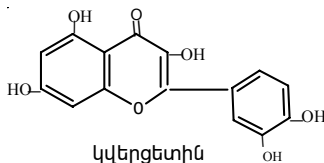
2-ֆենիլխրոմոն
/ֆլավոն/

Խրոմոնի կմախքն ընկած է բազմաթիվ բնական միացությունների կառուցվածքի հիմքում: Դրանք թվին է պատկանում E վիտամինների խումբը, որն առաջին անգամ անջատվել է ցորենի ծիլերի յուղից: Բուսական աշխարհում գլիկոզիդների ձևով, հատկապես շատ են տարած-

ված ֆլավոնի օքսիածանցյալները, որոնք 5,7, երբեմն էլ 3, 3', 4' դիրքերում պարունակում են հիդրօքսիլային խմբեր:

Շատ բույսերի կեղևի և բնափայտի, ինչպես նաև բազմապիսի ծաղիկների դեղին և դարչնագույն երանգները պայմանավորված են ֆլավոնի (լատիներենից flavus՝ դեղին) օքսիածանցյալների առկայությամբ:

Ֆլավոնների մեծ մասը դեղին պինդ նյութեր են, լուծվում են ալկալիների ջրային լուծույթներում (ֆենոլներին բնորոշ հատկություն) թթուներում (օքսոնիումային բնույթի) և հանդիսանում են բնական ներկեր: Այդ խմբի կարևոր և տարածված ներկայացուցիչներից է *կվերցետինը*, որն ազատ և գլյուկոզիդների ձևով գտնվում է գայլուկի (хмель), թեյի, դեղին շահարուկի (желтофола), տատրակի (мать-мачеха) ծաղիկների, ամերիկյան ներկող կաղնու (չորացրած և մանրացրած կեղևը ծառայում է բուրդը և մետաքսը ներկելու համար) և այլ բույսերի պիգմենտների մեջ:



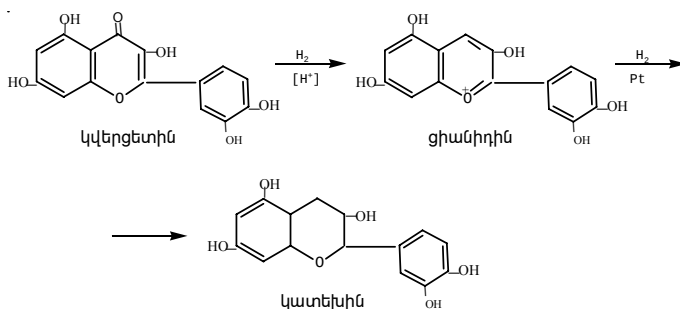
Կվերցետինի գլիկոզիդներից մեկը՝ *ռութինը* պատկանում է P խմբի վիտամինների խմբին, որոնց բացակայությունը սննդի մեջ մեծացնում է արյունատար անոթների թափանցելիությունն, առաջացնելով արյան տեղային գեղումներ:

Բուսական պիգմենտների մյուս տարածված խումբը, որով պայմանավորված են վարդագույն, կարմիր, մանուշակագույն և կապույտ երանգները, նույնպես հանդիսանում են α - և γ -պիրոնների ածանցյալներ և կոչվում են *անտոցիաններ կամ անտոցիանիններ* (հունարեն անտոս՝ ծաղիկ և անտոցիան՝ ծաղկի երանգ):

Անտոցիանների խմբի ջրալուծ բուսական պիգմենտները անտոցիանիդինների գլիկոզիդներն են, որոնց շաքարային բաղադրամասը կարող է լինել գլյուկոզ, գալակտոզ, երբեմն էլ պենտոզներ կամ այլ մոնոսախարիդներ:

Անտոցիանները հանդես են գալիս օքսոնիումային աղերի ձևով, որոնք մետաղների հետ առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ: Հիմնական գույնի վրա ազդում է նաև մետաղի տեսակը: Թիթեղյա ամաններում պահվող պահածոյացված պտուղները հաճախ փոխում են իրենց գույնը՝ անագի աղերի հետ պիգմենտների փոխազդեցության

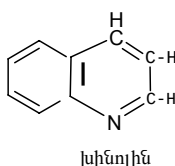
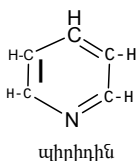
Կվերցեստինի վերականգնումից ստացվում է *ցիանիդին*, իսկ վերջինիս կատալիտիկ հիդրոլմից գոյանում է *կատեխին*.



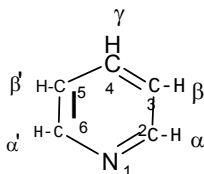
Կենդանի օրգանիզմում կատեխինները մեծացնում են արյունատար անոթների առաձգականությունը և կարգավորում դրանց թափանցելիությունը, որի համար էլ օգտագործվում են մազանոթների ֆունկցիայի խախտման հետ կապված հիվանդությունները բուժելու համար:

բ) Ազոտ պարունակող

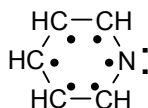
Ազոտ պարունակող վեցանդամ հետերոցիկլերից կծանոթանանք պիրիդինի և խինոլինի հետ:



§ 11.4. Պիրիդին



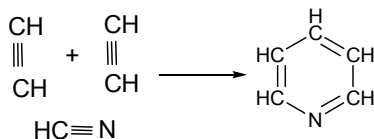
Արտաքնապես պիրիդինը հիշեցնում է բենզոլ, որի մեկ =CH-խումբը տեղակալված է ազոտի ատոմով: Պիրիդինի օղակում առաջանում է π -էլեկտրոնների արոմատիկ սեքստետ՝ ածխածնի հինգ ատոմների p-էլեկտրոնների և ազոտի p-էլեկտրոնի հաշվին: Բացի այդ, ազոտի մոտ մնում է ազատ էլեկտրոնային մեկ զույգ:



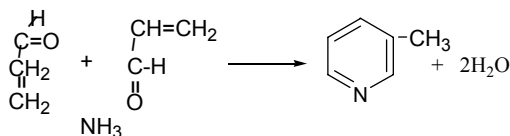
Ազոտի ատոմի ազդեցության շնորհիվ էլեկտրոնային ամպի բաշխումը օղակում անհամաչափ է, այն ավելի շատ է β - և ավելի պակաս α - և γ -ածխածնի ատոմների մոտ: π -էլեկտրոնային ամպը օղակի ատոմների հեռավորությունը կարճացնում է, ինչպես դա տեղի է ունենում բենզոլի կորիզում:

Պիրիդինը և իր հոմոլոգները պարունակվում են քարածխային խեժի և ոսկրայուղի մեջ:

Սինթետիկ ճանապարհով պիրիդին ստանում են ացետիլենը և ցիանջրածնական թթուն շիկացած խողովակների միջով անցկացնելով (Ռամզայի ռեակցիա)։



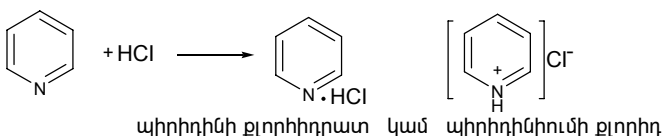
Կարբոնիլային միացությունների և ամոնիակի փոխազդեցությամբ ստանում են պիրիդինի հոմոլոգներ, օրինակ ակրոլեինի և ամոնիակի կոնդենսումից առաջանում է β -մեթիլպիրիդին (պիկոլին)



Պիրիդինի հատկությունները: Պիրիդինը անդուր, սուր յուրահատուկ հոտով հեղուկ է, լավ է լուծվում ջրում և օրգանական լուծիչներում:

Պիրիդինը ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգի հաշվին ցուցաբերում է հիմնային հատկություններ, սակայն պիրիդինի հիմնային հատկությունները ավելի թույլ են արտահայտված, քան երրորդային ալիֆատիկ ամիններինը, որովհետև պիրիդինում ազոտը գտնվում է sp^2 -հիբրիդացված վիճակում, իսկ ալիֆատիկ ամիններում՝ sp^3 -հիբրիդացված վիճակում:

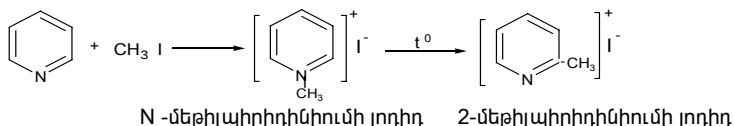
Ուժեղ հանքային թթուների հետ պիրիդինը առաջացնում է աղեր.



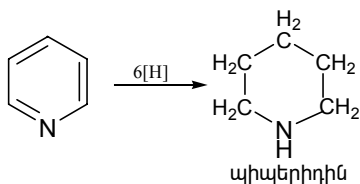
Ազոտի մոտ պահպանված ազատ էլեկտրոնային զույգի հաշվին կոմպլեքսներ է առաջացնում նաև ապրոտոնային թթուների, օրինակ SO_3 -ի հետ:

Ինչպես արդեն ասվել է (էջ 438) պիրիդին սուլֆուրիօքսիդը մեղմ սուլֆուրացնող միջոց է թթուներից քայքայվող հետերոցիկլերի՝ ֆուրանի, պիրոլի համար:

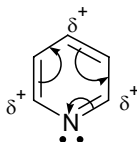
Ածխաջրածինների հալոգենածանցյալների հետ երրորդային ամինների պես պիրիդինն առաջացնում է N-ալկիլպիրիդինիումի աղեր, որոնք իզոմերվելիս վեր են ածվում 2-ալկիլպիրիդինիումի ածանցյալների.



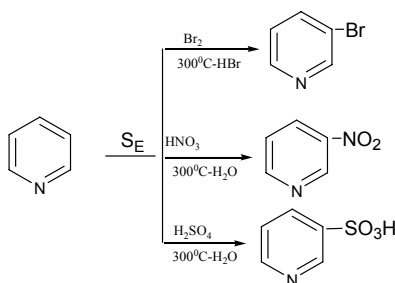
Պիրիդինի հիմնային հատկություններն ուժեղանում են, երբ այն հիդրվում և առաջացնում է պիպերիդին, պիրիդինը վերականգնում են նատրիումով՝ սպիրտի մեջ.



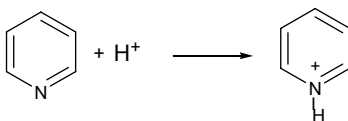
Պիրիդինը, որպես արոմատիկ համակարգ կայուն է տաքացման և օքսիդիչների նկատմամբ ($K_2Cr_2O_7$, HNO_3), մտնում է էլեկտրոֆիլ տեղակայման ռեակցիաների մեջ, որոնք ավելի մեծ դժվարությամբ են ընթանում քան բենզոլի մոտ, պատճառը π -էլեկտրոնային ամպի անհամաչափ բաշխումն է օղակում ազոտի ձգող ազդեցության շնորհիվ (ի տարբերություն պիրոլի ազոտի), որի արդյունքում էլեկտրոնային խտությունը պակասում է $\alpha(\alpha')$ և γ -դիրքերում և ավելանում է β -դիրքում.



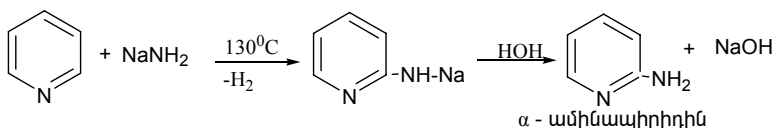
Դրա համար էլեկտրոֆիլ տեղակայման ռեակցիաները իրականացվում են ավելի խիստ պայմաններում, քան բենզոլի հետ և ուղղվում են դեպի β -դիրքը.



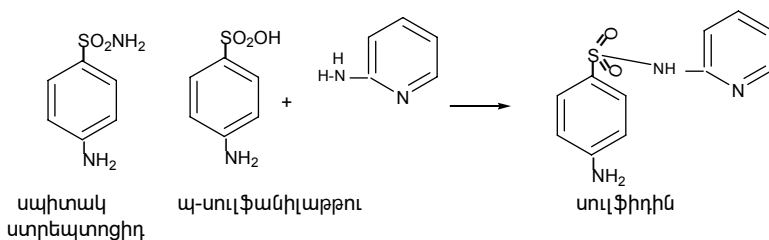
Տեղակալումը դժվարանում է նաև նրանով, որ էլեկտրոֆիլ ռեագենտները (N^+O_2 , S^+O_3H) գործում են թթվային միջավայրում, որտեղ պիրիդինը վեր է ածվում աղի, ազոտի ատոմը վեր է ածվում ամոնիումի դրական լիցքավորված իոնի, այսինքն դառնում է ավելի էլեկտրոնակցեպտոր և պասիվացնում է օղակն ավելի մեծ չափով.



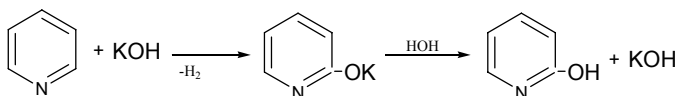
Պիրիդինը կարող է մտնել նաև նուկլեոֆիլտեղակայման ռեակցիաների մեջ, որոնց ընթացքում օդակ մտնող խմբերը զրավում են 2,4 կամ 6 տեղերը, որտեղ փոքր է էլեկտրոնային ամպի խտությունը և մատչելի է դառնում նուկլեոֆիլռեագենտների համար, այսպես, պիրիդինը նատրիումի ամիդի հետ տաքացնելիս առաջանում է 2-ամինապիրիդին.



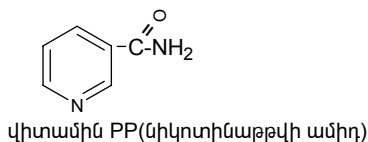
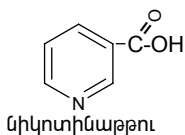
Ամինապիրիդինն օգտագործում են սուլֆամիդային դեղանյութերի ստացման համար, օրինակ, սուլֆիդինը, որը դիտվում է սպիտակ ստրեպտոցիդի ածանցյալ.



Պիրիդինի գուորշիներով չոր կալիումի հիդրօքսիդի վրա ազդելիս գոյանում է α-օքսիպիրիդին.



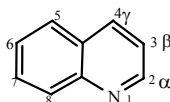
Պիրիդինի կորիզը մտնում է վիտամին PP-ի կազմության մեջ: Վերջինս նիկոտինաթթվի (β-պիրիդինկարբոնաթթվի) ածանցյալն է.



Վիտամին PP-ն օգտագործում են պելլագրա և որոշ այլ հիվանդություններ բուժելու համար: Նիկոտինաթթուն և իր ամիդը տարածված են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում, հիմնականում նուկլեոտիդների ձևով, հատկապես մսի, կաթի, ձկների մեջ: Պիրիդինը և պիրիդինը բնության մեջ տարածված են նաև ալկալոիդների ձևով (էջ 457):

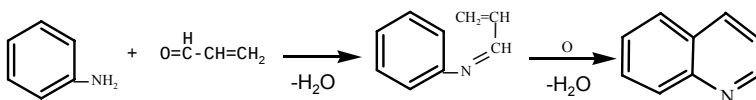
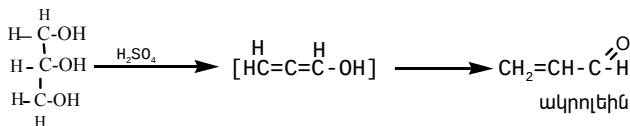
§11.5.Խինոլին

Բենզոլի և պիրիդինի կոնդենսումից առաջացած համակարգ է՝ բենզապիրիդին:



Խինոլինը և իր շատ հոմոլոգները անջատվում են քարածխային խեժից, ոսկրայտից և որոշ տեղերի նավթից:

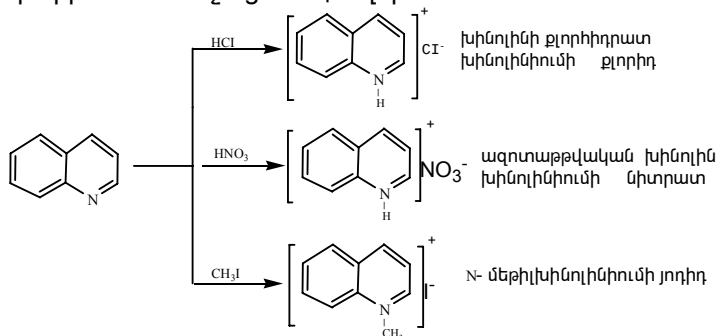
Սինթետիկ ճանապարհով խինոլին ստանում են Սկրաուպի սինթեզով՝ անիլինի, գլիցերինի և ծծմբական թթվի խառնուրդի տաքացմամբ:



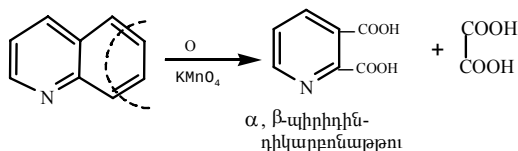
Անիլինի հոմոլոգների հետ ակրոլեինի փոխազդեցությունից ստացվում են խինոլինի տարբեր ածանցյալներ:

Հատկությունները: Խինոլինը յուղանման հեղուկ է, բնորոշ հոտով, վատ է լուծվում ջրում, բայց լավ՝ օրգանական լուծիչներում:

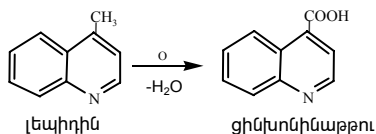
Ուժեղ թթուների (երրորդային ամինների տիպով) և ալկիլհալոգենիդների հետ առաջացնում է աղեր.



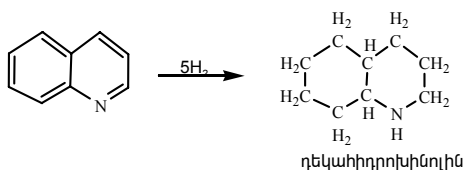
Օքսիդիչների ազդեցությանը օքսիդանում է խինոլինի բենզոլային կորիզը.



Խիւնդիւնի հոնդուգների օքսիդացման ժամանակ, օքսիդանում է կողմնային շղթան մինչև համապատասխան թթու, իսկ խիւնդիւնային օղակը մնում է անփոփոխ.



Խինոյինը լրիվ վերականգնելիս միացնում է ջրածնի տաս ատոմ և վեր է ածվում ուժեղ հիմքի՝ դեկահիդրոխինոյինի.



Տեղակալման ռեակցիաներում խինոլինը իրեն դրսևորում է և՛ որպես բենզոլ և՛ որպես պիրիդին, բայց կոնդենսված օղակների առկայության շնորհիվ ցուցաբերում է որոշ յուրահատկություններ: Այսպես, էլեկտրոֆիլտեղակալման ռեակցիաներն ընթանում են բենզոլային օղակի 5 և 8 դիրքերում, իսկ նուկլեոֆիլտեղակալումը՝ պիրիդինի օղակի α և γ դիրքերում:

Խինոլինի օղակը պարունակվում է ալկալոիդների մոլեկուլներում, սինթետիկ դեղամիջոցների մեջ՝ խինին (էջ 459): Խինոլինն օգտագործում են ներկերի, դեղամիջոցների արտադրության մեջ:

§11.6. ԱԼԿԱԼՈՒՂՆԵՐ

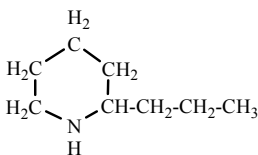
Ալկալոիդներ են կոչվում ազոտ պարունակող, հիմնային հատկություններով օժտված հետերոցիկլիկ միացությունները, որոնք ցուցաբերում են բարձր կենսաբանական ազդեցություն, մեծ քանակներով թույներ են, իսկ փոքր քանակներով՝ դեղամիջոցներ:

Ալկալոիդները բացառապես բուսական ծագումով նյութեր են և մարդկությանը հայտնի են շատ վաղ ժամանակներից: Բույսերը կամ դրանցից անջատված թուրմերը հնում օգտագործվել են որպես քնաբեր միջոցներ (օպիումը՝ կակաչի սերմերից), հակամալարիային դեղեր (խինինի ծառի կեղևը) և այլն:

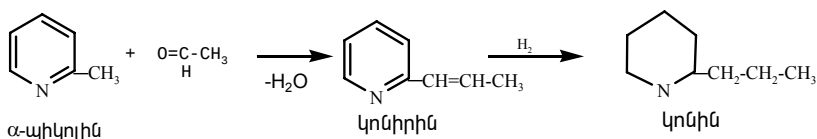
Ներկայումս անջատված են մոտ 2000 տարբեր ալկալոիդներ, որոնց մեծ մասը երկշաքիլավոր բույսերի մեջ են հայտնաբերված: Ալկալոիդները հիմնականում կուտակվում են բույսերի սերմերում, արմատներում, տերևներում, կեղևում և մեծ մասամբ գտնվում են օրգանական թթուների՝ (խնձորաթթու, կիտրոնաթթու, գինեթթու, օքսալաթթու) աղերի ձևով: Միևնույն բույսի մեջ միաժամանակ կարող են լինել մի քանի ալկալոիդներ: Մեծամասնությունը ջրում լուծելի են: Ենթադրվում է, որ ալկալոիդները մասնակցում են նյութափոխանակությանը, հատկապես սպիտակուցների և շաքարների փոխանակման պրոցեսներին:

Ալկալոիդները դասակարգվում են ըստ իրենց կազմի մեջ մտնող հետերոցիկլերի: Ստորև բերվում են համեմատաբար հայտնի և պարզ ալկալոիդներ:

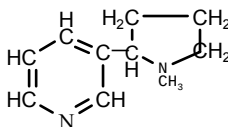
Պիրիդինի խումբ: *Կոնին*՝ α -պրոպիլպիպերիդին հայտնաբերված է գինազոխի (болиголов) մեջ:



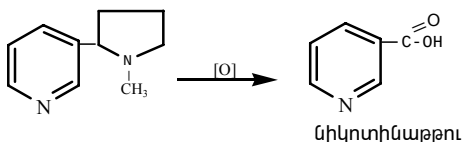
չափազանց թունավոր է, առաջացնում է մկանների և նյարդային համակարգի կաթված, դրա համար էլ որպես դեղամիջոց չի կիրառվում: Կոնինի կառուցվածքը հաստատված է սինթեզով. α -պիկոլինը քացախալիդեհիդի հետ կոնդենսվելիս առաջանում է α -պրոպենիլպիրիդին (կոնիրին), որի վերականգնումից գոյանում է կոնին:



Նիկոտին՝ β -(N-մեթիլ- α -պիրոլիդիլ) պիրիդին



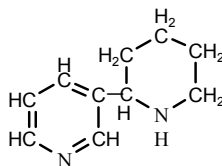
Պարունակվում է ծխախոտի տերևների և արմատների, ինչպես նաև որոշ այլ բույսերի մեջ կիտրոնաթթվական աղի ձևով: Նիկոտինն ուժեղ թույն է, փոքր չափաքանակով գրգռում է նյարդային համակարգը, մեծ քանակներով կաթվածահարում է շնչուղիները, դադարացնում սրտի աշխատանքը: Մարդու համար մահացու չափաքանակը 40մգ է: Հակաթույնը ատրոպինն է: Նիկոտինի օքսիդացումից առաջանում է նիկոտինաթթու (β -պիրիդին կարբոնաթթու).



Նիկոտինն օգտագործվում է անասնաբուժության մեջ մաշկի մակաբուծային հիվանդությունները բուժելու համար:

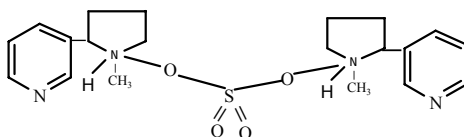
Մեծ քանակներով որպես ինսեկտիցիդ կիրառվում է նիկոտինսուլֆատը:

Անաբազին՝ α -պիպերիդիլ - β -պիրիդին, անջատել են վայրի ելաբույսից (ежовник) պարունակվում է նաև ծխախոտի մեջ,

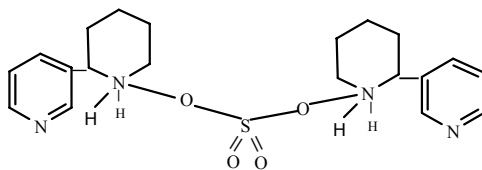


նիկոտինի իզոմերն է, նույնպես թունավոր է և բժշկության մեջ չի կիրառվում: Օգտագործվում է անասնաբուժության մեջ կենդանիների խուզող որքինի (стригуший лишай) և ոջլոտության (вшивость) բուժման համար:

Անաբազինսուլֆատը նիկոտինսուլֆատի պես կիրառվում է որպես ինսեկտիցիդ պտղատու և բանջարանոցային մշակաբույսերը պաշտպանելու համար.



նիկոտինսուլֆատ

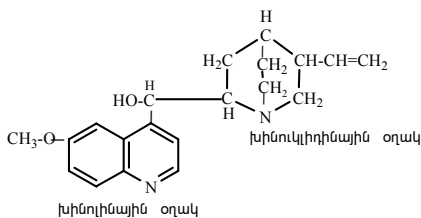


անաբազինսուլֆատ

խինոլինի խումբ: խինին

խինինը անջատվել է խնածառի կեղևից 1820թ.:

խինոլինի մոլեկուլը պարունակում է հետերոցիկլային երկու տարբեր համակարգ. խինոլինային օղակ և խինուկլիդինային օղակ.



Խինինի կառուցվածքը հաստատվել է մի շարք փոխարկումներով և սինթեզով 1944թ.:

Առ այսօր Խինինը համարվում է մալարիայի դեմ օգտագործվող լավագույն դեղամիջոցներից մեկը, այն ախտահարում է մալարիա հարուցող միկրոօրգանիզմների պրոտոպլազման:

ԳԼՈՒԽ XII

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԳՅՈՒՂԱՏՆՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ

ԲՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՄԱՐԴԸ

Բույսերի և կենդանիների պաշտպանության խնդիրը վնասատուներից մարդու մոտ առաջ է եկել, երբ սկսել է մշակել և աճեցնել բույսերը, ընտելացնել կենդանիները: Ներկայումս հայտնի են մոտ 70000 տարբեր տեսակի միայն միջատներ, որոնք վնաս են հասցնում մարդուն, տնային կենդանիներին, բույսերին, բերքին: Վերջին տարիներին օգտագործվել են մոտ 550 քիմիական միացություններ (**պեստիցիդներ**) կենդանիները և բույսերը վնասատուներից պաշտպանելու համար:

Պեստիցիդների արտադրությունը առեւտլի գիտահետազոտական աշխատանք է և բազմատոննաժ արդյունաբերական արտադրություն: Ամեն տարի աշխարհում հայտնվում են 50 նոր պեստիցիդներ: 10 հազար փորձարկված նոր միջոցներից գործնական կիրառություն է գտնում միայն մեկը, իսկ 70 հազար հետազոտվող նյութերից բարձր ընտրողականություն է ցուցաբերում մեկ պատրաստուկ:

Սակայն հենց առաջին տարում պեստիցիդների կիրառությունից տնտեսական եկամուտը մոտ վեց անգամ գերազանցում է կատարված ծախսերը:

Չնայած պաշտպանության առկա միջոցներին գյուղատնտեսական մշակաբույսերի բերքի կորուստը վնասատուներից ամբողջ աշխարհում հասնում է 20%-ի:

Բնության պահպանությունը ապահովելու համար վնասակար ազդեցությամբ օժտված նյութերի լայնածավալ կիրառությունը պետք է խիստ հսկողության տակ դրվի: Օրըստօրե շրջակա միջավայրի վիճակը վատանում է: Դա արտահայտվում է գետերի, հողի, մթնոլորտի աղտոտմամբ, որին նպաստում է ոչ միայն պեստիցիդների կիրառությունը, այլև բազմատոննաժ պարարտանյութերի ներմուծումը հողի մեջ: Պարարտանյութերի զգալի մասը լվացվում է անձրևներով և ընկնում գետերի մեջ: Սա նպաստում է ալմանկտոնի աճին, որը նվազեցնում է թթվածնի պարունակությունը և նպաստում ձկների ոչնչացմանը:

Զնայած մաքրման միջոցառումներին քիմիական գործարանները միլիոնավոր տոննաներով վնասակար թափոններ են նետում գետերը: Շատ երկրներում չի բավարարում խմելու ջուրը: Սինթետիկ լվացող միջոցները օրըստօրե գործածությունից դուրս են մղում բնական ճարպերից ստացվող օձառներին, իսկ միկրոօրգանիզմները, որոնք որպես սնունդ օգտագործում են զույգ ածխածնի ատոմով բնական ճարպաթթուները, չեն մարսում սինթետիկ լվացող միջոցների կենսա ածխածնի ատոմներ պարունակող շղթաները: Հետևաբար միլիոնավոր տոննաներով օգտագործվող սինթետիկ միջոցների զգալի մասը կուտակվում է գետերում և ծովերում: Տարբեր տիպի վթարների հետևանքով համաշխարհային օվկիանոս է թափվում մեծ քանակությամբ նավթ: Զերմաէլեկտրակայանների աշխատանքի արդյունքում մթնոլորտ է թափանցում SO_2 , իսկ ավտոմոբիլները արտազատում են CO և NO :

Բերված օրինակները վկայում են, որ բնության կենսաբանական հավասարակշռության պահպանումը մարդկությանը հուզող շատ կարևոր խնդիրն է: Դրա համար բույսերի և կենդանիների պաշտպանության միջոցներ օգտագործելիս պետք է չվնասել բնությունը: Բնության վնաս հասցնելը դյուրին է, բայց այն վերականգնել ոչ միայն դժվար է, երբեմն նույնիսկ անհնար, անհնար է նաև պեստիցիդների կիրառության արգելքը, որը նշանակում է բերքի զգալի կորուստ: Ըստ երևույթին ապագան պատկանում է վնասատուների դեմ յուրահատուկ պայքարին, օրինակ կենսաբանական ներգործությամբ:

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Բույսերի և կենդանիների պաշտպանության քիմիական միջոցները վնասատուներից, հիվանդություններից և մոլախոտերից կոչվում են **պեստիցիդներ**:

Գյուղատնտեսության մեջ ամենից շատ կիրառվում են պեստիցիդների հետևյալ խմբերը.

I. Ինսեկտիցիդներ: Բույսերը, մթերքը վնասող, ինչպես նաև մակաբույծ և հիվանդություններ փոխանցող միջատների ոչնչացման քիմիական միջոցներ:

II. Հերբիցիդներ: Մոլախոտերի դեմ պայքարի քիմիական միջոցներ:

III. Ֆունգիցիդներ: Բույսերի հիվանդությունների և սնկային հիվանդությունների դեմ պայքարի միջոցներ:

IV. Բույսերի աճի կարգավորիչներ: Այս խմբի մեջ բացի անմիջականորեն բույսերի և սերմերի աճի խթանիչներից մտնում են օգտակար հատկություններով նյութեր՝

Դեֆոլյանտներ: Առաջացնում են տերևաթափ

Դեսիկանտներ: Ավելորդ ծաղիկները և սերմնարանները հեռացնող միջոցներ

Ռետարդանտներ: Ցողունի ամրությունը մեծացնող նյութեր

V. Ռեպելենտներ: Մարդկանց, կենդանիների, բույսերի, շինությունների վրա միջատների հարձակումները խրտնեցնող, վանող միջոցներ:

VI. Ատրակտանտներ: Միջատները հրապուրող միջոցներ:

VII. Խեմոստերիլիզատորներ: Վնասակար օրգանիզմների բազմացման ընդունակությունը կանխող կամ ոչնչացնող միջոցներ:

Կարճ ակնարկով կանգ առնենք ակտիվ և ներկայումս կիրառվող հայտնի պեստիցիդների վրա:

Պեստիցիդները պետք է բավարարեն հետևյալ պահանջներին.

1. Վնասատուների դեմ պեստիցիդների թունավոր մեծ ազդեցությունը պետք է փոքր լինի մարդու, տնային կենդանիների, օգտակար բույսերի, միջատների և միկրոօրգանիզմների վրա ($LD_{50} > 1000 \text{ մգ/կգ}$)*:

2. Բնական պայմաններում պատրաստուկը պետք է վեց ամսվա ընթացքում քայքայվի: Բերքի մեջ մնացորդային քանակները պետք է բացակայեն:

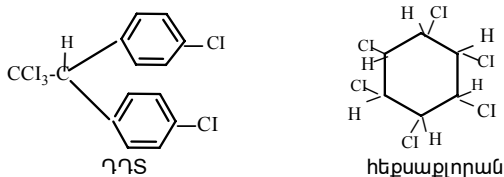
3. Հատուկ ուշադրություն պետք է դարձնել պեստիցիդների հնարավոր զենետիկ ազդեցությանը մարդու, կենդանիների, օգտակար միջատների և բույսերի վրա, ինչպես նաև պոտենցիալ կանցերոգենությանը:

Ինսեկտիցիդներ

Ինսեկտիցիդները բաժանվում են խմբերի ըստ միջատների վրա ներգործության եղանակների: Եթե ինսեկտիցիդի թունավոր ազդեցությունը բացահայտվում է, երբ այն ընկնում է վնասատուի աղիքների մեջ, ապա ինսեկտիցիդը պատկանում է *աղիքային ինսեկտիցիդների խմբին*: Ինսեկտիցիդները, որոնք վնասում են միջատների ծածկույթները կոչվում են *կոնտակտային ինսեկտիցիդներ*: Ամուր անթափանց թաղանթներով, բայց ծոող հատկություններով օժտված միջատները ոչնչացվում են բույսերի տերևների և արմատների միջով թափանցող ինսեկտիցիդներով: Ինսեկտիցիդների այդ խումբը ստացել է *սիստեմային ինսեկտիցիդներ* անունը:

* LD_{50} -այն նվազագույն չափաքանակն է, որով փորձարկվող կենդանիների 50% մահանում է:

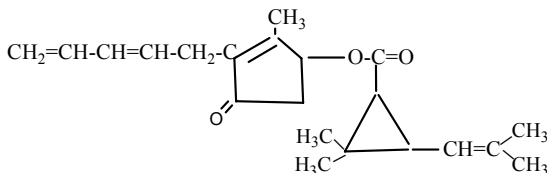
Կոնտակտային ինսեկտիցիդներ: Մինչև անցյալ դարի 70-ական թվականները որպես սինթետիկ կոնտակտային ինսեկտիցիդներ կիրառվում էին մի շարք պոլիհալոգեն ածանցյալներ, որոնցից լայն կիրառություն էին ստացել 4,4-դիքլորդիֆենիլտրիքլորթթանը (ԴԴՏ) և հեքսաքլորցիկոհեքսանը (ՀՔՑՀ, հեքսաքլորան):



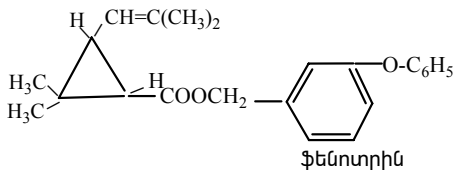
Այս պատրաստուկները մատչելի են և էժան (էջեր 116, 365): Սրանք և ընդհանրապես պոլիհալոգենածանցյալների մեծամասնությունը շատ կայուն միացություններ են, բնական պայմաններում շատ դանդաղ են քայքայվում և կուտակվում են կենդանի օրգանիզմների մեջ: Այդ պատճառով ԴԴՏ-ն հանված է արտադրությունից: Մյուս լուրջ խնդիրը կայանում է նրանում, որ ինսեկտիցիդների երկարատև կիրառությունից միջատները ընտելանում են դրանց ազդեցությանը (ծեռք են բերում ռեզիստենտություն): Օրինակ, ԴԴՏ-ի 40 տարվա գործածությունից միջատները տվել են դրա նկատմամբ կայուն սեռունդներ:

Կոնտակտային ինսեկտիցիդների խմբի մեջ ուշադրության են արժանի *պիրետրինները*, որոնց ազդող նյութը *պիրետրումն* է՝ բնական ինսեկտիցիդ, անջատվում է երիցուկի որոշ տեսակներից:

Պիրետրինների նկատմամբ միջատները ռեզիստենտություն չեն ցուցաբերում, չնայած դրանք կիրառության մեջ են մտել 1830թ.: Բացի այդ պիրետրինները վնասակար չեն կենդանիների համար: Դրանց թերությունը անկայունությունն է պահպանման ժամանակ: Այս խմբի ինսեկտիցիդներից ամենաազդեցիկը՝ ցիկլիկ կետոսպիրտ՝ պիրետրոլոնի և խրիզանտեմաթթվի էսթերն է:

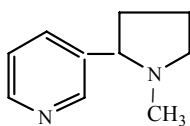


Անցյալ դարի 80-ական թվականներից սկսվել է սինթետիկ պիրետրոիդների արտադրությունը, որոնք իրենց ազդեցությամբ մոտենում են բնականին և միաժամանակ կայուն են պահպանման ժամանակ, դրանց ներկայացուցիչը *ֆենտորին* է և իր որոշ ածանցյալները.

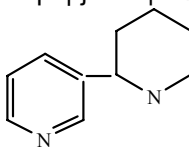


Պիրետրոիդների մետաբոլիզմը սկսվում է էսթերային խմբի հիդրոլիզով, որի արգասիքները զուրկ են պեստիցիդային ակտիվությունից: Պիրետրոիդների թերությունը դրանց բարձր արժեքն է (դժվարամատչելիությունը):

Բնական ալկալոիդներից նիկոտինը և անաբազինը (էջ 459) աչքի են ընկնում իրենց կոնտակտային ակտիվությամբ, սակայն սահմանափակ կիրառություն ունեն բարձր թունունակության պատճառով.

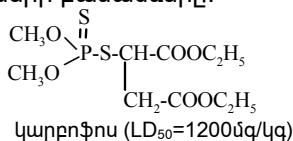
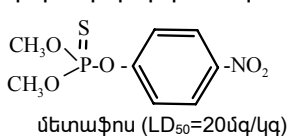


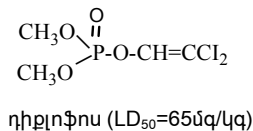
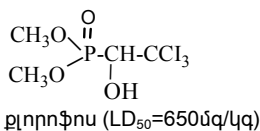
նիկոտին



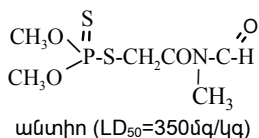
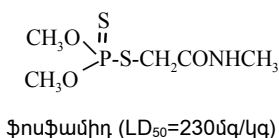
անաբազին

Կարևոր կոնտակտային ինսեկտիցիդների խմբին են պատկանում ֆոսֆորի բազմաթիվ օրգանական ածանցյալները՝ ֆոսֆորական, թիո- և դիթիոֆոսֆորական, ֆոսֆոնական թթուների ածանցյալները, որոնք միանալով վնասատուների ֆերմենտների հետ, խախտում են կենսազործունեությունը: Դրանց թերությունը բարձր թունունակությունն է: Ինսեկտիցիդի ֆոսֆորական թթվի մնացորդում թթվածնի ատոմի փոխարինումը ծծմբով, իջեցնում է պատրաստուկի թունունակությունը չազդելով ինսեկտիցիդային ակտիվության վրա: Այդ խմբի ինսեկտիցիդները բնական պայմաններում քայքայվում են: Ստորև բերվում են մի քանի ֆոսֆորօրգանական ինսեկտիցիդների բանաձևերը.





Սիստեմային ինսեկտիցիդներ: Սիստեմային ինսեկտիցիդների լայնածավալ կիրառությունը որոշ չափով արգելակվում է դրանց թունունակության և դանդաղ մետաբոլիզմի պատճառով: Հաճախ օգտագործվում են դիթիոֆոսֆորական թթվի էսթերները և ամիդները, օրինակ.



Ֆոսֆամիդի մետաբոլիզմը բույսերում սովորաբար կատարվում է երեք շաբաթվա ընթացքում, որն սկսվում է եթերային և թիոէթերային խմբերի հիդրոլիզով:

Հերբիցիդներ

Հերբիցիդները բաժանվում են երկու մեծ խմբերի.

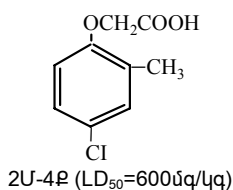
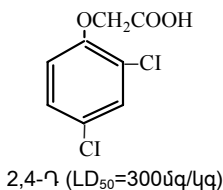
ա) Համատարած ազդեցությամբ հերբիցիդներ, որոնք ոչնչացնում են բույսերի բոլոր տեսակները

բ) Ընտրողական ազդեցությամբ հերբիցիդներ, որոնք ոչնչացնում են որոշակի տեսակի բույսեր (օրինակ միաշաքիլ) և անվտանգ են մյուս տեսակների համար:

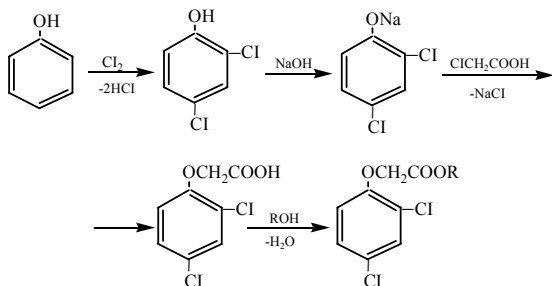
Յուրաքանչյուր խմբի հերբիցիդները ևս բաժանվում են ենթախմբերի՝ *կոնտակտային*, որոնք ազդում են բույսերի վերգետնյա մասերի հետ շփվելիս և *սիստեմային*, որոնք թափանցում են բույսերի մեջ դրանց ծածկույթի կամ հողի լուծույթի հետ շփվելիս: Կիրառվող հերբիցիդների թիվը շատ մեծ է: Մենք կանգ կառնենք երեք հիմնական և ավելի հեռանկարային, սիստեմային հերբիցիդների՝ արիլօքսիկարբոնաթթուների, տրիազինների և տեղակալված միզանյութերի խմբերի վրա:

Արիլօքսիկարբոնաթթուներ: Տեղակալված արիլօքսիկարբոնաթթուները ընտրողական ազդեցությամբ սիստեմային հերբիցիդներ են, ոչնչացնում են միաշաքիլների (հացազգիների) ցանքերում երկշաքիլ մոլիսխոտերը: Այս խմբի փորձարկված միացություններից ամենահե-

ռանկարայինները հանդիսանում են 2,4-դիքլորֆենոքսիքացախաթթվի (2,4-Դ) և 2-մեթիլ-4-քլորֆենոքսիքացախաթթվի (2Մ-4Ք) ածանցյալները.

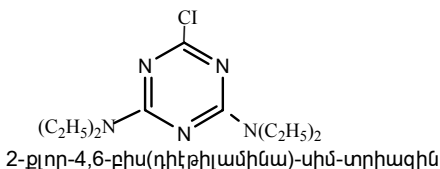
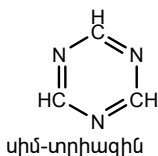


Այս միացությունների հերքիցիդային ազդեցությունը դրսևորվում է 0,01%-ից բարձր կոնցենտրացիաներում, իսկ 0,001%-ից ցածր կոնցենտրացիաներում հանդես են գալիս որպես աճի խթանիչներ: Ավելի բացահայտ հերքիցիդային ակտիվությամբ օժտված են այդ թթուների էսթերները և հիմնականում դրանք են կիրառվում: Օրինակ, 2,4-Դ-ի էսթերները ստանալու համար նախ ֆենոլը քլորացնում են, առաջացած 2,4-դիքլորֆենոլից ստանում են նատրիումի ֆենոլատ, որը քլորքացախաթթվի հետ փոխազդելով վեր է ածվում 2,4-Դ-ի, իսկ վերջինս սպիրտների հետ ռեակցվելով առաջացնում է համապատասխան էսթերներ.



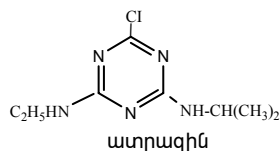
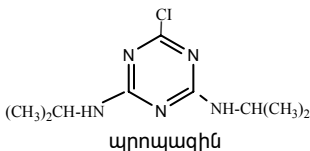
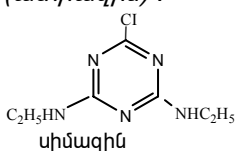
Լայն կիրառություն են գտել 2,4-Դ-ի բուտիլային (*բուտապոն*) և օկտիլային (*օկտապոն*) էսթերները, որոնց մետաբոլիզմը բույսերում սկսվում է բենզոլի կորիզի հիդրօքսիլումով, դրան հետևում է էսթերային խմբի հիդրոլիզը, ապա խաբխվում է արոմատիկ համակարգը:

Տրիագինի խումբ: 1955թ. առաջին անգամ նկարագրվեցին 2-քլոր-4,6-բիս(դի-էթիլամինա)-սիմ-տրիագինի հերքիցիդային հատկությունները.

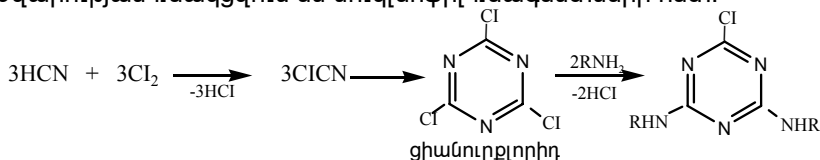


Պատրաստուկը տաքարյունների համար քիչ թունունակ է ($LD_{50}=5000$ մգ/կգ), չի ազդում շատ մշակաբույսերի վրա (ստեպլին, կաղամբ, լոլիկ, վարունգ և այլն) 10կգ/հա չափաքանակով և իսպառ ոչնչացնում է շատ մոլխոտներ:

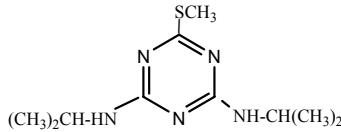
Այս շարքի միացությունների ուղղությամբ կատարված հետազոտությունները բացահայտեցին մի շարք քիչ թունունակ ($LD_{50}\approx 2000$ մգ/կգ) միացություններ՝ 2-քլոր-4,6-բիս (էթիլամինա)-սիմ-տրիագին (*սիմագին*), 2-քլոր-4,6-բիս (իզոպրոպիլամինա)-սիմ տրիագին (*պրոպագին*), 2-քլոր-4-էթիլամինա-6-իզոպրոպիլամինա-սիմ-տրիագին (*ատրագին*) .



Այս հերբիցիդները արտադրության մեջ ստանում են պարզ և մատչելի եղանակներով: Ցիանջրածնի և քլորի փոխազդեցությունից ստանում են քլորցիան, վերջինիս տրիմերումից գոյանում է ցիանուր քլորիդ, որի քլորի երկու ատոմները շատ ռեակցիոնունակ են և առանց դժվարության ռեակցվում են նուկլեոֆիլ ռեագենտների հետ.

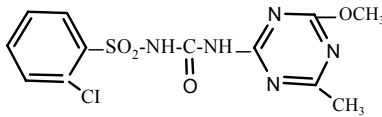


Մոլեկուլում երրորդ քլորի ատոմի տեղակալումը որևէ ֆունցիոնալ խմբով իրականացվում է ավելի խիստ պայմաններում: Սիմ-տրիագինի եռտեղակալված ածանցյալներից լայն կիրառություն են ստացել 2-մեթիլթիո- և 2-մեթոքսիածանցյալները, օրինակ *պրոմետոքինը*.



Տրիագինների մետաբոլիզմի ընթացքում սկզբից պոկվում են հալոգենի, ալկօքսի-, ալկիլթիո- և ալկիլամինախմբերը, այնուհետև քայքայվում է արդյունքում առաջացած տրիօքսիտրիագինային կորիզը:

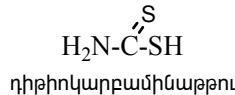
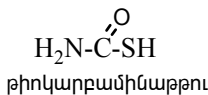
Տեղակալված միզանյութերի խումբ: Անցյալ դարի 60-ական թվականներին արտոնագրվել է այս դասի միացությունների առաջին ներկայացուցիչ՝ *գլիհը* (սուլֆուրոն)



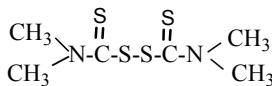
Գլիհի ակտիվությունը չափազանց մեծ է: Այն ընտրողաբար ազդող հերբիցիդ է, ոչնչացնում է հացազգիների և վուշի ցանքերում երկշաքիլավոր մոլախոտերը ընդամենը 15գ/հա չափաքանակով, համարյա անվնաս լինելով տաքարյունների համար ($LD_{50}=5000$ մգ/կգ): Չնայած գլիհի բարձր արժեքին, բերքի հավելումը երբեմն հասնում է 50%-ի: Ներկայումս ինտենսիվ աշխատանքներ են տարվում այդ դասի հերբիցիդների ստացման ուղղությամբ:

Ֆունգիցիդներ

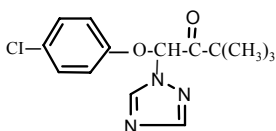
Որպես կանոն ֆունգիցիդները հաճախ օգտագործվում են հիվանդության կանխարգելիչներ, քան հիվանդ բույսերի բուժամիջոցներ: Անցյալ դարի 40-ական թվականներին որպես հեռանկարային ֆունգիցիդներ առաջարկվեցին թիո- և դիթիոկարբամինաթթվի ածանցյալները.



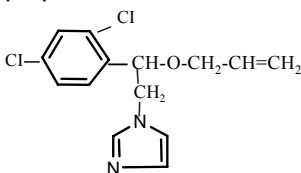
Տաքարյունների նկատմամբ լինելով քիչ թունոնակ այս խմբի միացությունները օժտված են հակասնկային լայնածավալ ազդեցությամբ: Դրանց կարևոր ներկայացուցիչը տետրամեթիլթիուրամդիսուլֆիդն է (ՏՄԹԴ)



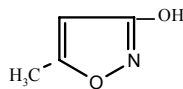
50-ական թվականներից ներդրվում են ազոտային հետերոցիկլերով սխառնային ֆունգիցիդներ.



բայլետոն

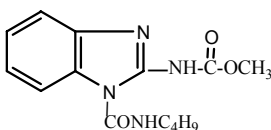


ֆունգաֆլոր



խիմեկսազոլ

Բամբակենու թառամունը կանխելու նպատակով լայնորեն օգտագործվում է *բենոմիլը*.



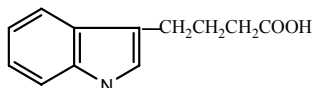
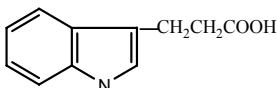
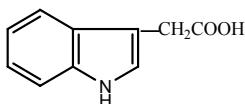
Որոշ նշված ֆունգիցիդները քիչ թունոնակ են տաքարյունների համար ($LD_{50} \approx 6000 \text{ մգ/կգ}$) և հաջողությամբ օգտագործվում են սնկային հիվանդությունների դեմ:

Բույսերի աճի կարգավորիչներ

Որոշ օրգանական միացություններ, աննշան քանակներով, նպաստում են բույսերի աճին (արագանում է ցողունի երկարումը, խթանվում է ծաղկումը, ավելանում է բողբոջների քանակը): Աճի խթանիչներով բարձրացնում են խոտհարքների բերրիությունը, արագացնում են ծառատեսակների աճը, մեծացնում են որոշ բանջարանոցային մշակաբույսերի բերքատվությունը:

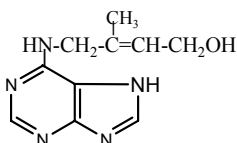
Բույսերի աճին նպաստող ազդեցությամբ օժտված նյութերը բաժանվում են երեք դասի. ինդոլիլկարբոնաթթուներ, քինիններ և գիբերելիններ (ամենահեռանակային միացություններ):

Ինդոլիլկարբոնաթթուներ: Վեգետատիվ բազմացման ժամանակ արմատակալման լավագույն խթանիչներն են հանդիսանում 3-ինդոլիլքացախաթթուն (հետերոաուքսին), β -(3-ինդոլիլ)պրոպիոնաթթուն և γ -(3-ինդոլիլ) կարագաթթուն.

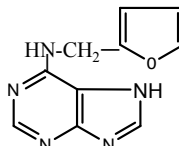


Այս նյութերը կոչվում են աուքսիններ և կատարում են բույսերի հորմոնների դեր (ֆիտոհորմոններ): Աուքսինները բույսերում գտնվում են աննշան քանակությամբ:

Քինիններ: Հետերոաուքսինից բացի բույսերի ծիլերից անջատված է ադենինի խմբի չհագեցած սպիրտ՝ զեատինը, որը ուժգնորեն խթանում է բուսական բջիջների աճը: *Ջեատինի* բազմաթիվ համանման միացություններից (քինիններից) բարձր ակտիվություն է ցուցաբերել միայն 6-ֆլուրֆուրիլամինապուրինը (*կինետինը*):



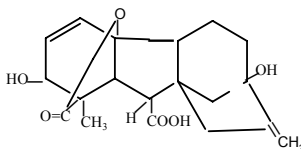
զեատին



կինետին

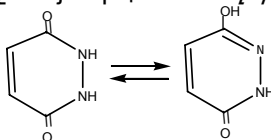
Լավ արդյունքներ են ստացվել քինինների և ինդոլիլկարբոնաթթուների համատեղ կիրառումից:

Գիբերելիններ: Այս տիպի միացությունները անջատվել են «ֆուգարիում» տիպի սնկերի և մի քանի բարձրակարգ բույսերի կենսագործունեության արգասիքներից: Դրանք ունեն բավականին բարդ կառուցվածք: Ներկայումս անջատված են մոտ երեսուն միացություններ, որոնցից ամենաակտիվը *գիբերելաթթուն* է, որն ունի պենտացիկլիկ կառուցվածք:



Գիբերելինները խթանում են բարձրակարգ բույսերի մեծամասնության աճը, ծաղկումը, ծլումը և հանգույցների թիվը:

Որպես աճի խթանիչ հայտնի է նաև *մալեինաթթվի հիդրազիդը*:



որը սկզբում կիրառվել է որպես դեֆոլյանտ բամբակենու մեխանիկական հավաքի ժամանակ:

Լայնորեն օգտագործվում է քիչ թունունակ ($LD_{50} \approx 4000 \text{ մգ/կգ}$) դրոպալը (*թիդիագուրոն*), որն ազդում է 150 գ/հա չափաքանակով:



Ներկայումս եղանակներ են մշակվում աճի խթանիչները նաև բույսերի պաշտպանության նպատակով օգտագործելու համար: Այսպես, հողի մշակումը աճի խթանիչով (կինետին) մինչև ցանքը, արագացնում է մոլախոտերի աճը, որոնց կարելի է ոչնչացնել հերբիցիդների փոքր քանակներով: Յորենի ցանքերի մշակումը ռետարդանտով (քլորխոլինքլորիդ) կանխում է բույսերի ճկումը և ցողունի պատերը հաստացնելով պաշտպանում է արմատավզիկի փտումը:

Անգլիական կենսաքիմիկոսները առաջարկել են օգտագործել հորմոնային խթանիչներ մատղաշների (հորթեր, խոճկորներ) քաշը արագ ավելացնելու համար:

Բույսերի աճը ճնշելու համար կարելի է օգտագործել ֆենօքսիքացախաթթվի, կումարինի որոշ ածանցյալներ և այլն:

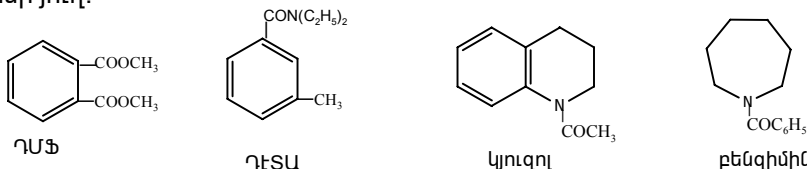
Ռեպելենտներ

Ռեպելենտներ ըստ իրենց ազդեցության լինում են.

ա) *օլֆակտորներ*՝ միջատների հոտառության զգայարանների վրա ազդող միջոցներ. դիմեթիլֆթալատ ($\Gamma\Phi\Phi$), մ-դիէթիլտոլուամիդ ($\Gamma\text{ԷՏԱ}$), ացետիլտետրահիդրոխինոլին (կյուզոլ):

բ) *կոնտակտային*՝ ազդում են համային օրգանների վրա. բենզոիլ-հեքսամեթիլենիմին (բենզիմին):

գ) *քողարկող*՝ ոչնչացնում են միջատներին զայթակրող հոտը՝ կիտոնի յուղ.



Հաստատված է, որպեսզի նյութը օժտված լինի ռեպելենտ ազդեցությամբ պետք է պարունակի բարդ եթերային կամ ամիդային խմբեր և ունենա որոշակի եռման ջերմաստիճան ($250\text{--}350^\circ\text{C}$):

Ամենալավ ռեպելենտ ազդեցությամբ են օժտված ԴԵՏԱ-ն, բենզի-միըր, որոնց մաշկի վրա քսելիս գործում են մինչև 6 ժամ, իսկ հագուստի վրա փչելիս՝ պաշտպանում են միջատներից մի քանի շաբաթ:

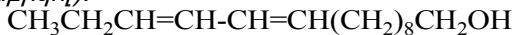
Ատրակտանտներ

Սիջատների մեծամասնության գոյությունը պայմանավորված է հրապուրող որոշակի նյութերով, որոնց միջոցով կարողանում են կեր ձարել, գտնել անհրաժեշտ բույսը կամ հակառակ սեռի անհատին:

Հատուկ հետաքրքրություն են ներկայացնում սեռական ատրակտանտները, քանի որ սերնդի շարունակության բնագոյը ամենաուժեղն է միջատների մոտ: Այն նյութերը որոնք անջատվում են մեկ սեռի միջատներից հակառակ սեռի անհատներին հրապուրելու համար կոչվում են **սեռական ատրակտանտներ**: Դրանք պատկանում են **տե-լերոններ** կամ **ֆերոմոններ** կոչվող նյութերի թվին, որոնց արժեքը և հեռանկարայնությունը պայմանավորված է այդ դասի միացությունների յուրահատուկ ներգործությամբ: Ի տարբերություն ինսեկտիցիդների, որոնք բացի վնասատուներից ոչնչացնում են նաև օգտակար միջատների, սեռական ատրակտանտները ազդում են խիստ յուրահատուկ, հակառակ դեպքում չէր պահպանվի տեսակի անադարտությունը: Ֆերոմոնները բնական նյութեր են, որոնք ընկնում են շրջակա միջավայր միջատների գոյության օրից և անվնաս են ինչպես իրենք, այնպես էլ դրանց մետաբոլիտները: Պարզագույն դեպքում ֆերոմոնը տեղավորում են վնասատուները ոչնչացնող թակարդի մեջ: Գործնականում հաճախ կարգավորում են վնասատուների կուտակումը մինչև որոշակի սահման: Ֆերոմոնների միջոցով կարելի է ճշգրիտ որոշել վնասատուների թիվը և ինսեկտիցիդների անհրաժեշտ քանակը: Սեռական ատրակտանտները փչելով մթնոլորտի մեջ կարելի է ապակողմնորոշել արուներին և դրանով նվազեցնել էգերի բեղմնավորման տոկոսը: Ատրակտանտների մեծամասնությունը պատկանում է միացությունների երեք դասի.

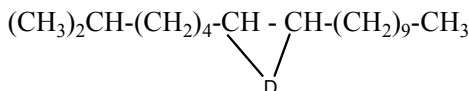
- 1) Չհագեցած սպիրտներ և դրանց եթերները
- 2) Ալիֆատիկ թթուներ
- 3) Տերպենանման միացություններ

1959թ. Բուտենանտը հաստատեց շերամի որդի էգի սեռական ատրակտանտի կառուցվածքը: 500000 էգերի գեղձերից անջատվել էր ընդամենը մի քանի միլիգրամ սպիրտ՝ տրանս-10-ցիս-12-հեքսադեկադիենոլ-1 (*բամբիկոլ*).



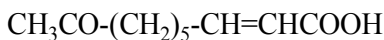
Բամբիկոլի մյուս տարածական իզոմերները ակտիվ չեն:

1970թ. Բաերլը և ուրիշները ցույց տվեցին, որ անտառների և պտղատու ծառերի վնասատու տարազույգ մետաքսագործի սեռական ատրակտանտն ունի երկտեղակալված էթիլենօքսիդի կառուցվածք.

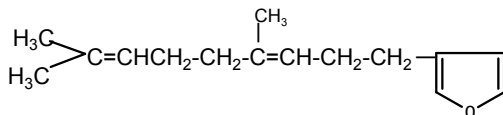


այն անվանեցին *դիսպարլուր*:

Երկրորդ խմբին պատկանող միացությունները հայտնի դարձան Բատլերի աշխատանքների շնորհիվ: Նա ցույց տվեց, որ էգ մեղուները արտադրում են տելերգոն, որը խանգարում է աշխատող մեղուների ծվադրմանը և մայր մեղուների աճին, այսինքն կարգավորում է փերակի կյանքը: Այդ *տելերգոնը տրանս-9-օքսո-2-դեցենայթթուն է*.

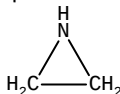


Երրորդ խմբի միացություններից է *դենդրոլիզին* ֆերոմոնը, որն անջատվում է մրջյունների հատուկ տեսակից և ունի տերպենոիդային կառուցվածք.

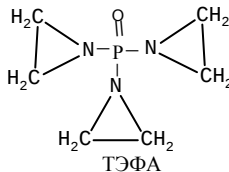


Խեմոստերիլիզատորներ

Վերջին տարիներին պարզվել է, որ էթիլենիմինի որոշ ածանցյալներ ճնշում են միջատների բազմացման ընդունակությունը: Այդ խմբի միացություններից է *ԴՓԱ*-ն:



էթիլենիմին

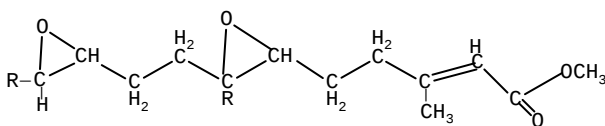


ԴՓԱ

Հայտնի է, որ էթիլենիմինի բոլոր ածանցյալներն ազդում են տաքարյունների գենետիկ համակարգի վրա, որի համար այս պատրաստուկները պետք է կիրառվեն մեծ զգուշությամբ:

Իր ազդեցությամբ այդ խմբի միացություններին մոտ է միջատների յուլենիլային հորմոնը (JH):

Այդ հորմոնը կարգավորում է միջատների թրթուրների մաշկափոխությունը խոչընդոտելով դրանց վերածումը հարսնյակների: Աննշան քանակով JH ներմուծելով թրթուրի մեջ, առաջանում են հսկա, բայց ոչ կենսունակ ձևեր: Մայերի և ուրիշների աշխատանքներով պարզվել է, որ JH-ը իրենից ներկայացնում է չհագեցած թթվի եթեր, որը պարունակում է երկու թթվածնավոր օղակներ.



R = CH₃, C₂H₅

Պրոստագլանդիններ: Պրոստագլանդիններն օժտված են կենսաբանական մեծ ազդեցությամբ, ունեն անոթալայնիչ, սրտի աշխատանքի ռիթմը փոփոխելու հատկություն, ազդում են լյարդում գլիկոգենի սինթեզին, լիպիդների տրոհմանը, ցիկլիկ ԱՄՖ-ի կուտակմանը, էգերի սեռական ցիկլի վրա և այլն:

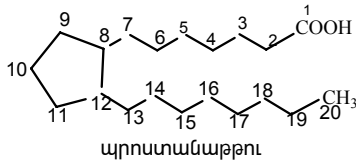
Պրոստագլանդինների ազդեցությունը իրականացվում է բջջային մեմբրանների մակարդակով, այն կապված է հորմոն-ռեցեպտոր փոխազդեցությամբ, դրա համար էլ ազդող չափաքանակները գտնվում են 10⁻⁵-10⁻⁶ գ սահմաններում: Օգտագործելով դրանց ազդեցությունը սեռական օրգանների վրա, հնարավոր է կտրուկ ձևով մեծացնել անասունների արհեստական բեղմնավորումը և պակասեցնել ստերոլությունը:

Կարակուլեգործության մեջ պրոստագլանդինները կարող են կարևոր դեր խաղալ, այն է, առաջացնել պտղի ցանկալի վիժում:

Պրոստագլանդինների կիրառությունը հնարավորություն է տալիս կարգավորելու գյուղատնտեսական կենդանիների սեռական ցիկլերը դրանց բազմացման ինդուստրիալ մեթոդների զարգացման համար:

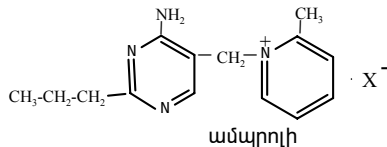
Պրոստագլանդինների լայն կիրառությանը խանգարում է դրանց անկայունությունը (արագ քայքայվում են պահպանման ժամանակ և կենդանի օրգանիզմի մեջ ներմուծելիս), բացի այդ ունեն կենսաբանական ազդեցության լայն սպեկտր, այսինքն, ազդելով որևէ կենսական ֆունկցիայի վրա, միաժամանակ, դժբախտաբար, որպես կանոն, դիպչում են և շատ ուրիշների:

Բնական և սինթետիկ պրոստագլանդինները հանդիսանում են պրոստանաթթվի ածանցյալներ.



Անասնակերի հավելումներ

Տավարի, խոզերի, տնային թռչունների բազմացման և կերակրման ժամանակ կերային խառնուրդին ավելացնում են մի շարք քիմիական միացություններ, որոնք կոչվում են հավելումներ: Դրանք վիտամիններ են (A, B₁, B₂, B₆, B₁₂, D₃, E, K, կալցիումի պատկերացում, ֆոլաթթու, խոլինի հիդրոքլորիդ, նիկոտինաթթու), կերային հակաբիոտիկներ, օրինակ, ֆլավոնիցին, վիրգինամիցին, սպիրամիցին և թիրոզին: Թռչունների կերին ավելացնում են նաև, այսպես կոչված, *կոկսիդիոստատիկներ* (պարազիտներից առաջացող թռչունների որովայնի հիվանդությունը կանխող միջոցներ), օրինակ *ամպրոլի* հակաբիոտիկը:



Բացի այդ ավելացվում են աճի խթանիչներ (նիտրովինի կամ կարբադոքսի ազոտային միացություններ), հակաօքսիդիչներ (վիտամինների կայունացման համար), ամինաթթուներ (լիզին, մեթիոնին):

Տավարի և գառների կերի մեջ խառնում են միզանյութ:

Ի վերջո կերերին ավելացնում են որոշ մետաղների աղեր միկրոտարրերի մակարդակը պահպանելու համար:

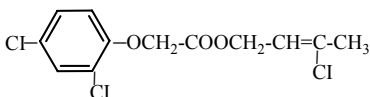
ՀԳԱՀ-ի ՊԵՏՑԻՑԻԴՆԵՐԻ ՊՐՈԲԼԵՄԱՅԻՆ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐԻԱՅԻ ԿՈՂՄԻՑ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԵՎ ՓՈՐՁԱՐԿՎԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԱՌՈՏ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐ

1960թ. Հայկական գյուղատնտեսական ինստիտուտի ընդհանուր քիմիայի ամբիոնին կից ստեղծվեց պետացիդների սինթեզի և փորձարկման լաբորատորիան քիմիական գիտությունների դոկտոր, ակադեմիկոս Վ.Վ.Դովլաթյանի նախաձեռնությամբ:

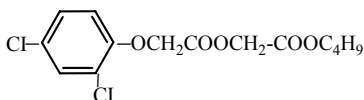
Անցած 50-ամյակի ընթացքում լաբորատորիայում նպատակային սինթեզի միջոցով սինթեզված և ուսումնասիրված են ավելի քան 8000 նոր օրգանական միացություններ: Դրանց շարքում հայտնաբերված են բազմաթիվ հերբիցիդներ, ֆունգիցիդներ, աճախթանիչներ, որոնք իրենց արդյունավետությամբ մրցունակ են արտասահմանյան նմանակների հետ կամ ըստ մի շարք ցուցանիշների գերազանցում են դրանց և այդ պատճառով ընդգրկված են նախկին Միության Պետագրոարդի, Ռուսաստանի Դաշնության և Հայաստանի Հանրապետության գյուղատնտեսության նախարարության միջգերատեսչական հանձնաժողովի հանձնարարականներում, ինչպես նաև բույսերի պաշտպանության քիմիական արդի միջոցներին նվիրված մենագրություններում, տեղեկատվությունում և ուսումնական ձեռնարկներում: Նոր հերբիցիդների սինթեզի և կիրառման համար լաբորատորիան ստացել է շուրջ 120 հեղինակային վկայագրեր, 16 արտասահմանյան (Գերմանիա, Շվեյցարիա, Ճապոնիա) և տեղական արտոնագրեր:

Ստորև տրված է մի քանի հանրահայտ պատրաստուկների նկարագիրը:

Կրոտիլին և ֆենագոն



Կրոտիլին (2,4-Դ-ի γ -քլորկրոտիլային էսթեր)

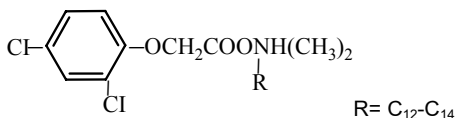


Ֆենագոն (2,4-դիքլորֆենօքսիացետիլզիկլաթթվի բուտիլային էսթեր)

Կրոտիլինը և ֆենագոնը ընտրողաբար ազդող հերբիցիդներ են, առաջարկված չափաքանակներով ոչնչացնում են բազմաթիվ միամյա և բազմամյա մոլախոտերը հացազգիների (ցորեն, գարի, տարեկան, եգիպտացորեն, բրինձ) ցանքերում միաժամանակ չխախտելով միաշաքիլ բույսերի նորմալ աճն ու զարգացումը:

Լինելով գործնականորեն չցնդող էսթերներ կրոտիլինը և ֆենագոնը գտել են անվտանգ կիրառություն հացահատիկային մշակաբույսերի այն ցանքերում, որոնք հարևան են 2,4-Դ-ի նկատմամբ զգայուն բանջարաբոստանային մշակաբույսերի, պտղատու ծառերի և հատկապես խաղողի այգիների հետ:

Լավին

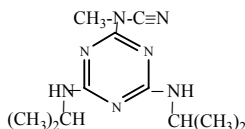


Լավին(N,N-դիմեթիլ -N(C₁₂-C₁₄)ալկիլամինային աղեր)

Լավինը երաշխավորված է 2,4-Ղ-ի նկատմամբ կայուն մոլախոտերի դեմ, լինելով մակերեսորեն ակտիվ միացություն, հաջողությամբ օգտագործվում է նաև խառնուրդային հերբիցիդների ստացման համար սովորական էմուլգատորների փոխարեն (սուրամ, անտիգոր) չարորակ, կարանտինային մոլախոտերի ոչնչացման համար:

Նոր սերնդի հերբիցիդների ընտանիքին կարելի է դասել **գլիֆենը** և **կոլաֆենը**, որոնք ստացվել են գլինի և ֆենագոնի հիմքի վրա և կիրառվում են 0,4-0,5լ/հա չափաքանակով, մինչդեռ հայտնի հերբիցիդները սովորաբար կիրառվում են 1-1,5լ/հա չափաքանակով:

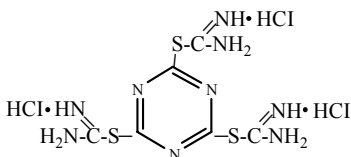
Մետազին և սուլֆազին(մետազինի սուլֆատ)



Մետազին (2-N-մեթիլ-N-ցիանամինա-4,6-բիս-իզոպրոպիլամինա-սիմ-տրիազին)

Երաշխավորվել են երկշաքիլ մոլախոտերի դեմ պայքարելու նպատակով կարտոֆիլի տնկարկներում, արևածաղկի, գազարի, եգիպտացորենի, ոլոռի, ոսպի, սոյայի ցանքերում

Տրիսուրոն



Տրիսուրոն (S - սիմ-տրիազինիլ-2,4,6-տրիստիուրոնիումի քլորիդ)

Որպես ֆունգիցիդ արդյունավետ է մշակաբույսերի այնպիսի հիվանդությունների հարուցիչների դեմ, ինչպիսիք են ցորենի, գարու քարամրիկը և փոշեմրիկը, հատիկաընդեղենների ասկոխիդոզը և անտրակոտոզը, բանջարանոցային մշակաբույսերի մոխրագույն փտումը ու թա-

ռամումը և այլն: Տրիսուրոնը արագորեն քայքայվում է հողում վերածվելով ազոտային պարարտանյութի:

Տրիսուրոնը կիրառվել է նաև որպես աճախթանիչ լուլիկի սերմերի համար: Սերմերի նախացանքային մշակումը պատրաստուկի 0,01% և 0,005%-ոց լուծույթներով ապահովում է բարձր ծլունակություն, բույսի աճի և զարգացման փուլերի ավելի արագ անցում հետերոաուքսինի համեմատ:

Բացառիկ նշանակություն տալով գյուղատնտեսության և էկոլոգիայի օրավուր աճող պահանջներին պրոբլեմային լաբորատորիայի ծրագրված գիտահետազոտական աշխատանքներն ունեն ասպարեզում եղած պեստիցիդների այս կամ այն թերությունների վերացման միտում և էկոլոգիական ուղղվածություն, այն հաշվով, որ սինթեզվելիք միացությունները արտաքին միջավայրի բիոտիկ համակարգերում ցուցաբերեն չափավոր պերսիստենտություն, արագ քայքայվեն փոխարկվելով ոչ թունավոր մետաբոլիտների, ինչպես նաև զուրկ լինեն մուտագեն, տերատոգեն, քաղցքեղածին և այլ անցանկալի հատկություններից:

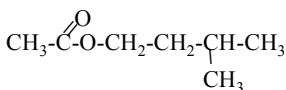
ԳԼՈՒԽ XIII

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՆ ԵՎ ՍՆՆԴԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

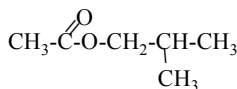
Քիմիան վաղուց թափանցել է նաև սննդարդյունաբերության մեջ: Սննդամթերքի տարբեր տեսակներին ավելացնում են քիմիական միացություններ, որպեսզի մթերքը ստանա գրավիչ տեսք, հաճելի բուրմունք, կայուն լինի պահածոյացման և օդի թթվածնի նկատմամբ: Այդ հավելումներից շատերը օրգանական միացություններ են:

Համ, հոտ և արտաքին տեսք բարելավող հավելումներ

Մի շարք բնական աղբյուրներից անջատված են կառուցվածքով պարզ միացություններ, որոնք օժտված են հաճելի և յուրահատուկ բուրմունքով: Բնական հումքի բուրմունքը և համը (օրինակ, մրգերի, ծաղիկների, եթերային յուղերի և այլն) սովորաբար պայմանավորված է ոչ թե մեկ, այլ տարբեր միացությունների խառնուրդով, որի մեջ մտնում են ցնդող եթերներ, էսթերներ, սպիրտներ, ալդեհիդներ, կետոններ, ածխաջրածիններ: Ստորև բերված են մի քանի ներկայացուցիչներ, որոնց մոտ նշված է նաև բնական աղբյուրը:

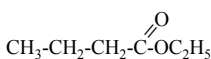


իզոամիլացետատ
(տանձ)

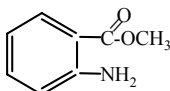


իզոբուտիլպրոպիոնատ
(ռոմ)^x

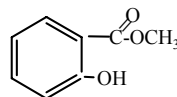
Ռոմին տիպիկ հոտով օժտված է սինթետիկ ճանապարհով ստացված էթիլֆորմիատը՝ HCOOC_2H_5



էթիլբուտիրատ
(անանաս)



մեթիլանտրանիլատ
(խաղող)

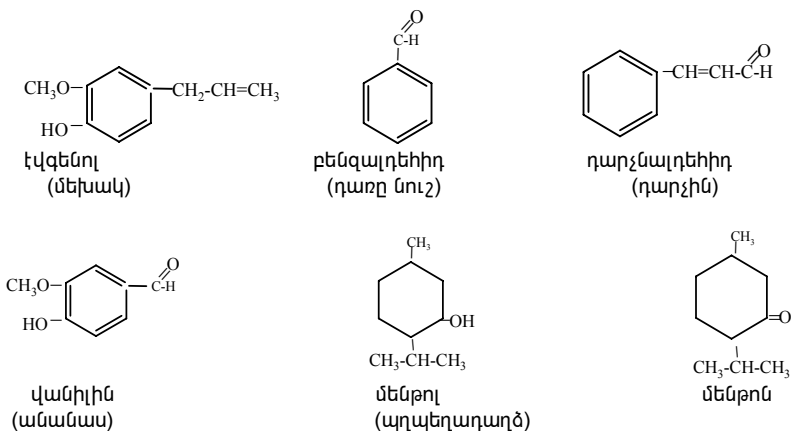


մեթիլսալիցիլատ
(կաքավիատիկ)



դիալիլիդիսուլֆիդ
(սխտոր)

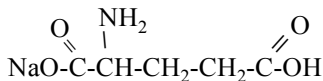
^x Չնայած ռոմը բնական նյութ է, հատկապես դրանից են անջատել այդ էսթերը



Հաճելի հոտով շատ նյութեր են պարունակվում տերպենոիդների մեջ:

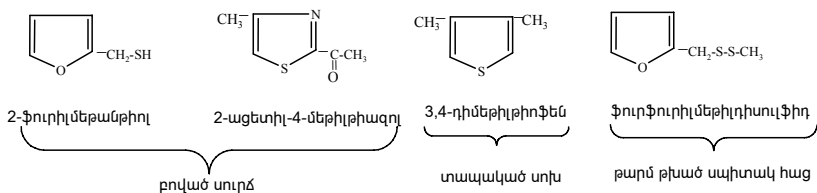
Քանի որ այս բոլոր նյութերը ունեն պարզ կառուցվածք, ստացվում են նաև քիմիական ճանապարհով: Ընդհանրապես կարելի է ասել, որ ֆորմիատներն օժտված են սալորի բույրով, ացետատները՝ տանձի, բուտիրատները և իզովալերիանատները իրենց բուրմունքով հիշեցնում են խնձոր:

Կոնֆետների, թխվածքների, պաղպաղակի, գազավորված ըմպելիքների, երշիկների և այլ մթերքների արտաքին տեսքը բարելավելու համար օգտագործվում են բազմապիսի բնական օրգանական ներկեր, որոնք անջատվում են քլորոֆիլից, անտոցիաններից, բետաիններից, ռիբոֆլավինից: Որոշ ուտեստների մեջ, օրինակ, երշիկեղենի մեջ, համը բարելավելու համար բացի աղից և համեմունքներից ավելացվում են նաև այլ նյութեր, օրինակ, գլութամինաթթվի մոնոնատրիումական աղ:



Գլութամինաթթուն մարդու սննդի մեջ մտնող սպիտակուցների բաղադրամասերից մեկն է, հետևաբար այս աղը մարդու համար վնասակար չէ: Սակայն գլութամինաթթվի մեծ ավելցուկը որոշ մարդկանց մոտ առաջացնում է թուլություն և գլխացավ:

Ստորև բերվում են մի քանի միացություններ, որոնք առաջանում են սննդամթերքի ջերմային մշակման ժամանակ և դրան տալիս են բնորոշ բուրմունք:



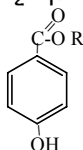
Կապակցող հավելումներ և էմուլգատորներ

Որոշ սննդամթերքի արտադրության ժամանակ որպես կապակցող միջոցներ օգտագործում են պոլիսախարիդներ (օսլա, գլումիարաբիկ արաբական խեժ կամ ագար) և դրանց որոշ ածանցյալները (կարբոմեթօքսիցելյուլոզ, մեթիլցելյուլոզ):

Էմուլգատորի դեր են կատարում մոնո- և դիգլիցերիդները (գլիցերինի ածանցյալներ, որտեղ էսթերացված են մեկ կամ երկու հիդրօքսիլները):

Պահածոյացնող միջոցներ և հակաօքսիդիչներ

Բորբոսի և բակտերիաների դեմ որպես պահածոյացնող միջոց օգտագործվում է բենզոյական թթուն և իր նատրիումական աղը (մարմելադ, ջեմ), պ-օքսիբենզոյական թթվի ալկիլային էսթերները (հացաբուլկեղեն, գարեջուր, մրգային պատրաստուկներ), պրոպիոնաթթվի նատրիումական և կալցիումական աղերը (հացաբուլկեղեն, պանիրներ և այլ սննդամթերք), սորբինաթթուն և իր նատրիումական, կալիումական աղերը (մրգային պատրաստուկներ, բանջարեղեն), մրջնաթթու (մրգերի և բանջարեղենի կիսաֆաբրիկատներ)։

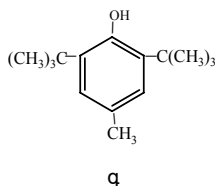
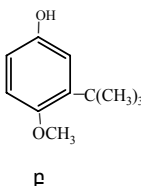
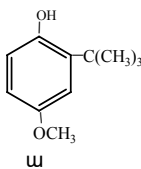


պ-օքսիբենզոյաթթվի էսթերներ



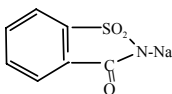
սորբինաթթու

Ճարպերը և ձեթերը օքսիդացումից պաշտպանելու համար օգտագործում են 2- և 3-երրորդային բուտիլ-4-մեթօքսիֆենոլ (ա,բ) և 2,6-դի(երրորդային բուտիլ)-4-մեթիլֆենոլ (գ)։

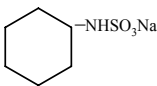


Արհեստական քաղցրահամ նյութեր

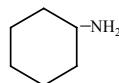
Մարդու սննդաբաղադրամասերից մեկը չվերականգնող դիսախարիդ՝ սախարոզն է, որն օգտագործվում է հրուշակեղենի, օշարակների, տարբեր ըմպելիքների մեջ և այլն: Սախարոզի մեծ քանակների օգտագործումը առաջացնում է ատամների կարիես, նյութափոխանակության խանգարումներ և սրտանոթային հիվանդություններ: Դրա համար մարդիկ, հատկապես դիաբետիկները՝ սահմանափակում կամ հրաժարվում են սախարոզի գործածությունից: Սա առիթ տվեց որոնելու սախարոզին փոխարինող, պակաս կալորիականությամբ օժտված քաղցրահամ նյութեր: Առաջին այդպիսի նյութը եղավ *սախարինը*, որն օգտագործվում է նատրիումական կամ կալցիումական աղի ձևով: Բազմաթիվ փորձերը ցույց են տվել, որ սախարինն անվնաս է մարդու օրգանիզմի համար: Որպես արհեստական քաղցրահամ նյութ հայտնի է նատրիումի կամ *կալցիումի ցիկլամատը*, այն օրգանիզմում կարող է հեշտությամբ վերածվել ցիկլոհեքսիլամինի, որը հայտնի կանցքորոգեն է և ԱՄՆ-ում դրա գործածությունն արգելված է:



սախարինի նատրիումական աղ



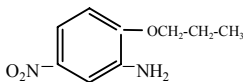
նատրիումի ցիկլամատ



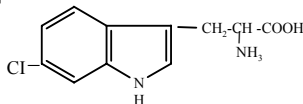
ցիկլոհեքսիլամին

Լայն կիրառություն ունի նաև արհեստական քաղցրահամ նյութ *D-գլյուցիտոլը* կամ սորբիտը (վեցատոմ սպիրտ): Քաղցրահամ նյութերի շարքում հանդիպում ենք տարբեր կառուցվածքով միացությունների:

Բացի շաքարներից և վերը թվարկած միացություններից, *2-ամինա-4-նիտրոֆենիլպրոպիլային* եթերը և *6-քլոր-D-տրիպտոֆանը* իրենց քաղցրությամբ գերազանցում են սախարոզին:



2-ամինա-4-նիտրոֆենիլ-պրոպիլային եթերը



6-քլոր- D-տրիպտոֆան

Նման հատկությամբ օժտված հեռանկարային նյութերի թվին են պատկանում ասպարագինաթթվի և ֆենիլալանինի դիաբետիկը, որը 200 անգամ քաղցր է սախարոզից, ինչպես նաև *մոնելին* պոլիպեպտիդը, որն անջատում են *Diascoreophyllum cumminsii* տրոպիկական բույսի պտուղներից, այն համարյա 3000 անգամ ավելի քաղցր է սախարոզից:

ԳԼՈՒԽ XIV

ՀՈՂԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԸ

Հողը լինելով բույսերի աճի միջավայր, ըստ Դոկուչակի և Վիլյամսոնի, իրենից ներկայացնում է երկրագնդի ցամաքի փխրուն շերտը, որն ընդունակ է ապահովելու բույսերի բերքատվությունը:

Լեռնային ապարների փոխարկումը հողի տեղի է ունենում բուսականության և միկրոօրգանիզմների երկարատև ազդեցությամբ:

Հողի օրգանական մասը, որով վերջինս տարբերվում է լեռնային ապարներից, կոչվում է հումուս (լատին. humus՝ հող): Հումուսը հողի բնութագրական և էական մասն է, որի հետ անմիջականորեն կապված է հողի բերրիությունը:

Հումուսը բաղկացած է բազմաթիվ և բազմապիսի նյութերից, որոնք մինչ օրս դեռ լրիվ ուսումնասիրված չեն:

Տարբերվում են հողի բաղադրության երկու դասի օրգանական նյութեր.

1) Բուսական և կենդանական մնացորդների կուտակումների քայքայման արգասիքներ, ինչպես նաև հողի միկրոֆլորայի մնացորդները: Այդ օրգանական նյութերը պատկանում են տարբեր դասերի միացություններին:

2) Սեփական հումուսային նյութեր, որոնք առաջանում են հողի մեջ յուրահատուկ օրգանական ռեակցիաների միջոցով պարզ նյութերից: Վերջիններս կուտակվում են ելանյութային օրգանական նյութերի քայքայումից:

Հումուսային նյութերի առաջացմանը ակտիվ գործունեություն են ցուցաբերում միկրոօրգանիզմները:

Այսպիսով հողի օրգանական նյութերի փոխարկման պրոցեսները կայանում են հետևյալում.

ա) օրգանական մնացորդների կուտակում

բ) դրանց տրոհումը (քայքայումը) մինչև տարբեր միջանկյալ արգասիքների

գ) դրանց հետագա լրիվ տրոհումը մինչև CO_2 , H_2O , NH_3 և զանազան մոխրային տարրերի

ե) հումուսային նյութերի նոր բարդ մոլեկուլների առաջացումը

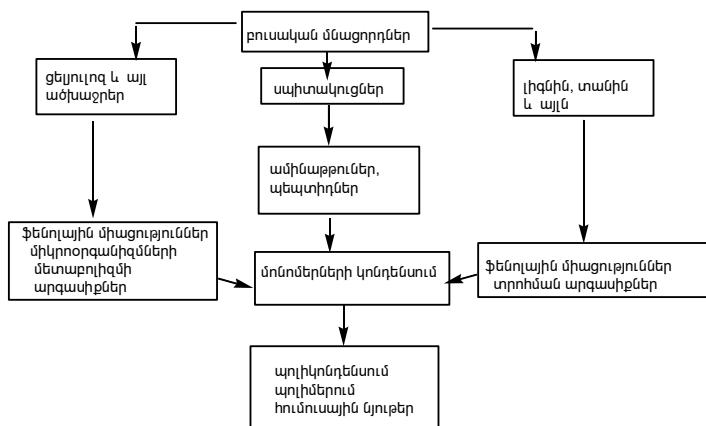
զ) բուն հումուսային նյութերի տրոհումը

Թվարկված բոլոր պրոցեսներում մասնակցում են տարբեր աէրոբ և անաէրոբ հողային միկրոօրգանիզմներ, ինչպես նաև օդի թթվածինը և ջուրը: Այդ պրոցեսների որոշիչը հաճախ լինում են ջերմաստիճանային

և մթնոլորտային տարբեր պայմանները, կլիմայական գործոնները, հողային լուծույթի միջավայրի ռեակցիան, ինչպես նաև հողային ապարների բաղադրությունը և բնույթը:

Հողի օրգանական նյութերը փոխազդում են դրա հանքային մասի հետ, նպաստում են հողային ապարների քայքայմանը, դրանով նպաստելով բույսերի և օրգանիզմների սնուցմանը հանքային տարրերով: Այդ ընթացքում օրգանական նյութերը կլանում և պահում են հանքային տարրերը(օրինակ Ca,Mg և այլն): Օրգանական նյութերը կապում, սոսնձում են հանքային մասնիկները, վեր են ածում հատիկների, որոնք ձևավորում են հողը: Հումուսային նյութերի կապակցող հատկությունը խստորեն կախված է դրանց բաղադրությունից և կառուցվածքից: Օրգանական նյութերի քայքայման արդյունքում հողում բույսերի համար մատչելի ձևով կուտակվում են սննդառության գլխավոր տարրերը. նիտրատներ, ֆոսֆատներ, սուլֆատներ, այլ անհրաժեշտ մետաղների աղեր, ածխաթթու և այլ նյութեր, որոնք ապահովում են բույսերի աճի նորմալ պայմաններ, այսինքն՝ հողի բերրիությունը: Բուսական և այլ օրգանական մնացորդների հումիֆիկացման (հումուսի առաջացման) պրոցեսում տեղի է ունենում հումուսային նյութերի սինթեզ: Վերջիններս պոլիմերներ են, որոնք առաջանում են ֆեուլային, ամինաթթվային, հնարավոր է նաև շաքարային բնույթի կառուցվածքային միավորների պոլիկոնդենսման ռեակցիայով, որն իրագործվում է հողի միկրոօրգանիզմների ֆերմենտների մասնակցությամբ:

Հողի հումուսային նյութերի առաջացումը բուսական մնացորդներից պատկերվում է հետևյալ կերպ.



Հումիֆիկացումը երկարատև պրոցես է: Հողի հումուսային նյութերի ձևավորումը, քայքայումը, փոխարկումը տեղի է ունենում անընդհատ հարյուրամյակների ընթացքում: Դրա համար հողի մեջ միշտ առկա են տարբեր աստիճանի քայքայման և հումիֆիկացման օրգանական նյութեր:

Հետևաբար հողի օրգանական նյութերի կազմության մեջ միաժամանակ գտնվում են ցածրամոլեկուլային և բարձրամոլեկուլային բուն հումուսային նյութեր, ինչպես նաև տարբեր միջանկյալ գոյացումներ: Տարբեր հողերից առանձնացված նյութերը հանդիսանում են դասընթացի մեջ նկարագրված ցածրամոլեկուլային միացություններ և դրանց պոլիմերման ու պոլիկոնդենսման արգասիքները: Դրանց թվին են պատկանում օրգանական թթուներ(քացախաթթու, ֆումարաթթու, կաթնաթթու և այլն), տարբեր պոլիֆենոլներ, ածխաջրեր (մոնոսախարիդներ՝ պենտոզներ, հեքսոզներ, պենտոզաններ, օլիգո- և պոլիսախարիդներ), ամինաթթուներ, պեպտիդներ և այլն: Նշված նյութերը կարող են անմիջապես քայքայել հողի միներալները և այլ միացությունները, նպաստելով քամհարման հողագոյացման պրոցեսներին, ինչպես նաև բույսերի կողմից սննդանյութերի յուրացմանը:

Հումուսային նյութերը կարող են առանձնացվել հողից հիմքերի, չեզոք աղերի լուծույթներով կամ օրգանական լուծիչներով: Դրանք ունեն դարչնի, գորշ կամ դեղին գույն:

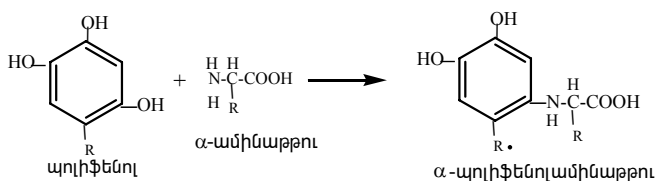
Հումուսային նյութերը, բազմաբաղադրիչ համակարգեր են, որոնց մեջ մտնում են տարբեր կառուցվածքի և քիմիական բնույթի միացություններ, որոնք ունեն մոլեկուլների տարբեր մեծություններ, բայց միավորվում են մեկ համալիրի մեջ:

Տարբերում են հումուսային նյութերի երկու խումբ. **ֆուլվոթթուներ և հումինային թթուներ:**

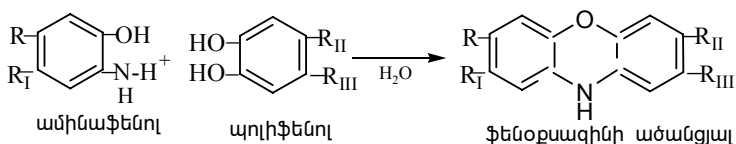
Ֆուլվոթթուների մեջ ընդգրկված են պակաս կոնդենսված արոմատիկ օղակներով և ծայրային մեծ ճյուղավորումներով հումուսային նյութեր: Հումինաթթուները ավելի բազմաքանակ, բազմատեսակ և ավելի բարդ ու մոլեկուլների մեծ չափերով ամբողջություններ են:

Հումուսային նյութերի առաջացումը կատարվում է մասամբ բույսերի կողմից, բայց հիմնականում հողի միկրոօրգանիզմների կողմից արտադրվող ֆերմենտներով: Այսպես, օրինակ, ֆենոլների ածանցյալների օքսիդացումը մինչև խինոնների տեղի է ունենում ֆենոլօքսիդազ ֆերմենտներով: Օքսիդացած ֆենոլները, պոլիկոնդենսման ռեակցիայի մեջ են մտնում այլ ֆենոլների և ազոտ պարունակող այլ միացությունների հետ:

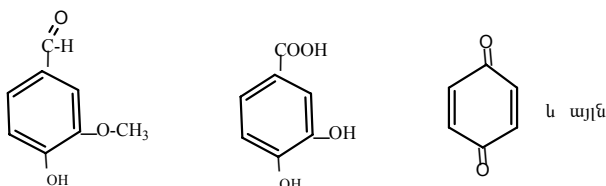
Բերենք հումինաթթվի մի քանի կառուցվածքային բաղադրիչների առաջացման օրինակ, ալոլիֆենոլի և ամինաթթվի կոնդենսում



Արոմատիկ ամինի կոնդենսում ալոլիֆենոլի հետ, որի արդյունքում գոյանում է հետերոցիկլիկ ածանցյալ.



Լիզնինի կենսաբանական քայքայման վերջնական նյութեր կարող են լինել.



որոնք կարող են հումինային թթուների մակրոմոլեկուլների առաջացման ելանյութեր դառնալ:

Սպիտակուցների տրոհումից գոյանում են ամինաթթուներ, ածխաջրերից՝ մոնոսախարիդներ, որոնք նույնպես մասնակցում են հումինաթթուների մակրամոլեկուլների ձևավորմանը: Հումինային նյութերի վերջնական բանաձևերը ամբողջապես պարզաբանված չեն, սակայն հայտնի է, որ դրանք պարունակում են **1. երկֆենոլային կամ եռֆենոլային օդակներ**, որոնց մի մասը գտնվում է խինոնների ձևով, **2. ազոտային հետերոցիկլեր**, **3. ծայրային շղթաներում ամիդային խմբեր**, **4. ածխաջրային կամ այլ ռադիկալներ**: Հողի օրգանական նյութը բնորոշվում է մեկ մետր շերտում հումուսի տոկոսային պարունակությամբ: Հումուսի պարունակությունը հողի բերրիությունը բնութագրող կարեւորագույն չափանիշներից մեկն է:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. А.П.Нечаев, Т.В.Ерменко. Органическая химия, “Высшая школа” Москва, 1985
2. А.А.Петров, Х.В.Бальян. Органическая химия, “Высшая школа” Москва , 1985
3. И.И.Грандберг. Органическая химия, “Высшая школа” Москва, 1987
4. И.И.Грандберг. Практические работы и семинарские занятия по органической химии .“Высшая школа” Москва, 1987
5. А.И.Артеменко. Органическая химия, “Высшая школа” Москва, 1987
6. А.П.Писаренко, З.Я.Захарин. Курс орг.химии, “Высшая школа” Москва, 1985
7. Б.И.Степаненко. Курс орг.химии, т. 1 и 2 “Высшая школа” Москва, 1980
8. Բ.Ա.Պալլով, Ա.Պ.Տերեմսոն. Օգանական քիմիայի դասընթաց, «Լույս» Երևան, 1977
9. А.Г.Баркан. Орг.химия, “Высшая школа” Москва, 1973
10. Е.С.Хотинский. Курс орг.химии, Харьковский Госуд.ун-т, 1959
11. А.Е.Чичибабин. Основные начала орг.химии т.І и ІІ Госхимиздат, Москва, 1963
12. О.А.Реутов. Теоретические проблемы орг.химии Изд-во МГУ 1967
13. Н.И.Путохин. Орг.химия, “Высшая школа” Москва, 1961
14. Н.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянова. Начала орг.химии т. 1 и 2 Химия” Москва, 1970
15. П.Каррер. Курс орг.химии Госхимиздат, П. 1960
16. Й. Пацак. Органическая химия “Мир” Москва, 1986
17. Մ.Գ.Զալինյան. Օրգանական քիմիայի դասընթաց, Երևան, 2007
18. А. Н. Ким.Орг.химия(Учебное пособие для ВУЗ-ов),Новосибирск,2004

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՆ

1. Առաջաբան-----	3
Գլուխ I. Օրգանական քիմիայի զարգացման նախապայմանները և նշանակությունը -----	4
§1.1 Օրգանական քիմիայի առարկան -----	4
§1.2. Օրգանական միացությունների առանձնահատկությունները և տարբերիչ գծերը անօրգանական նյութերից -----	6
§1.3. Օրգանական միացությունների բազմազանության պատճառը---	7
§1.4. Օրգանական միացությունների քիմիական կառուցվածքի տեսու- թյունը -----	8
§1.5. Քիմիական կապ -----	13
§1.6. Ածխածնի ատոմի կառուցվածքը և առանձնահատկությունները---	14
§1.7. Օրգանական ռեակցիաների դասակարգումը և մեխանիզմը---	20
§1.8. Օրգանական միացությունների դասակարգումը-----	25
Գլուխ II. Ածխաջրածիններ -----	27
§2.1. Սահմանային ածխաջրածիններ /ալկաններ/ հոմոլոգիական շարքը և իզոմերիան-----	27
§2.2. Կառուցվածքային բանաձևերը, գաղափար ածխաջրածնի առաջ- նային, երկրորդային, երրորդային և չորրորդային ատոմների մասին---	29
§2.3. Գաղափար կոնֆորմացիայի մասին-----	30
§2.4. Ալկիլային ռադիկալներ-----	31
§2.5. Սահմանային ածխաջրածինների անվանակարգը-----	32
§2.6. Բնական աղբյուրները և ստացման եղանակները-----	35
§2.7. Սահմանային ածխաջրածինների ֆիզիկական հատկությունները- -----	39
§2.8. Սահմանային ածխաջրածինների քիմիական հատկությունները---	49
§2.9. Սահմանային ածխաջրածինների առանձին ներկայացուցիչները---	46
§2.10. Ցիկլոալկաններ կամ ցիկլոպարաֆիններ-----	48
§2.11. Էթիլենային ածխաջրածիններ/ալկեններ/------	54
§2.12. Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը-----	55
§2.13. Էթիլենային ածխաջրածինների ստացման եղանակները-----	58
§2.14. Էթիլենային ածխաջրածինների ֆիզիկական հատկությունները---	61
§2.15. Էթիլենային ածխաջրածինների քիմիական հատկությունները----	61

§2.16. Ացետիլենային ածխաջրածիններ/ալկիններ/-----	71
§2.17. Հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը-----	72
§2.18. Ացետիլենային ածխաջրածինների ստացման եղանակները---	74
§2.19. Ացետիլենային ածխաջրածինների հատկությունները-----	75
§2.20. Դիենային ածխաջրածիններ /ալկադիեններ/-----	82
§2.21. Ալկադիենների դասակարգումը, անվանակարգը, իզոմերիան-----	82
§2.22. Դիենային ածխաջրածինների ստացման եղանակները-----	83
§2.23. Դիենային ածխաջրածինների հատկությունները-----	85
§2.24. Բնական և սինթետիկ կաուչուկ-----	90
§2.25. Նավթ-----	92
§2.26. Ածխաջրածինների էկոլոգիական գնահատականը-----	96
ԳԼՈՒԽ III Ածխաջրածինների հալոգենածանցյալներ -----	100
§3.1. Սահմանային ածխաջրածինների մոնոհալոգենածանցյալներ--	100
§3.2. Ածխաջրածինների հալոգենածանցյալների ստացման եղանակները-----	102
§3.3. Հալոգենածանցյալների ֆիզիկական հատկությունները-----	104
§3.4. Հալոգենածանցյալների քիմիական հատկությունները-----	104
§3.5. Ածխաջրածինների դիհալոգենածանցյալներ-----	111
§3.6. Ածխաջրածինների տրիհալոգենածանցյալներ-----	113
§3.7. Հալոգենածանցյալների էկոլոգիական գնահատականը-----	117
ԳԼՈՒԽ IV Սպիրտներ -----	119
§4.1. Սահմանային միատոմ սպիրտների հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան, անվանակարգը-----	119
§4.2. Սպիրտների բնական աղբյուրները և ստացման եղանակները-----	121
§4.3. Միատոմ սպիրտների ֆիզիկական հատկությունները-----	124
§4.4. Միատոմ սպիրտների քիմիական հատկությունները-----	125
§4.5. Միատոմ սպիրտների առանձին ներկայացուցիչները-----	130
§4.6. Սիվուշայի յուղի սպիրտներ-----	135
§4.7. Բարձրակարգ սպիրտներ-----	136
§4.8. Պարզ եթերներ-----	136
§4.9. Պարզ եթերների ստացումը-----	137
§4.10. Պարզ եթերների հատկությունները-----	139
§4.11. Պարզ եթերների առանձին ներկայացուցիչները-----	141
§4.12. Բազմատոմանի սպիրտներ-----	141
§4.13. Երկատոմանի սպիրտներ/դիոլներ/-----	142
§4.14. Երկատոմանի սպիրտների ստացման եղանակները-----	144
§4.15. Երկատոմանի սպիրտների հատկությունները-----	145

§4.16.Երկատոմանի սպիրտների առանձին ներկայացուցիչները---	149
§4.17.Եռատոմանի սպիրտներ/ալկանտրիոլներ/-----	150
§4.18. Գլիցերինի հատկությունները -----	151
§4.19.Չհագեցած միատոմանի սպիրտներ.էթիլենային շարքի սպիրտ- ներ /էնոլներ/-----	153
§4.20.Անկայուն էնոլներ կամ վինիլային շարքի ալկոհոլներ-----	153
§4.21.Կայուն էնոլներ-----	154
§4.22.Բարձրակարգ ալկենոլներ-----	156
§4.23.Ացետիլենային շարքի սպիրտներ/ալկինոլներ/-----	159
§4.24.Թիոսպիրտներ և թիոէթերներ-----	160
§4.25.Սպիրտների էկոլոգիական գնահատականը-----	163
ԳԼՈՒԽ V Օքսոմիացություններ/ալդեհիդներ և կետոններ/-----	164
§5.1.Սահմանային ալդեհիդներ.իզոմերիան և անվանակարգը-----	164
§5.2.Սահմանային կետոններ.իզոմերիան և անվանակարգը-----	165
§5.3.Ալդեհիդների և կետոնների ստացման ընդհանուր եղանակները-- -----	166
§5.4.Ալդեհիդների և կետոնների ֆիզիկական հատկությունները---	168
§5.5.Ալդեհիդների և կետոնների քիմիական հատկությունները-----	168
§5.6.Ալդեհիդների մասնավոր ռեակցիաները-----	175
§5.7.Առանձին ներկայացուցիչները-----	181
§5.8.Չհագեցած ալդեհիդներ և կետոններ -----	184
§5.9.Ալդեհիդների և կետոնների էկոլոգիական գնահատականը----	186
ԳԼՈՒԽ VI Կարբոնական թթուներ-----	188
§6.1.Կարբոնական թթուներ. միաիմն սահմանային կարբոնաթթուներ հոմոլոգիական շարքը, իզոմերիան անվանակարգը-----	188
§6.2.Միաիմն կարբոնաթթուների ստացման եղանակները-----	190
§6.3.Միաիմն կարբոնաթթուների ֆիզիկական հատկությունները-	191
§6.4.Միաիմն կարբոնաթթուների քիմիական հատկությունները----	192
§6.5..Միաիմն կարբոնաթթուների առանձին ներկայացուցիչները--	197
§6.6.Կարբոնական թթուների ածանցյալները -----	201
§6.7. Բարդ եթերներ/էսթերներ/ : Բնական աղբյուրները և ստացումը-- -----	201
§6.8.Հատկությունները-----	204
§6.9.Էսթերների առանձին ներկայացուցիչները-----	205
§6.10.Լիպիդներ-----	206
§6.11.Պարզ լիպիդներ/ ճարպեր/-----	207
§6.12.Սինթետիկ վացող միջոցներ, դետերգենտներ-----	214
§6.13.Մոմեր-----	216
§6.14.Բարդ լիպիդներ, ֆոսֆատիդներ-----	217

§6.15.Հալոգենանհիդրիդներ-----	219
§6.16.Անհիդրիդներ-----	220
§6.17.Ամիդներ-----	222
§6.18.Ամիդների առանձին ներկայացուցիչները-----	225
§6.19.Էթիլենային շարքի միաիմն կարբոնական թթուներ /ալկենա- թթուներ/-----	226
§6.20.Էթիլենային շարքի կարբոնաթթուների ստացման ընդհանուր եղանակները-----	227
§6.21.Ալկենաթթուների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները-----	227
§6.22. Ալկենաթթուների առանձին ներկայացուցիչները-----	229
§6.23.Բարձրակարգ չհագեցած կարբոնաթթուներ-----	230
§6.24.Սահմանային երկհիմն կարբոնաթթուներ-----	232
§6.25.Սահմանային երկհիմն կարբոնաթթուների ստացման եղանակ- ները-----	233
§6.26.Սահմանային երկհիմն կարբոնաթթուների հատկությունները-----	234
§6.27. Սահմանային երկհիմն կարբոնաթթուների առանձին ներկայա- ցուցիչները-----	236
§6.28.Էթիլենային շարքի երկհիմն կարբոնական թթուներ-----	241
ԳԼՈՒԽ VII Խառը ֆունկցիոնալ խմբերով միացություններ-----	244
§7.1.Օքսիթթուներ-----	244
§7.2.Միաիմն երկատոմանի օքսիթթուներ-----	245
§7.3.Օպտիկական կամ հայելատարածական իզոմերիա-----	250
§7.4.Միաիմն երկատոմանի օքսիթթուների առանձին ներկայացու- ցիչները /գլիկոլաթթու, կաթնաթթու/-----	253
§7.5.Բազմաիմն բազմատոմանի օքսիթթուներ /խնձորաթթու, գինե- թթու, լիմոնաթթու/-----	255
§7.6.Օքսիմրջնաթթու կամ ածխաթթվի ածանցյալներ-----	261
§7.7.Ածխաթթվի հալոգեն անհիդրիդներ-----	262
§7.8.Ածխաթթվի ամիդներ-----	264
§7.9.Կարբամիդ/միզանյութ/-----	266
§7.10.Ալդեհիդա- և կետոթթուներ /օքսոթթուներ/-----	271
§7.11.Ալդեհիդաթթուներ-----	272
§7.12.Կետոթթուներ-----	273
§7.13.Ացետոքացախաթթու-----	275
§7.14.Կարբոնական թթուների էկոլոգիական գնահատականը-----	280
ԳԼՈՒԽ VIII Ածխաջրեր/շաքարներ/-----	284
§8.1.Մոնոսախարիդներ-----	285

§8.2.Ալդոզների օպտիկական իզոմերիան-----	286
§8.3.Կետոզների օպտիկական իզոմերիան-----	289
§8.4.Սոնոսախարիդների ստացումը-----	290
§8.5.Սոնոսախարիդների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները-----	294
§8.6.Էպիմերներ և էպիմերային փոխարկումներ-----	300
§8.7.Սոնոսախարիդների խորը փոխարկումները /գունավոր և խմորման ռեակցիաներ/-----	301
§8.8.Սպիրտային խմորման քիմիզմը-----	303
§8.9.Սոնոսախարիդների օդակավոր-կիսաապցետալային ձևերը----	305
§8.10.Սոնոսախարիդների տաուտոմերիան/մուտարոտացիա/-----	309
§8.11.Գլիկոզիդներ-----	312
§8.12.Սոնոսախարիդների առանձին ներկայացուցիչները-----	315
§8.13.Մեղր-----	323
§8.14.Շաքարանման պոլիսախարիդներ:Ղիսախարիդներ-----	323
§8.15.Չվերականգնող հատկություններով դիսախարիդներ (տրեգալոզ սախարոզ)-----	324
§8.16.Վերականգնող հատկություններով դիսախարիդներ(մալթոզ, լակտոզ, ցելոբիոզ)-----	327
§8.17.Ոչ շաքարանման պոլիսախարիդներ-----	330
§8.18.Ոչ շաքարանման պոլիսախարիդների առանձին ներկայացուցիչները (օսլա, գլիկոգեն, ցելյուլոզ, ինուլին)-----	331
§8.19.Հատուկ ֆունկցիաներով պոլիսախարիդներ-----	340
§8.20.Պեկտինային նյութեր, բուսական խեժեր և լորձունքներ, բնափայտ-----	341
§8.21.Ածխաջրերը բույսերի և կենդանիների կյանքում-----	346
§8.22.Ածխաջրերի էկոլոգիական գնահատականը-----	347
ԳԼՈՒԽ IX Արոմատիկ միացություններ-----	349
§9.1.Արոմատիկ ածխաջրածինների կառուցվածքը-----	350
§9.2.Արոմատիկ ածխաջրածինների ստացումը-----	354
§9.3.Արոմատիկ ածխաջրածինների ֆիզ. և քիմիական հատկությունները-----	356
§9.4.Տեղակալիչների դասակարգումը-----	361
§9.5.Միացման և օքսիդացման ռեակցիաներ-----	365
§9.6.Արոմատիկ օքսիմիացություններ-----	367
§9.7.Ֆենոլ,ստացումը, հատկությունները-----	367
§9.8.Երկատոմանի ֆենոլներ-----	371
§9.9.Եռատոմանի ֆենոլներ-----	373
§9.10.Արոմատիկ սպիրտներ-----	375

§9.11.Արոմատիկ ալդեհիդներ-----	377
§9.12.Արոմատիկ կետոններ -----	379
§9.13.Արոմատիկ կարբոնաթթուներ/քենոդյական թթու/------	380
§9.14.Արոմատիկ երկհիմն կարբոնաթթուներ-----	382
§9.15.Արոմատիկ օքսիթթուներ-----	384
§9.16.Արոմատիկ միացությունների էկոլոգիական գնահատականը-----	386

ՉԼՈՒՄ X Ազոտ պարունակող օրգանական միացություններ.

Ամիններ -----	387
§10.1.Ալիֆատիկ շարքի ամիններ-----	387
§10.2.Արոմատիկ ամիններ,անիլին-----	393
§10.3.Դիագո- և ազոմիացություններ-----	397
§10.4.Ամինների էկոլոգիական գնահատականը-----	401
§10.5.Ամինաթթուներ-----	402
§10.6.Ամինաթթուների ստացման եղանակները-----	404
§10.7.Ամինաթթուների ֆիզիկական քիմիական հատկությունները-----	405
§10.8.Ամինաթթուների քիմիական հատկությունները -----	406
§10.9.Ամինաթթուների առանձին ներկայացուցիչները-----	410
§10.10.Ամինաթթուների նշանակությունը-----	417
§10.11.Պոլիպեպտիդներ-----	417
§10.12.Սպիտակուցներ-----	420
§10.13.Սպիտակուցների որակական հայտնաբերումը-----	424
§10.14. Սպիտակուցների անջատումը և հատկությունները-----	427
§10.15. Սպիտակուցների դասակարգումը-----	429
§10.16. Սպիտակուցների սինթեզ, արհեստական սնունդ-----	429

ՉԼՈՒՄ XI Հետերոցիկլիկ միացություններ-----

§11.1. Մեկ հետերոատոմով հինգանդամանի հետերոցիկլեր -----	434
§11.2.Ինդոլ-----	443
§11.3. Մեկ հետերոատոմով վեցանդամանի հետերոցիկլեր. պիրան---	447
§11.4. Պիրիդին-----	451
§11.5.Խինոլին-----	455
§11.6.Ակալոիդներ-----	457

ՉԼՈՒՄ XII Կենսաբանական ակտիվ օրգ. միացությունները և գյուղատնտեսությունը -----

Պեստիցիդների դասակարգումը -----	462
ՀՊԱՀ-ի պեստիցիդների պրոբլեմային լաբորատորիայի կողմից ստացված և փորձարկված նյութերի համառոտ բնութագիր -----	476

ԳԼՈՒԽ XIII Օրգանական քիմիան և սննդարդյունաբերությունը---	480
ԳԼՈՒԽ XIV Հողի օրգանական նյութերը-----	484
Գրականություն-----	488

Վռամ Վաղինակի Դովլաթյան
Թագուհի Օնիկի Չաքրյան

Օրգանական քիմիայի դասընթաց

Врам Вагинакович Довлатян
Тагуи Ониковна Чакрян

Учебное пособие по Органической химии

Խմբագիր՝ գրող, հրապարակախոս
Ս.Մ. Սուքիասյան
Համակարգչային շարվածքը
Լ.Վ. Շահբազյանի

Ստորագրված է տպագրության 14.03.2011թ..
Թղթի չափսը 60x84 $\frac{1}{16}$, 31,0 տպ. մամուլ, 24,8 հրատ. մամուլ
Պատվեր 73: Տպաքանակ 300:

ՀՊԱՀ-ի տպարան, Տերյան 74