

Goşayew M., Gurbanowa O.

ORGANIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin synag okuw kitaby

**Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlendi**

**AŞGABAT
TOHU-2010**

UOK 547 (076.5)

M. Goşayew, O.Gurbanowa.

Organiki himiýa dersi boýunça okuw synag kitaby.
Aşgabat. TOHU, 2010 ý.

Okuw kitaby Organiki himiýa dersi boýunça umumy okuwlaryň beýanyny öz içine alyp, ol S.A.Nyýazow adyndaky Türkmen oba hojalyk uniwersitetiniň hem-de Daşoguzyň oba hojalyk institutynyň Pagtany ilkinji işlemek, Tebigy süýümi egirmek, Mata önümçiligi, Tikin önümçiligi we Mal lukmançylyk hünärleriniň talyplary üçin taýýarlanyldy.

Şu kitabyň maksady - talyplara organiki maddalaryň özboluşly aýratynlyklaryny çuňňur öwretmekden, olary organiki birleşmeleriň esasy toparlaryna mahsus bolan umumy häsiýetler we täsirleşmeler bilen tanyşdyrmakdan ybaratdyr.

Kitap talyplary Organiki himiýa boýunça tejribeler geçirmäge hem taýýarlamagy göz önünde tutýar. Galyberse-de, organiki maddalaryň biologik aktiwligi bilen olaryň gurluşynyň arasyndaky baglanyşygy talyplar örän gowy bilmelidirler. Şonuň üçin kitapda organiki maddalaryň häsiýetlerini öwrenmäge talyplaryň özbaşdak, döredijilikli çemeleşmegi göz önünde tutulýar.

© S.A.Nyýazow adyndaky Türkmen oba hojalyk uniwersiteti.

Aşgabat 2010

SÖZBAŞY

Täze Galkynyş we özgertmeler zamanasynda galkynyňan türkmen halky hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedowyň taýsyz tagallalary bilen asuda we eşretli durmuşyň hözürini görýär. Adamlaryň ýaşayyş - durmuş derejesi gowulanýar. Çünki, döwlet baştutanymyzyň her bir ädimi, amala aşyran beýik tutumly işleri halkyň bagtyýar durmuşda ýaşamagyna gönükdirilendir. Halallık ýörelgesi - döwletimiziň baş şygary. Aslynda halal zähmet çekip, il-gün bähbitli işlere öz goşandyňy goşmak, Watany mukaddes saýmak duýgy-düşünjesi ozaldan türkmeniň ata-baba kalbyna, süňňüne, emer-damaryna çüňňür ornan häsiýet.

“Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry” Milli maksatnamasynda Watanymyzyň himiýa senagatyna täzeçe çemeleşmeklige möhüm orun berilýär.

Milli tebigy baýlyklarymyzy, şolaryň hatarynda bolsa uglewodorod serişdelerini gazyp almagyň we peýdalanmagyň ygtybarly ulgamyny emele getirmekde golaýda kabul edilen “Uglewodorod serişdeleri hakynda” Türkmenistanyň Kanunynyň ähmiýetiniň uludygyny-da ýeri gelende bellemek gerek. Çünki, bu Kanun bilen ýurdumyzyň iň esasy tebigy ýerasty baýlyklary bolan uglewodorod serişdelerini gazyp almak bilen bagly hukuk gatnaşyklarynyň esasy kesgitlenildi.

Ýurdumyz uglewodorod serişdelerine örän baý. Esasy wezipe- şol baýlyklary netijeli özleşdirmek, ýitgisiz gazyp almak, rejeli peýdalanmak bilen bagly. Hormatly Prezidentimiziň tagallalary bilen bu gymmatly baýlyklarymyzy halkymyzyň, döwletimiziň bähbitlerine ulanmakda bu gün deňsiz-taýsyz işler durmuşa geçirilýär.

Günorta Ýolöten - Osman we Ýaşlar gaz ýataklary uglewodorod serişdeleriniň gorlarynyň möçberi boýunça dünýäde örän ýokary derejede durýar.

Organiki himiýa ylym pudaklarynyň iň ýaşlarynyň biri bolup, ol bütin dünýä boýunça örän çalt depginler bilen ösýär. Biziň Diýarymyzda bu ylymyň geljegi has-da uludyr, oba

hojalygyny ösdürmekde onuň ähmiýeti örän saldamlydyr, ol oba hojalyk ýokary okuw mekdepleriniň käbir hünärleriniň talyplary üçin hünäre ugrukdyryjy dersleriň biridir.

Şu kitap Organiki himiýa dersi boýunça umumy okuwlaryň beýanyny öz içine alyp, ol S.A.Nyýazow adyndaky Turkmen oba hojalyk uniwersitetiniň hem-de Daşoguzyň oba hojalyk institutynyň Pagtany ilkinji işlemek, Tebigy süýümi egirmek, Mata önümçiligi, Tikin önümçiligi we Mal lukmançylyk hünärleriniň talyplary üçin taýýarlanyldy.

Kitap Organiki himiýa dersine degişli esasy meseleleri öz içine alýar, oňa girizilen temalaryň beýan edilişi döwrüň şu okuw dersine bolan ýokary talaplaryna laýyk gelýär.

Şu kitabyň maksady - talyplara organiki maddalaryň özboluşly aýratynlyklaryny çuňňur öwretmekden, olary organiki birleşmeleriň esasy toparlaryna mahsus bolan umumy häsiýetler we täsirleşmeler bilen tanyşdyrmakdan ybaratdyr.

Kitap talyplary Organiki himiýa boýunça tejribeler geçirmäge hem taýýarlamagy göz önünde tutýar. Çünki, geljekki hünärmen Pagtany ilkinji işlemek, Tebigy süýümi egirmek, Mata önümçiligi, Tikin önümçiligi we Mal lukmançylyk hünärini ygtybarly ele almak üçin ösümlik we haýwan organizmlerinde maddalaryň molekulalarynda bolup geçýän özgerişlikleri bilmegi zerurdyr. Galyberse-de, organiki maddalaryň biologik aktiwligi bilen olaryň gurluşynyň arasyndaky baglanyşygy talyplar örän gowy bilmelidirler. Şonuň üçin kitapda organiki maddalaryň häsiýetlerini öwrenmäge talyplaryň özbaşdak, döredijilikli çemeleşmegi göz önünde tutulýar.

Talybyň umumy okuwlarda alan bilimini berkitmek, organiki maddalaryň häsiýetleri baradaky düşüňjelerini has-da çuňlaşdyrmak we bu ugurda iň zerur bolan tejribelik endiklerini bermek hem-de talybyň bilimini barlap durmak üçin her bir temanyň ahyrynda barlag soraglary berildi.

Organiki himiýa boýunça çuňňur bilim almagyň esasy girewi - talybyň temalara degişli nazary maglumatlary

mümkin boldugyça has giňişleýin we döredijilikli öwrenmäge bolan höwesidir.

TEMA 1

GIRIŞ. ORGANIKI HIMIÝA DERSI WE ONUŇ MESELELERI

1. Organiki himiýanyň çözüň meseleleri. Türkmenistanda Organiki himiýanyň ösüşi we geljegi. Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň ýurdumyzda Organiki himiýa ylymyňy we senagat organiki himiýasyny ösdürmek ugrunda geçirýän çäreleri

Bu soragda Organiki himiýanyň aýratynlyklaryny, onuň beýleki himiýa derslerinden tapawutlaryny, önünde duran meseleleri, olaryň çözülişini düşündirmeli. Ýurdumyzda himiýa ylymyňy we himiýa senagatynyň ösüş ugurlary bilen tanyşdyrmaly (Türkmenbaşy şäherindäki, Seýdi şäherindäki nebiti gaýtadan işleýän kärhanalar barada aýratyn durup geçmeli). Türkmenbaşy şäherinde ýerleşýän nebiti gaýtadan işleýän zawodlaryň toplumynda çig nebiti gaýtadan işlemegiň kuwwatlylygyny 750 müň tonna artdyrmaga mümkinçilik berýän katalitiki riforming enjamy işe girizildi. Katalitiki kreking we katalitiki riforming enjamlarynyň işe girizilmegi bilen Türkmenistan ýokary hilli benzin bilen doly üpjün bolar. Çaklanylýan döwürde nebitiň günbatar ýataklaryndan we Gök dumalak ýatagyndan nebitiň iberilmeginiň hasabyna Seýdi şäheriniň nebiti gaýtadan işleýän zawodyny doly kuwwatlylygynda işletmek göz önünde tutulýar.

Diýarymyzyň himiýa senagatyny ösdürmek ugrunda Prezidentimiz Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň geçirýän çäreleri barada, esasan-da, geljekde guruljak tebigy gazyň esasynda Organiki polimer maddalaryny öndürýän kärhanalar barada aýratyn durup geçmeli.

Uglewodorodlar özleriniň düzümi boýunça sadaja organiki birleşmelere degişlidir. Olar diňe iki elementden - ugleroddan we wodoroddan durýarlar.

Uglewodorodlar tebigatda giň ýaýrandyr (nebitiň we gazyň esasy bölegini şolar düzýärler) we her bir ýurduň halk

hojalygynda ägirt uly rol oýnaýarlar. Dürli uglewodorodlaryň garyndysy bolup durýan benzin, kerosin, solýar ýagy (solýarka), çalynýan ýaglar, transformator ýagy we beýlekiler hemmelere mälimdir. Gazlaryň garyndysy hökmünde, esasan hem metanyň, etanyň, propanyň we butanyň garyndysy görnüşünde uglewodorodlar ýangyç hökmünde peýdalanylýar, meselem, Şatlyk, Naýyp, Gazojak, Maý tebigy gaz ýataklary uglewodorodlar halk hojalygyna örän zerur bolan birleşmeleriň, meselem, kauçuklaryň, reňkleýji maddalaryň, derman serişdeleriniň, oba hojalyk önümçilikleriniň kesellerine we zyýan berijilerine garşy göreşmek üçin ulanylýan maddalaryň we beýlekileriň sintezi (öndürmek) üçin esasy çig mal bolup durýar.

Biziň ýurdumyz alkanlara in baý ýurtlaryň biridir, olaryň gorlary ýurdumyzyň köp ýerinde bolup, geljekde olar biziň walýuta çeşmäimize öwrülmelidir. Şu mynasybetli biziň Prezidentimiz Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň daşary ýurt inwestorlaryny nebit we gaz senagatyny ösdürmäge çekmek ugrunda, olary daşary ýurtlara ugratmaga gönükdirilen uly işleri amala aşyrýar.

2. Organiki himiýanyň gysgaça taryhy

Bu babatda organiki maddalaryň (etil spirtiniň, uksus kislotasynyň we ş.m. adamzada gadymy zamanlardan bäri mälimdigini, emma, şoňa garamazdan, diňe XIX asyryň başynda, has takygy, 1828-nji ýylda Bersellius tarapyndan organiki himiýa boýunça ýazylan ilkinji kitap organiki himiýanyň ylym pudagy görnüşinde döränliginiň subudy boldy.

Dünýäde ilkinji bolup nemes alymy Wýoler 1828-nji ýylda emeli ýol bilen, tejribe arkaly organiki madda bolan moçewinany sintezläp alandygy, soňra sintez ýoly bilen alnan organiki maddalaryň ýyl saýyn köpelip, XIX asyryň ikinji ýarymynda olar baradaky maglumatlary belli bir tertibe getirmekde örän uly kynçylyklaryň dörändigi barada, olaryň ylmy arenada organiki himiýada birnäçe taglymatlar

(radikallar taglymaty, tipler taglymaty) emele gelendigi barada, ahyrynda bolsa şol döwürde rus alymy A.M. Butlerow tarapyndan açylan organiki birleşmeleriň gurluş taglymatynyň ymykly ornaşyp, onuň şu güne çenli ulanylýanlygy barada aýtmaly.

3. A.M.Butlerowyň organiki birleşmeleriň gurluş taglymaty

Bu taglymatyň esasy özeni organiki maddalaryň häsiýetleri diňe olaryň düzümi bilen däl-de, eýsem gurluşy bilen hem baglydygyndadyr. Ýagny, ylymda ilkinji gezek şol bir düzüme eýe bolan, emma, oňa garamazdan, häsiýetleri dürli bolan maddalaryň bardygy ýüze çykaryldy. Derňewleriň netijesinde olaryň molekulalarynyň giňişlikdäki gurluşynyň biri-birinden tapawut edýändigini subut edildi. Bu ýagdaýa ylymda *i z o m e r i ý a* diýlip at berildi. Izomeriýa hadysasyny düşündirmek - Butlerowyň taglymatynyň özeni bolup durýar.

Molekulalarynyň düzümi birmeňzeş bolan, emma gurluşy we häsiýetleri dürli bolan maddalara izomerler diýilýär.

Izomerleri iki sany topara bölýärler:

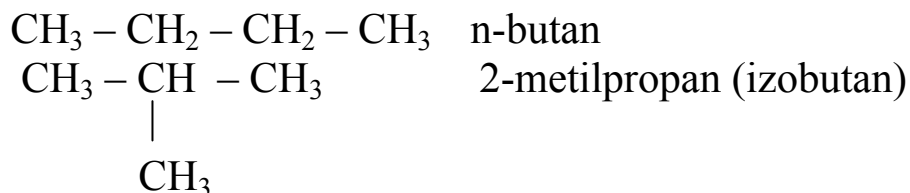
I. Gurluş izomerleri.

II. Giňişlik izomerleri.

Gurluş izomerleri dürli toparlara bölünýär:

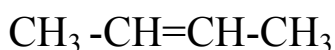
1) skelet izomerleri:

Mysal üçin, C_4H_{10} - butan.

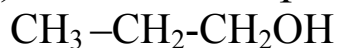


2) ýerleşýän ýeri boýunça izomerleri:

a) baglanyşygyň ýerleşýän ýeri boýunça



b) funksional toparynyň ýerleşýän ýeri boýunça



Propanol-1

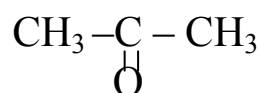
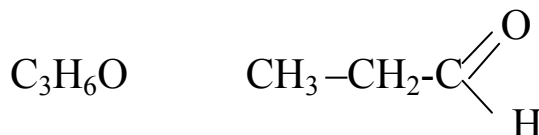


Propanol-2

3) *funksional toparynyň izomerleri:*

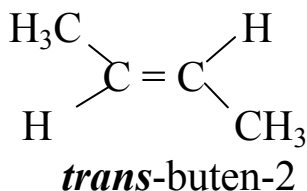
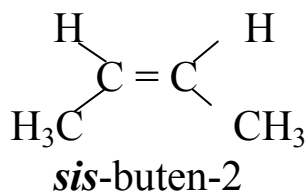
Aldegid

Keton

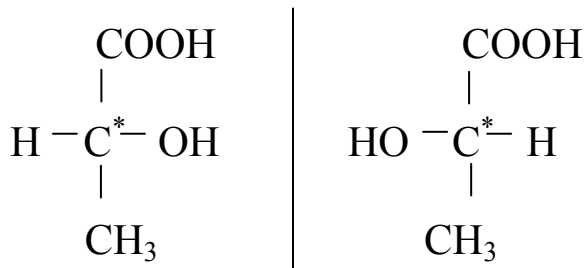


Giňişlik izomerleri iki topara bölünýär.

1. *Geometriki izomerleri.* Oňa C_4H_8 -buten-2 mysal bolup biler:



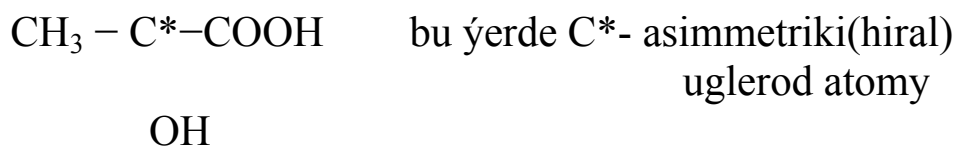
2. *Optiki izomerleri.* Oňa süýt kislotasy $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ mysal bolup biler:



Optiki izomerleri diňe asimmetriki uglerod merkezi bolan birleşmeler emele getirýärler. **Dört sany dürli oruntutujylary saklaýan uglerod atomyna asimmetriki (hiral) uglerod atomy diýilýär.**

Meselem süýt kislotasy:





İň sada alkan uglewodorody bolan metanyň molekulasyň dogry tetraedr formasy bardyr. Ol tetraedriň merkezinde uglerod atomy, depelerinde bolsa wodorod atomlary ýerleşýärler. C - H baglanyşyklaryň oklarynyň arasyndaky burç $109^{\circ}28'$ (bir ýüz dokuz gradus ýigrimi sekiz minuta) deňdir. Beýleki predel uglewodorodlaryň molekularyndaky baglanyşyklaryň (C-H, şeýle hem C-C) arasyndaky burçlar edil şolar ýaly baha eýedirler. Molekulalaryň şekilini (formasyny) beýan etmek üçin a t o m o r b i t a l l a r y n y ñ g i b r i d l e ş m e s i diýen düşünjeden peýdalanylýar. Alkanlarda ähli uglerod atomlarynyň elektron orbitallary sp^3 gibridleşme halynda bolýarlar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Türkmenistandaky nebiti gaýtadan işleýän kärhanalar barada nämeler bilýärsiňiz?
2. Türkmenistanyň haýsy sebitlerinde tebigy gaz ojaglary has kän ýerleşen?
3. Biziň ýurdumyzda organiki polimer materiallaryny öndürmeklik haýsy maddalaryň hasabyna amala aşyrylýar?
4. Göwrümi 2 litre barabar bolan metan ýananda uglerod (IV) oksidiniň näçe litri emele geler?

TEMA 2

ORGANIKI MADDALARYŇ TOPARLARA BÖLÜŇIŞI. ALKANLAR

1. Organiki maddalaryň toparlara bölünşi

Uglerod zynjyrynyň gurluşynyň hem-de uglerod atomlarynyň arasyndaky baglanyşyklaryň häsiýetlerine görä uglewodorodlar alkanlara (predel, doýan ýa-da paranfin uglewodorodlaryna); alkenlere (predel däl, doýmadyk ýa-da olefin uglewodorodlaryna); alkinlere (predel däl, doýmadyk ýa-da asetilen uglewodorodlaryna) bölünýärler. Şeýle hem uglewodorodlar açyk zynjyrlý we ýapyk zynjyrlý (halkaly) uglewodorodlara bölünýärler.

Molekulalarynyň düzümine we gurluşyna görä organiki maddalar esasan 3 sany uly topara: I. Asiklik (halkasyz ýa-da alifatiki) uglewodorodlara, II. Karbosiklik uglewodorodlara hem-de III. Geterosiklik uglewodorodlara bölünýärler. Şol 3 toparyň her haýsy öz gezeginde şu kiçi toparlara bölünýärler:

I. Asiklik (halkasyz ýa-da alifatiki) uglewodorodlar –

1. Alkanlara (doýan uglewodorodlara),
2. Alkenlere (doýmadyk uglewodorodlara),
3. Alkinlere (asetilen uglewodorodlaryna),
4. Diýenlere (iki sany goşa baglanyşyk saklaýan uglewodorodlara).

II. Karbosiklik (halkaly) uglewodorodlar –

1. Sikloalkanlara (doýan halkalylara),
2. Arenlere (aromatiki uglewodorodlara)

III. Geterosiklik uglewodorodlar –

1. Üçagzaly, dördagzaly, başagzaly, altyagzaly we köpagzaly geterosikllere,
2. Azotly, kislородly, kükürtli geterosikller.

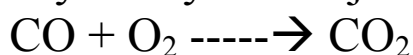
Funksional toparlara görä organiki maddalar spirtlere we fenollara (OH toparyny saklaýan organiki maddalar), aldegidlere we ketonlara ($>C=O$ toparyny saklaýan organiki

maddalar), karbon kislotalaryna (-COOH toparyny saklaýan organiki maddalar) we ş.m. bölünýärler.

2. Alkanlar. Uglerod atomynyň ilkinji walent halaty, sp^3 -gibridleşme. Organiki birleşmelerde himiki baglanyşygyň görnüşleri. Kowalent baglanyşygy, ýönekeý (σ) baglanyşygyň tebigaty we häsiýetleri

D.I.Mendeleyewiň tablisasynda uglerod elementi 2-nji döwre (perioda), 4-nji toparyň esasy kiçi toparyna deňişli bolup, onuň tertip belgisi 6-dyr, ýagny, onuň 1-nji elektron gatlagynda 2 sany s-elektron, 2-nji elektron gatlagynda bolsa 2 sany s- we 2 sany p- elektron aýlanýandyr. Şeýlelikde, uglerod atomynyň elektron gurluşy şunuň ýaly görkezilýär: $1s^2 2s^2 2p^2$.

Hundun kadasyna esaslanyp uglerodyň elektron gurluşyna seljerme bersek, onuň daşky elektron gatlagynda bir elektron orbitalynyň boşdugyna, esasy elektron ýagdaýynda onuň walentliginiň 2-ä deňdigine, şonuň üçin şol walent ýagdaýynyň örän durnuksyzdygyna, ýagny sähelçe energiýa sarp edip, s-elektronyň birini p-elektron orbitasyna geçirip, örän durnukly bolan 4 walentli halata geçýändigine göz ýetirýäris. Dogrudan-da, 2 walentli uglerodyň emele getiren oksidi - CO (demikdirişi gaz) örän durnuksyz maddadyr, adam öýkeninde howanyň kislorody bilen täsirleşip, ol derrew kömür turşy gazyna - CO_2 öwrülýär, gana örän zerur bolan kislorod barmansoň, haýwandyr adam jan berýär.



Uglerodyň elektron gurluşyndan görnüşi ýaly, onuň daşky elektron gatlagynda 2 sany s- we 2 sany p-elektronlar bardyr. Şeýlelikde uglerodyň emele getirýän 4 sany baglanyşygy iki dürli bolaýmaly ýaly bolup görünýär. Emma, hakykatdan, olaryň hemmesi birmeňzeşdir. Onuň şeýle bolmagyny g i b r i d l e ş m e diýen hadysa bilen düşündirýärler, ýagny alkanlarda 1 sany s-elektron we 3 sany p-elektron orbitalaryndan täze 4 sany birmeňzeş elektron orbitalary emele gelyärler, onuň netijesinde 4 sany birmeňzeş

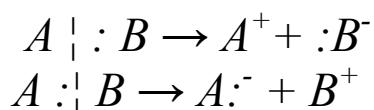
himiki baglanyşyklar emele gelýärler. Alkanlarda bolup geçýän gibridleşmäniň bu görnüşine sp^3 -gibridleşme diýilýär. Alkenlerde sp^2 -, alkinlerde bolsa sp -gibridleşme bolup geçýär.

Himiki baglanyşygyň iki sany esasy – ion we kowalent görnüşlerinden organiki birleşmeler üçin kowalent baglanyşygy has mahsusdyr.

Uglerod atomy organiki birleşmeleriň hemmesinde 4 sany polýar kowalent baglanyşygyny emele getirýär. Şonuň üçin şol maddalaryň struktura formulasy ýazylanda, olardaky himiki baglanyşyklar 4 sany çyzyk bilen görkezilýär.

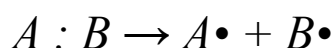
Kowalent baglanyşyklaryň üzülmegi iki görnüşde geçip biler:

1. Geterolitik üzülişik



Baglanyşyk üzülende himiki baglanyşygy emele getiren elektron jübüti tutuşlygyna molekulanyň bölejikleriniň birinde galýar. Netijede položitel we otrisatel zarýadlanan ionlar emele gelýär. Olaryň gatnaşmagy bilen geçýän täsirleşmelere ion ýa-da geterolitik täsirleşmeler diýilýär.

2. Gomolitik üzülişik



Baglanyşyk üzülende ony emele getiren elektron jübütindäki elektronlar biri birinden aýrylyşýarlar. Netijede jübütleşmedik elektronly bölejikler emele gelýärler. Şeýle bölejiklere erkin radikallar diýilýär. Olaryň gatnaşmagynda geçýän täsirleşmelere radikal ýa-da gomolitik täsirleşmeler diýilýär.

Reagentleriň görnüşleri.

Radikallar özünde jübütleşmedik elektron saklaýan bölejiklerdir. Olaryň täsirleşme ukyplylygy örän ýokary bolýar we şol sebäpli durnuksyzdyrlar. Radikalara CH_3 – metil, C_2H_5 – etil, $\text{Cl}\cdot$ - hlor, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ – fenil mysal bolup biler.

Elektrofil reagentler kowalent baglanyşygynyň geterolitiki üzülmegi netijesinde emele gelýän položitel zaryadlanan bölejiklerdir. Adatça, olar atom orbitalynda elektron ýetmezçilik edýän bölejiklerdir. Elektrofil reagentlere CH_3^+ – karbkation, Br^+ - brom, NO_2^+ – nitro, AlCl_3 , SO_3 mysal bolup biler.

Bu reagentler himiki täsirleşmelerde organiki birleşmesiniň elektron dykyzlygy ýokary bolan ýa-da otrisatel zaryadlanan ýerine hüjüm edýär.

Nukleofil reagentler kowalent baglanyşygynyň geterolitiki üzülmegi netijesinde emele gelýän otrisatel zaryadlanan bölejiklerdir. Adatça, olar atom orbitalynda jübüt elektron saklaýan bölejiklerdir. Nukleofil reagentlere OH^- , Cl^- , NH_3 , H_2O , C_2H_4 , C_6H_6 mysal bolup biler.

3. Alkanlaryň gomologik hatary we onuň umumy formulasy, IUPAC kadasyna görä nomenklaturasy

Ýokarda agzalyp geçilen düşünelere görä, alkanlaryň ýönekeý formulasyny yzygider ýazyp bolýar, ýagny: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} we ş.m. Şu formulalaryň ählisini bir sany umumy formula bilen görkezmek mümkindir, ýagny $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

IUPAC-yň kadasyna görä uglewodorodlara şeýle atlary dakýarlar:

CH_4 - metan,
 C_2H_6 - etan,
 C_3H_8 - propan,
 C_4H_{10} - butan,
 C_5H_{12} - pentan,
 C_6H_{14} - geksan,
 C_7H_{16} - geptan,
 C_8H_{18} - oktan,

C_9H_{20} - nonan,
 $C_{10}H_{22}$ - dekan,
 $C_{11}H_{24}$ - undekan.

4. Alkanlaryň tebigatda ýaýraýşy, alkanlaryň izomeriýasy, alnyş usullary we himiki häsiýetleri. Metan, onuň tebigatda ýaýraýşy, häsiýetleri, ulanylyşy

Alkanlar tebigatda örän giňden ýaýrandyr, olar ähli tebigy gazlarda we nebitiň hemme görnüşlerinde örän kändir.

Biziň ýurdumyz dünýäniň uglewodorodlara iň baý ýurtlarynyň biridir. Uglewodorodlaryň gorlary ýurdumyzyň dürli künjeklerinde tapylandyr, geljekde olar biziň egsilmez walýuta çeşmämize öwrüler. Şu mynasybetli biziň Prezidentimiz Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedow daşary ýurt inwestorlaryny nebit we gaz senagatyny ösdürmäge çekmek ugrunda, nebit we gaz önümlerini daşary ýurtlara transportirowka etmeklige gönükdirilen ägirt uly işleri amala aşyrýar.

Alkanlaryň gomologiki hatarynyň ilkinjisi we iň sadasy bolan metan alkanlaryň tebigatda has giňden ýaýran wekilidir.

Alkanlaryň häsiýetleri barasynda umumy maglumat

Metan - iň sada alkandyr (doýan uglewodoroddyr). Alkanlar diýip molekulalarynyň düzümi C_nH_{2n+2} umumy formula laýyk gelýän uglewodorodlara aýdylýar.

Alkanlaryň molekulalary diňe C-C we C-H baglanyşyklary saklaýarlar. Olar ilkinji wekili metan bolan gomologiki hatary emele getirýärler:

CH_4 metan ($n=1$);

$CH_3 - CH_3$ etan ($n=2$);

$CH_3 - CH_2 - CH_3$ propan ($n=3$);

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ butan ($n=4$);

$CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$ metilpropan ($n=4$).

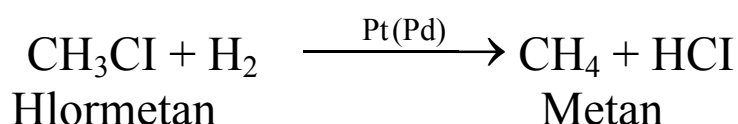
Iň sada alkan bolan metanyň molekulasyň dogry tetraedr gurluşy bardyr, tetraedriň merkezinde uglerod atomy

ýerleşýär, depelerinde bolsa wodorod atomlary ýerleşýärler. C - H baglanyşyklarynyň oklarynyň arasyndaky burç $109^{\circ}28'$ (bir ýüz dokuz gradus ýigrimi sekiz minuta) deňdir. Beýleki predel uglewodorodlaryň molekulalaryndaky baglanyşyklaryň (C - H, şeýle hem C - C) arasyndaky burçlar edil şolar ýaly baha eýedirler. Molekulalaryň formasyny beýan etmek üçin *a t o m o r b i t a l l a r y n y ñ g i b r i d l e ş m e s i* diýen düşüňjeden peýdalanýarlar. Alkanlarda ähli uglerod atomlary sp^3 gibridleşme halatda bolýärlar.

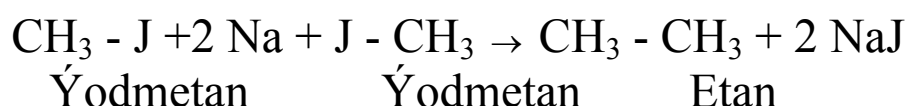
Izomeriýanyň dört (skelet izomeriýasy, ýerleşiş izomeriýasy, geometriki izomeriýa we optiki izomeriýa) görnüşinden alkanlaryň gomologiki hatarynda diňe iki sanysy, ýagny skelet izomeriýasy we optiki izomeriýa duş gelýär.

Alkanlaryň alnyşy. Alkanlaryň esasy çeşmesi bolup tebigy gaz we nebit hyzmat edýär. Emma alkanlaryň käbirini başga birleşmelerden hem sintezläp alyp bolýar. Olaryň alnyşynyň has giň ýaýran usullary aşakdakylardyr:

1. Galogenalkanlary gaýtarmak (dikeltmek) bilen, ýagny galogenalkanyň molekulasyndaky galogeniň ornuny wodoroda çalyşmak arkaly:

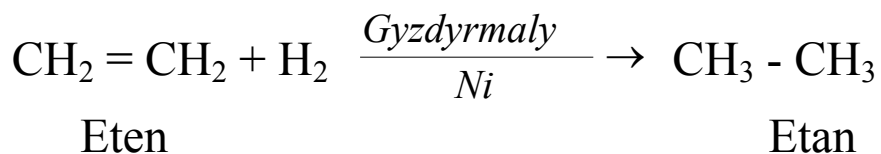


2. Wýursyň sintezi arkaly, ýagny galogenalkana natriý metalyny täsir etdirmek arkaly. Bu usul bilen alynýan alkanyň uglerod zynjyryndaky saklanýan uglerod atomlarynyň sany her bir başlangyç birleşmeleriňkiden köpdür:

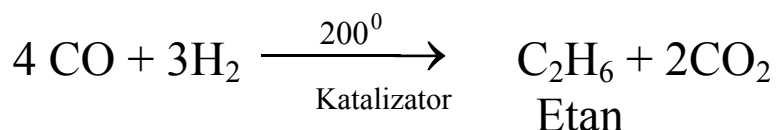


3. Alkenleri gidrirlemek bilen, ýagny alkenlere wodorody birleşdirmek bilen. Bu täsirleşme katalizatoryň gatnaşmagynda (kadaly temperaturada platina we palladiý

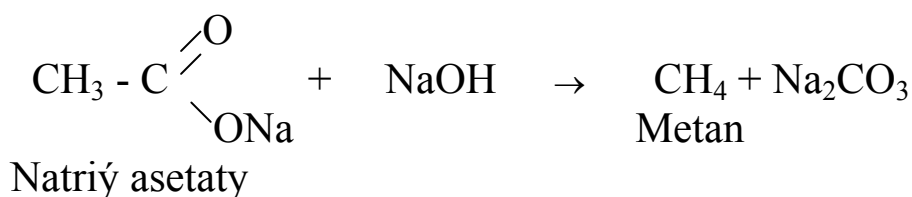
katalizatorynyň gatnaşmagynda ýa-da 150-300 °C temperatura çenli gyzdyrmak bilen nikel katalizatorynyň gatnaşmagynda) geçirilýär:



4. *Oksosinteziň üsti bilen, ýagny alkanlaryň uglerod (II) oksidinden we wodoroddan alnyşy:*



5. *Tejribehana şertlerinde metany almak üçin natriý asetatyny (uksus turşy natrini) natriý gidroksidiniň hem-de kalsiý oksidiniň garyndysy (natron garyndysy) bilen bilelikde gyzdyrýarlar:*



Alkanlaryň himiki häsiýetleri

Alkanlaryň himiki häsiýetleri olaryň molekulalarynda bar bolan baglanyşyklaryň häsiýetleri bilen kesgitlenilýär, sebäbi himiki öwrülişme - bu atomlaryň arasyndaky baglanyşyklaryň üzülmegi we täze baglanyşyklaryň emele gelmekleridir. C - C we C - H baglanyşyklary kowalent, sada (σ-sigma), praktiki taýdan polýar, ýeterlik pugta, pes polýarlanyjylyga eýe bolan baglanyşyklardyr, şoňa görä:

1) alkanlar, esasan, baglanyşyklaryň gomolitiki dargamagy bilen geçýän täsirleşmelere girýärler;

2) beýleki toparlara degişli birleşmeler bilen deňeşdirilende alkanlaryň täsirleşme ukyby örän pesdir (munuň üçin olary parafınler, ýagny «biperwaýlar» ýa-da

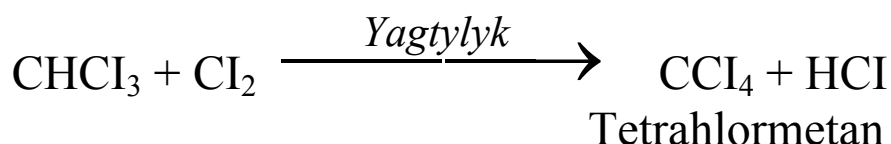
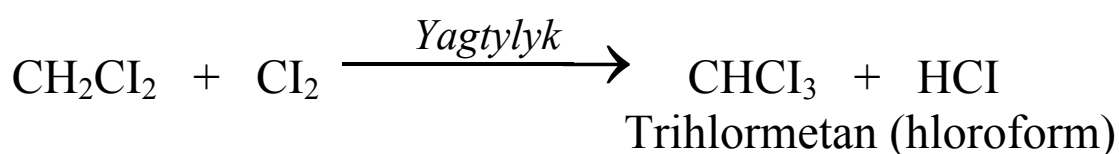
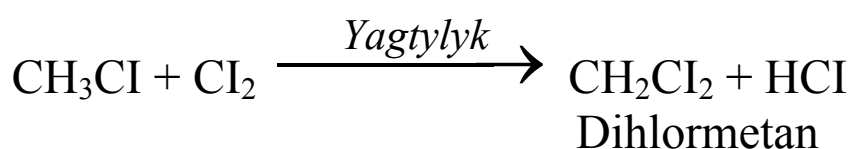
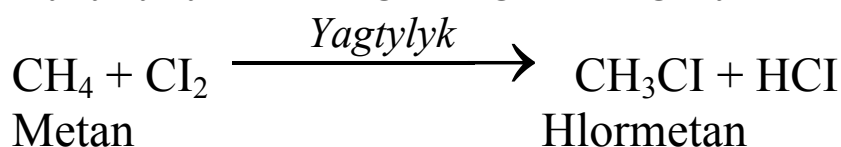
“reaksiya gatnaşmaga ukypsyzlar” diýip hem atlandyryrlar). Şeýlelikde, alkanlar kislotalaryň, aşgarlaryň we okislendirijileriň (meselem, kaliý permanganatynyň) suwdaky erginleriniň täsirine, hat-da olar gaýnadylan mahalynda hem durnuklydyrlar.

Alkanlarda ikili we üçli baglanyşyklaryň ýokdugy üçin olara başga molekulalaryň birleşme täsirleşmesi mümkin däl.

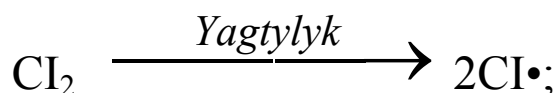
Alkanlar üçin radikal mehanizmi boýunça geçýän orun tutma täsirleşmesi has mahsusdyr.

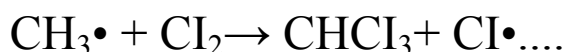
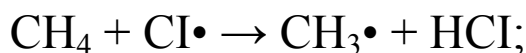
1. Galogenleriň molekulasy bilen orun tutma täsirleşmesi

Ýagtylykda alkanlar galogenleriň (hlor, brom, birleşme kynrak ýod) molekulalary bilen orun tutma täsirleşmesine girýärler. Orun tutma täsirleşmesi kem-kemden galogenalkanyň we degişli galogenwodorodyň galyndysynynyň emele gelmegi bilen geçýär:



Bu täsirleşmäniň geçiş yoluny şeýle göz önüne getirmek mümkin:





Shemadan görnüşi yaly bu täsirleşme zynjyrlý gomolitiki häsiýete eýedir.

2. Nitrotopary bilen orun tutma täsirleşmesi (nitrolama täsirleşmesi)

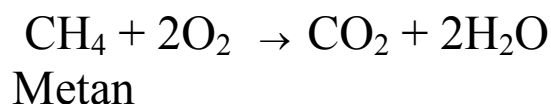
Onçakly ýokary bolmadyk temperaturada (135-140⁰ C) suwuklandyrylan (gowşak) azot kislotasynyň täsir etmegi bilen alkandaky wodorod atomynyň ornuny azot kislotasynyň galyndysy (nitrotopary) tutýar we netijede nitrobirleşme emele gelýär:



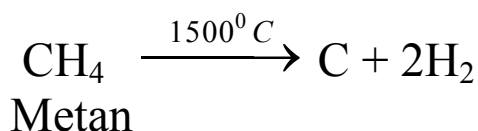
Bu täsirleşme ilkinji gezek rus alymy M.I.Konowalow tarapyndan işlenilip düzüldi we oňa «Konowalowynyň täsirleşmesi» diýen at berildi.

3. Alkanlaryň howanyň kislorody bilen okislenmegi

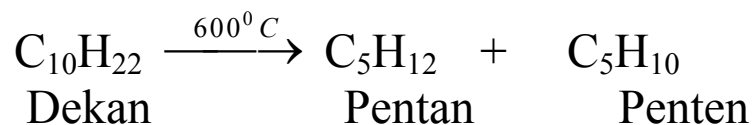
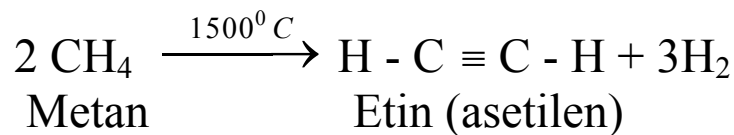
Bu täsirleşme hem radikal orun tutma täsirleşmelerine degişlidir.



Güýçli gyzdyrylanda alkanlar doly dargamaklyga (pirolize) sezewar bolýarlar:



ýa-da doly däl dargamaklyga (krekinge) sezewar bolýarlar:



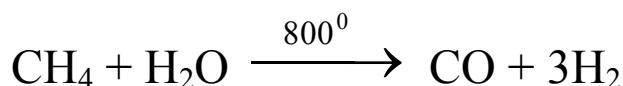
Alkanlary platinanyň ýa-da nikeliň gatnaşmagynda gyzyrdymaklyk alkenleriň emele gelmegi bilen wodorodyň bölünip aýrylmaklygyna getirýär.

Alkanlaryň ulanylyşy

Alkanlaryň köp bölegi henize çenli ýangyç hökmünde peýdalanylýp gelinýär. Alkanlary krekinge we degidrirlemä sezewar etmeklik predel däl uglewodorodlaryň emele gelmegine getirýär, predel däl uglewodorodlardan bolsa ummasyz köp möçberde beýleki organiki maddalar alynýar. Piroliz we kreking usullaryndan peýdalanylýp metandan gürüm(C), asetilen hem-de wodorod alynýar. Metandan konwersiýa, ýagny katalizatoryň gatnaşmagynda suw bugy bilen 1000°C çenli temperaturada, usulyny ulanyp, has köp mukdarda wodorod almak mümkindir:



Şeýle hem metandan we suwdan dürli uglewodorodlary almak üçin ulanylýan sintez - gaz alynýar:



Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Göwrümi 2 litre barabar bolan metan ýananda uglerod (IV) oksidiniň näçe litri emele geler?

2. Nämä sebäpden metan alkan uglewodorodlaryna degişli?
3. Metan bromly suwy reňksizlendirmeýär. Şonuň esasynda ol galogenler bilen düýbünden reagirleşmeýär diýen netije çykaryp bolarmy?
4. Metanyň wodoroda we howa görä dykyzlygyny kesgitleň.
5. Etanyň emele gelmek täsirleşmesi nähili deňlemä görä geçýär?
6. Nämä üçin eten bromly suwy we kaliý permanganatynyň erginlerini reňksizlendirýär? Geçýän täsirleşmeleriň deňlemelerini ýazyň.
7. Etanyň ýanyş täsirleşmesiniň deňlemesini ýazyň.

TEMA 3

A L K E N L E R

1. Uglerod atomynyň ikinji walent halaty, sp^2 -gibridleşme. Goşa baglanyşygyň elektron tebigaty, geometriýasy we häsiýetleri. π - we δ -baglanyşyklaryň tapawudy

Alkenlerde iki uglerod atomlarynyň arasynda p-elektronlaryň hasabyna arassa π -baglanyşygy emele gelýär, olardaky galan 2 p we 1 s elektronlaryň orbitalary gibridleşip, 3 sany täze sp^2 -orbitalar emele gelýärler. Himiki baglanyşyklar şolaryň hasabyna bolup geçýär. Iki uglerod atomlarynyň arasynda goşa baglanyşyk emele gelýär. Şeýlelikde, alken molekulasyň goşa baglanyşykly uçastogy tekiz bolup, himiki baglanyşyklaryň arasyndaky burçlaryň ululygy 120° barabar bolýar.

2. Alkenleriň gomologik hatary, umumy formulasy, nomenklaturasy, izomeriýalarynyň görnüşleri: *sis*-, *trans*-izomeriýa

Ýokarda agzalyp geçilen düşüňjelere görä, alkenleriň ýönekeý formulasyny yzygider ýazyp bolýar, ýagny: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$ we ş.m. Şu ýazylan formulalaryň ählisini bir sany *u m u m y* formula bilen görkezmek mümkindir, ýagny C_nH_{2n} .

IUPAC-nyň kadasyna görä uglewodorodlara şeýle atlary dakýarlar:

C_2H_4 - eten,
 C_3H_6 - propen,
 C_4H_8 - buten,
 C_5H_{10} - penten,
 C_6H_{12} - geksen,
 C_7H_{14} - gepten,
 C_8H_{16} - okten,
 C_9H_{18} - nonen,

$C_{10}H_{20}$ - deken,
 $C_{11}H_{22}$ - undeken we ş.m.

Alkenlerde goşa baglanyşygyň bolmagy izomeriýanyň täze görnüşini, ýagny *sis*-, *trans*-izomeriýany ýüze çykarýar. Şonuň üçin olardaky izomeriýanyň sany degişli alkanlaryň izomeriýasyndan ep-esli köpdür.

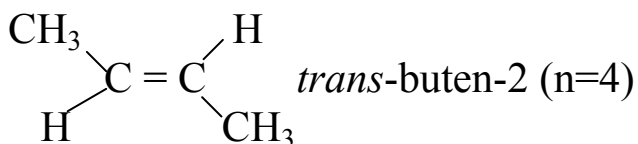
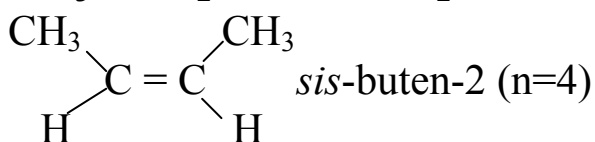
Alkenleriň häsiýetleri barasynda umumy maglumat

Eten - alkenleriň gomologiki hatarynyň ilkinji wekilidir. Alkenler diýip molekulalarynda bir sany goşa baglanyşyk saklaýan açyk zynjyrlý uglewodorodlara aýdylýar. C_nH_{2n} bu birleşmeleriň umumy formulasydyr.

$CH_2 = CH_2$ eten ($n=2$)

$CH_3 - CH = CH_2$ propen ($n=3$)

$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$ buten-1 ($n=4$)



Eteniň molekulasynda uglerodyň iki atomy hem sp^2 - gibridleşme ýagdaýynda bolýarlar, ýagny bir sany s - orbital we iki sany p - orbitallar formalary boýunça garyşmak bilen üç sany gibrid orbitalyny emele getirýär, ol gibrid orbitallary σ - baglanyşygy görnüşindedir. Bu iki uglerod atomynyň her biriniň üçünji p-orbitallary öz aralarynda π - baglanyşygyny emele getirmek üçin peýdalanylýar we şonuň üçin ol orbitallar gibridleşmä gatnaşmaýarlar. Eteniň molekulasyň ähli atomlary (hem-de ähli σ -baglanyşyklary) bir tekizlikde ýatýatlar, σ -baglanyşyklaryň arasyndaky burç 120° deňdir. Iki uglerod atomlarynyň hem p - orbitallary bu tekizlige perpendikulýar ugrugandyrlar. Olaryň, ýagny p-orbitallaryň «gapdal» örtülmelerinde bolsa σ - baglanyşyk emele gelýär. π

-baglanyşygyň tekizligi (onuň elektron dykzlygynyň maksimumynyň ýatýan şertleýin tekizligi) σ -baglanyşygynyň tekizligine perpendikulýar ýerleşýändir.

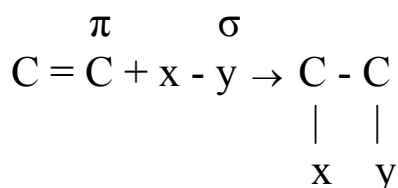
Alkenler üçin skelet izomeriýasyndan başga, ikili baglanyşygyň ýerleşýän ýeri boýunça izomeriýa (meselem, buten-1 we buten-2) hem-de geometriki izomeriýa, ýagny oruntutujylaryň(meselem, CH_3 -, C_2H_5 we beýlekiler) π - baglanyşygyň tekizliginden bir tarapda (sis-izomer) ýa-da dürli tarapda (trans-izomer) ýerleşmeklerine görä izomeriýalarynyň bolmagy mümkindir. Ikili baglanyşygy öz okunyň daşyndan aýlamagyň mümkin dældigi üçin (sebäbi ol π -baglanyşygyň üzülmegine getirerdi) sis- we trans- izomerlere seredip geçenimizde, biz bir molekulanyň dürli konformasiýasy bilen däl-de, eýsem, bir molekulanyň dürli konfigurasiýasy bilen iş salyşýarys.

σ -Baglanyşygyň polýarlanyjylygyndan π -baglanyşygyň polýarlanyjylygy ýokarydyr. Mundan başga-da, π – baglanyşygy, σ -baglanyşygyndan tapawutlylykda, giňişlikleýin hüjüm edilmegine has elýeterdir. Umuman alnanda, goşa baglanyşyk elektron dykzlygynyň ýokary uçastogdyr, çünki 0,134 nm uzynlykly ikili baglanyşyga $4 e^-$ laýyk gelýär, emma 0,154 nm uzynlykly σ -baglanyşygyna bolsa $2 e^-$ laýyk gelýär.

Şeýlelik bilen, π -baglanyşyk alkeniň molekulasyňyň iň bir täsirleşmä ukyply ýeri bolup durýar.

Şonuň üçin:

1. Birleşme täsirleşmesi alkenlere has mahsusdyr. Ol täsirleşmäniň geçmegi alkeniň molekulasynda bir π -baglanyşygyň hem-de reagentiň molekulasynda bir σ -baglanyşygyň üzülmegine we täsirleşmäniň önümünde iki sany σ -baglanyşygyň emele gelmegine getirýär:



Alkenlere galogenleriň, kislotalaryň, suwuň (kislotalaryň gatnaşmagynda), wodorodyň molekulary (Pt ýa-da Ni katalizatorynyň gatnaşmagynda) birleşýärler. Bu täsirleşmeleriň geçýän mahaly radikal reagentiň ýa-da (köplenç) elektrofil reagentiň (meselem, H^+ kationyň) tasiri astynda π -baglanyşyk üzülýär. Birleşme täsirleşmesiniň aýratyn bir görnüşi - polimerleşme täsirleşmesidir.

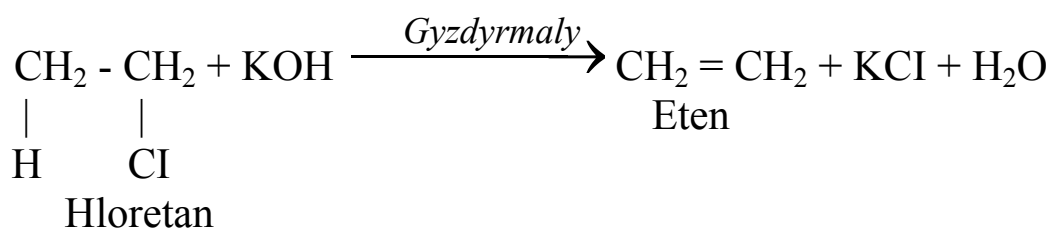
3. Alkenler π -baglanyşygy boýunça aňsatlyk bilen okislenýärler.

3. Alkenleriň alnyş usullary we himiki häsiýetleri. Markownikowyň kadasy. Alkenleriň polimerleşme täsirleşmeleri, polimerleriň senagatda we oba hojalygynda ulanylyşy

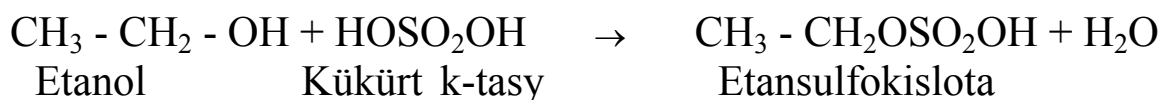
Alkenler tebigatda erkin halynda seýrek duş gelýärler. Olar nebitiň (käbir nebit ýataklaryndaky) düzümine girýärler. Olary senagat möçberinde nebit önümlerini ýa-da tebigy gazlary krekinge sezewar edip ýa-da alkanlary degidrirlemek arkaly alýarlar.

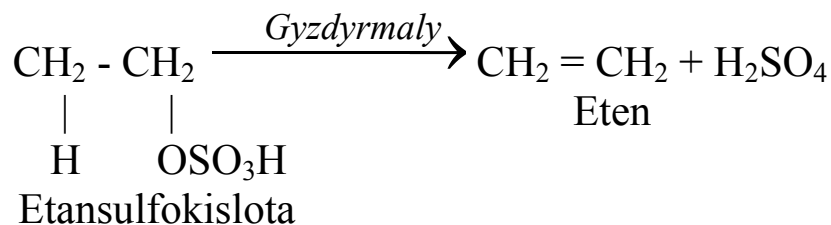
Tejribehanada alkenleri, esasan, aşakdaky iki sany usulyň kömegi bilen alýarlar.

1. Aşgaryň spirt ergini bilen galogenalkandaky galogenwodorody bölüp aýyrmak arkaly:



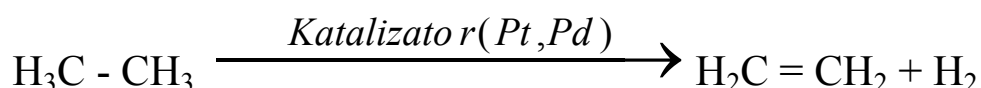
2. Kükürt kislotasynyň artykmaç mukdary bilen gyzdyryp, spirti degidratasiýalaşdyrmak (suwy bölüp aýyrmak) arkaly:



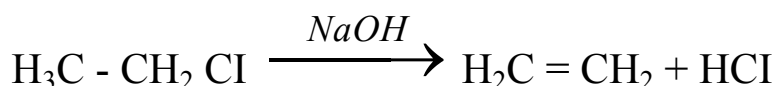


Alkenleri almagyň birnäçe usuly bardyr, olar şulardan ybarat:

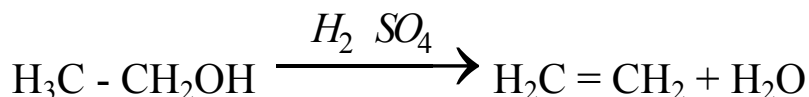
1. *Alkanlardan - degidrirleme (wodorody aýyrmak) usuly bilen:*



2. *Galogenli alkanlardan - galogenwodorody aýyrmak arkaly:*



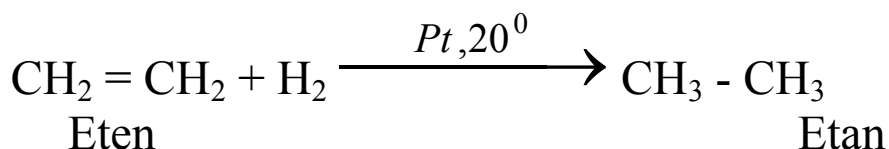
3. *Spiritlerden - degidratasiýa (suwy aýyrmak) usuly bilen:*



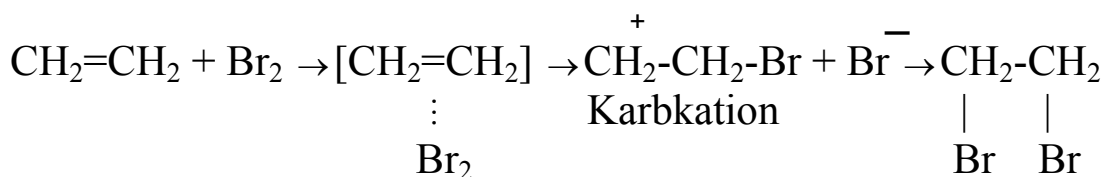
Alkenleriň himiki häsiýetleri

Alkenleriň himiki häsiýetlerini, esasan, olaryň birleşme täsirleşmeleri kesgitleýärler. Olar wodorody, galogenleri, galogenwodorodlary, suwy we ş.m. birleşdirýärler. Netijede alkanlaryň önümleri emele gelýär. Alkenleriň wodorodly maddalary birleşdirmegi Markownikowyň kadasyna görä bolup geçýär.

1. *Katalizatoryň (platinanyň ýa-da nikeliň) gatnaşmagynda alkenler wodorody birleşdirýärler. Bu täsirleşme gidrirleme täsirleşmesi diýilýär:*



2. Alkenler bromy birleşdirmek bilen brom suwuny reňksizlendirýär (bu alkenleriň hil täsirleşmesidir):

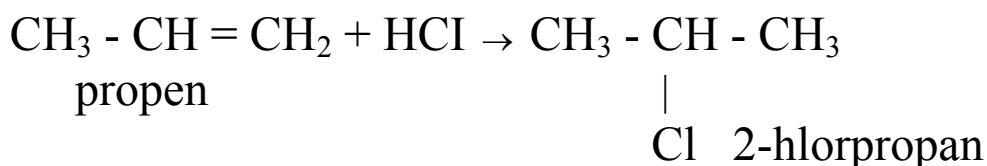


Alkenleriň brom bilen täsirleşmesi, ýokardaky shemadan görnüşi ýaly, ionly mehanizme eýedir, ýagny muňa elektrofil birleşme täsirleşmesi diýilýär. Alkenlere kislotalaryň (HCl, H₂SO₄) hem-de suwuň turşy gurşaw-da (pH<7) birleşme täsirleşmeleri edil ýokardaky ýaly geçýär.

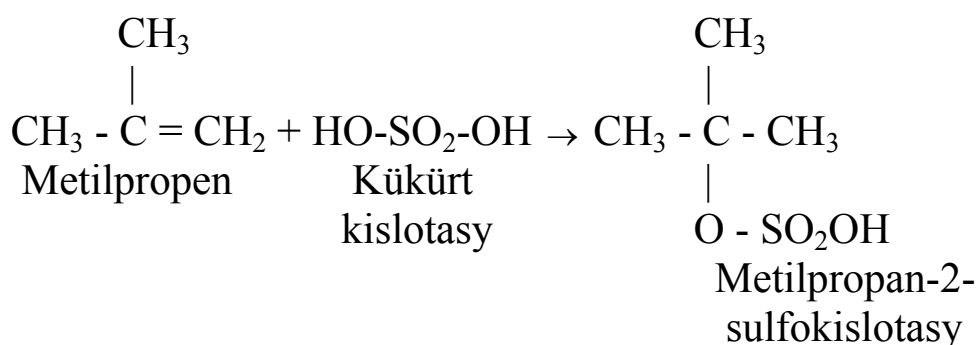
Galogenowodorodlaryň, kislotalaryň we suwuň alkenlere birleşmek täsirleşmeleri özboluşly ýagdaýda bolup geçýär, ýagny olardaky wodorod atomy alkeniň goşa baglanyşygyny emele getiren uglerodlaryň köp wodorodly atomyna, ýagny has gidrogenleşen uglerod atomyna birleşýär (Markownikowyň kadasy).

Aşakda görkezilen täsirleşmeler (3,4,5) Markownikowyň kadasy boýunça geçýärler.

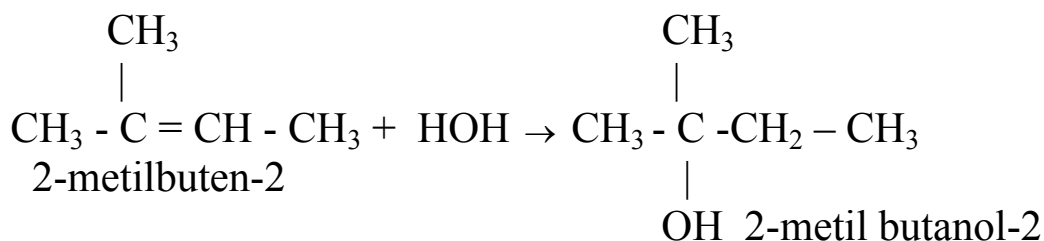
3. Galogenowodorodlaryň alkenlere birleşmek täsirleşmesi:



4. Kükürt kislotasynyň alkenlere birleşmek täsirleşmesi:

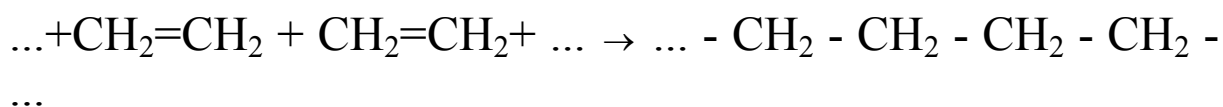


5. Alkenlere suwuň birleşme täsirleşmesi turşy gurşawda geçýär:



Bu täsirleşmä alkenleriň gidratlaşma täsirleşmesi diýilýär.

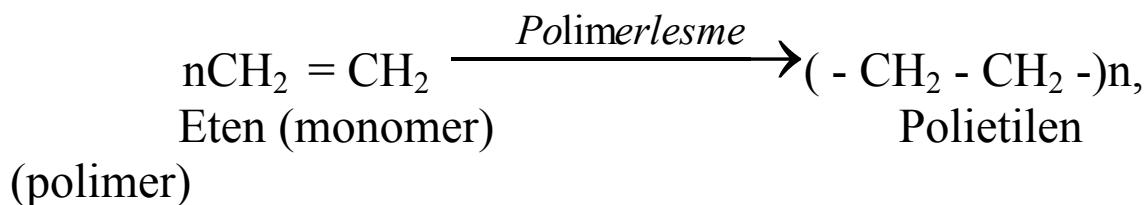
6. *Polimerleşme täsirleşmesi* - bu birleşme täsirleşmäniň aýratyn bir görnüşi bolmak bilen, ol köp molekulalaryň (monomerleriň) bir-birlerine birleşip, täze maddanyň (polimeriň) uly çylşyrymly molekulasyňy emele getirmek hadysasyny aňladýar. Meselem, eten polimerleşende onuň molekulasyndaky (monomerlerindäki) ikili baglanyşyklar üzülýärler we molekulalar bir-birleri bilen birleşip, uzyn zynjyry (polimerleri) emele getirýärler:



Eteniň monomerleri

Polimer (polietilen)

Polimerleşme täsirleşmesini umumy görnüşde aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolýar:

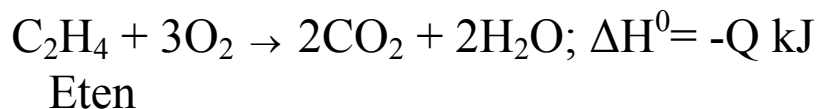


bu ýerde n - monomeriň molekulasyňyň sany (polimerleşme derejesi).

7. Alkenleriň okislenme täsirleşmeleri alkanlaryň okislenme täsirleşmeleri bilen deňeşdirilende örän aňsat amala

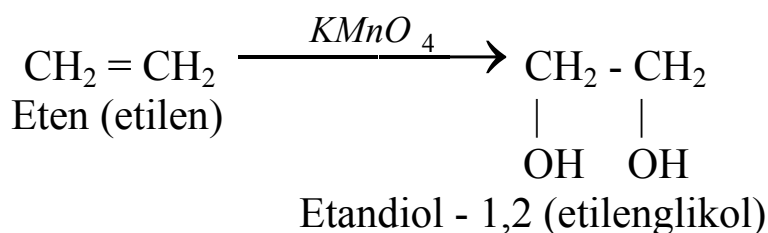
aşýar. Bu täsirleşmeler geçiş şertlerine we başlangyç alkenleriň gurluşyna baglylykda dürli häsiýetlere eýedirler.

Alkenleriň howada ýanmagy olaryň doly okislenmek hadysasyny aňladýar. Ol hadysa alkanlardaky ýaly uglerod (IV) oksidiniň emele gelmegine getirýär:

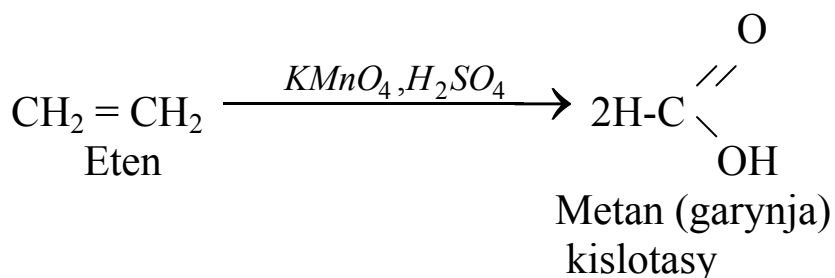


Adaty temperaturada alkenleriň okislenmegi ikili baglanyşygyň ýerleşýän ýerine görä geçýär. Bu täsirleşmeleriň iki sany görnüşi bardyr: ýumşak okislenme hem-de öte okislenme.

Ýumşak okislenme alkenlere kaliý permanganatynyň suw garylan gowşak ergini täsir edende bolup geçýär we şonda iki atomly spirtler - glikollar emele gelýärler:

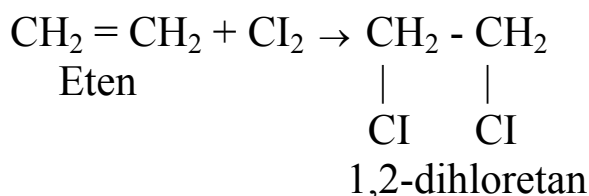


Öte okislenme, meselem, alkenlere kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda kaliý permanganaty täsir edende bolup geçýär. Şonda ikili baglanyşygyň ýerleşýän ýeri boýunça uglerod zynjyry üzülýär we kislorod saklaýan organiki birleşme (karbon kislotalary, ketonlar ýa-da olaryň garyndylary) emele gelýär:

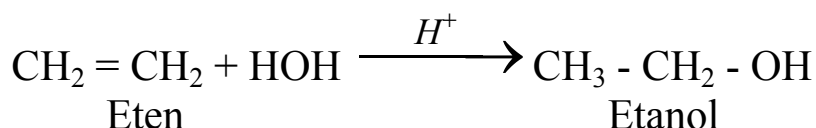


Alkenleriň ulanylyşy

1. Alkenlere galogenleri ýa-da galogenwodorodlary birleşdirip galogenalkanlar alynýar. Galogenalkanlary bolsa has çylşyrymly maddalary sintezlemek (almak) üçin, şeýle hem erediji hökmünde peýdalanylýar (meselem, 1,2-dihloreten):

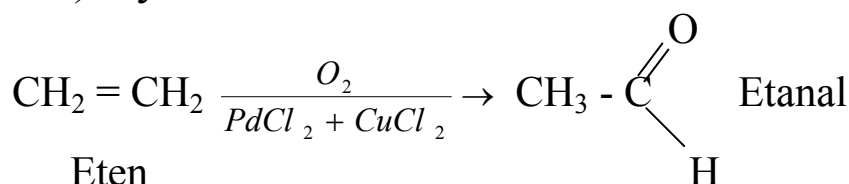


2. Alkenlere suwy birikdirmek bilen spirtler alynýar:

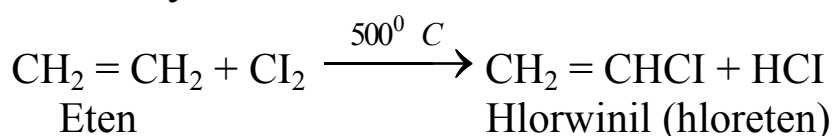


3. Alkenleriň köp mukdary (ilkinji nobatda eten bilen propen) polimer materiallaryny öndürmek üçin sarp edilýär.

4. Eten häzirki zaman senagatynyň esasy organiki sinteziniň baş çig malydyr. Etenden (a) gönüden-göni uksus aldegidini (etanal) alýarlar:

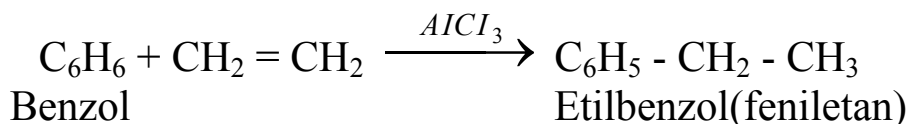


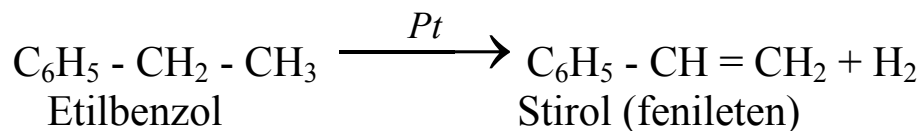
(b) poliwinilhlorid kauçuklaryny öndürmek üçin çig mal bolan hlorwinili alýarlar:



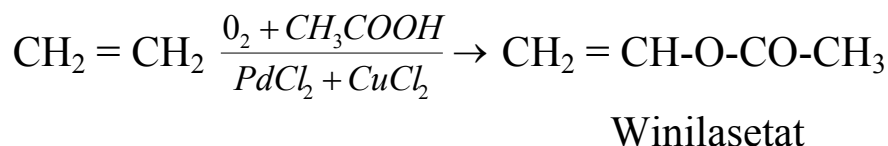
(c) etil spirtini alýarlar (deňlemesi ýokarda bar).

(d) stiroly (soňra ondan polistirol alynýar) alýarlar:

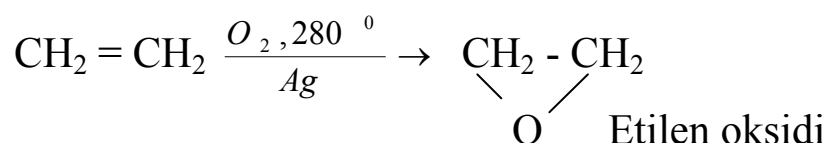




(e)winilasetaty alýarlar:



(f)etilen oksidini alýarlar:



5. Eten miweleriň ýetişmegini tizlendirýär, şonuň üçin ony teplisalardaky atmosfera goşýarlar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

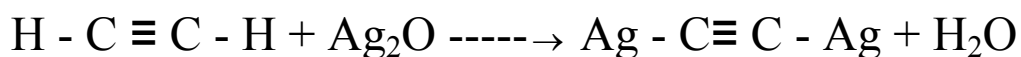
1. Adaty şertlerde göwrümi 11,2 litre barabar bolan eten ýananda uglerod (IV) oksidiniň näçe litri emele gelýär?
2. Näme sebäpden eten alken uglewodorodlaryna degişli?
3. Eteniň wodoroda we howa görä dykzlygyny kesgitleň.
4. Eteniň emele gelmek täsirleşmesi nähili deňlemä görä geçýär?
5. Näme üçin eten bromly suwy we kaliý permanganatynyň erginlerini reňksizlendirýär? Geçýän täsirleşmeleriň deňlemelerini ýazyň.
6. Eteniň ýanyş täsirleşmesiniň deňlemesini ýazyň.

TEMA 4

ALKINLER

1. Uglerod atomynyň üçünji walent halaty, sp - gibridleşme. Üçem baglanyşygyň aýratynlyklary, Asetilen uglewodorodlary, olaryň alnyşy we tehnikada ulanylyşy

Alkinlerde gibridleşmäniň 3-nji bir görnüşi, ýagny sp - gibridleşme ýüze çykýär. Gibridleşmäniň bu görnüşinde uglerod atomlarynyň ikisiniň arasynda 2 sany arassa π baglanyşyk emele gelýär, galan s we p elektron bulutlaryndan iki sany birmeňzeş täze elektron gatlagy emele gelýär. Şeýlelikde her uglerod atomynda emele gelen 2 sany sp - elektronlar uglerodyň iki atomynyň arasynda we uglerod bilen wodorodyň arasynda σ baglanyşygyny amala aşyrýarlar. Uglerod atomlarynyň arasynda emele gelen üçem baglanyşyk C-H baglanyşyklarynyň polýarlanmagyna alyp gelýär. Şonuň üçin asetilenden wodorod proton görnüşinde dissosirleşip, öz ornuny metal ionlaryna bermäge ukyplydyr, ýagny asetileniň kislota häsiýetleri bardyr. Mysal üçin:



Alkinleriň häsiýetleri barasynda umumy maglumat

Etin (asetilen) alkinleriň (asetilen uglewodorodlarynyň) gomologiki hatarynyň ilkinji we iň sada wekili bolup durýar.

Alkinler diýip molekulalarynda bir sany üçem baglanyşygy

($\text{C} \equiv \text{C}$) bolan açyk zynjyrly uglewodorodlara aýdylýar. Olaryň molekulasyň düzümi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ umumy formula laýyk gelýär. Bu umumy formula diýen uglewodorodlary diýip atlandyrylýan doýmadyk uglewodorodlaryň molekulalarynyň düzümi hem laýyk gelýär. Diýen uglewodorodlarynyň molekulalarynda iki sany goşa baglanyşyk bardyr. Diýen uglewodorodlarynyň üç sany görnüşinden has köp gyzyklanma bildirilýäni ikili baglanyşyklary ýönekeý

baglanyşyk bilen gezekleşip gelýän diýen uglewodorodlardyr. Meselem, 1,3-butadiýen sintetiki kauçuk üçin başlangyç çig maldyr; 2-metil-1,3-butadiýen bolsa (oňa başgaça *izopren* hem diýilýar) tebigy kauçugyň esasy bolup durýar.

Alkinleriň umumy formulasy C_nH_{2n-2} , şol formula görä olar alkinleriň gomologiki hataryny emele getirýärler:

C_2H_2 - etin (asetilen);

C_3H_4 - propin;

C_4H_6 - butin;

C_5H_8 - pentin;

C_6H_{10} - geksin;

C_7H_{12} - geptin;

C_8H_{14} - oktin;

C_9H_{16} - nonin

$C_{10}H_{18}$ - dekin.

$CH \equiv CH$ Etin ($n=2$),

$CH_3 - C \equiv CH$ Propin ($n=3$),

$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$ Butin-1 ($n=4$),

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$ Butin-2 ($n=4$) we beýlekiler.

Alkinlerde, ýönekeý (sada) $C - C$ we $C - H$ baglanyşyklardan başga bir sany üçli baglanyşyk $C \equiv C$ (ol bir sany σ -baglanyşykdan we iki sany π -baglanyşykdan durýar) hem bardyr. Iki sany π -baglanyşygyny emele getirmek üçin uglerod atomlarynyň her birine iki sany «arassa» (gibridleşmedik) p-orbitallaryň bolmagy zerurdygy üçin gibridleşme prosesine diňe bir sany p-orbital gatnaşýar, bu bolsa şu uglerod atomlarynyň sp-gibridleşme halyna getirýär. Gibrid orbitallar tarapyndan emele gelen σ -baglanyşyklaryň arasyndaky burç 180° (gradusa) deňdir; π -baglanyşyklaryň tekizlikleri özara perpendikulýardyr. Üçli baglanyşygy emele getirýän uglerod atomlary hem-de onuň bilen baglanyşykly goňşy iki sany uglerod atomlary bir göni çyzykda ýatýarlar (okuw kitabyndaky surata serediň).

Iki sany π -baglanyşyklaryň bulutlary (elektron bulutlary) ýokary (silindr şekilli) simmetriýa eýedir, ony bozmak üçin bolsa goşmaça energiýa sarp etmek talap edilýär. Bu sebäbe görä alkinler, doýmadyklygy uly bolsa hem, alkenlere garanyňda pes (az) aktiwlik bilen elektrofil birleşme we okislenme täsirleşmelerine girýärler. Meselem, alkenler tarapyndan brom suwunyň reňksizlenmegi we kaliý permanganatynyň ergininiň reňkiniň üýtgemegi kem-kemden amala aşýan bolsa, şol bir wagtda alkenler şol bir şertlerde ýokardaky maddalar bilen amaly taýdan göz-açyp ýumasy salymyň içinde reagirleşýär. Alkinlere elektrofil birleşme täsirleşmeleriniň köpüsi diňe katalizatoryň gatnaşmagynda geçýärler.

Alkinleriň elektron gurluşlarynyň ýene-de bir aýratynlygy C-H asetilen baglanyşygynyň polýarlylygynyň ýokary bolmagydyr. Bu aşakdaky sebäpler bilen şertlenendir. Ortaça alanyňda 2s elektronlar 2p elektronlara garanyňda ýadro ýakyn ýerleşendir.

sp^3 -den sp^2 gibridleşmä, soňra bolsa sp -gibridleşmä geçilende s-orbitallaryň gibrid orbitallarynyň emele getirmäge goşýan goşandy artýar we netijede gibrid orbitallarynyň s-häsiýeti artýar (ýokarlanýar). Munuň netijesinde uglerod atomlarynyň sp -gibrid orbitallary tarapyndan emele getirilen baglanyşykda elektronlar ýadro, sp^2 - tarapyndan, has-da beteri sp^3 -gibrid orbitallary tarapyndan emele getirilen baglanyşyklara garanyňda has ýakyn ýerleşýärler. Bu bolsa gibridleşmäniň sp^3 -den sp^2 we sp üýtgemeginde uglerodyň elektrotrissatelliginiň artýandygyny aňladýar.

Asetilenleriň C-H baglanyşyklarynyň polýarlylygy alkinlere degişli organiki birleşmeleriň örän gowşak kislota häsiýetlerini şertlendirýär.

Alkinler hem alkenler ýaly polimerleşme täsirleşmelerine girýärler.

Alkin uglewodorodlarynyň arasynda iň giňden ulanylýany etindir (asetilendir). Ol gaz bilen kebşirmekde ulanylýar, sebäbi asetilen kislorodda ýananda temperatura

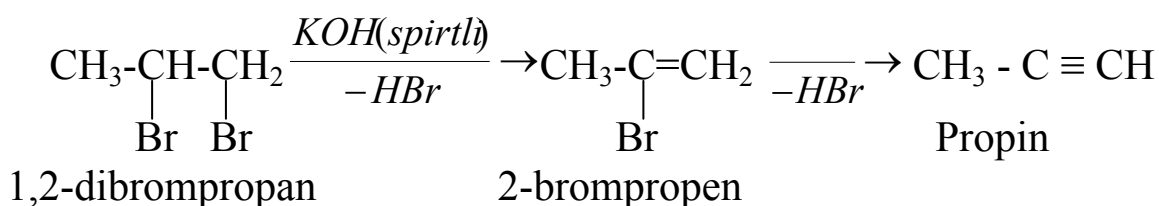
3000⁰ C golaýlaşýar. Bu temperaturada tehnikada iň giňden ulanylýan metal bolan demir gaýnaýar.

Tehnikada asetileni metandan öndürýärler:

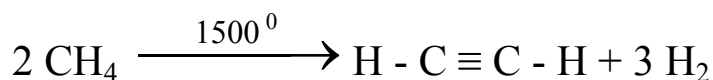


Alkinleriň alnyşy

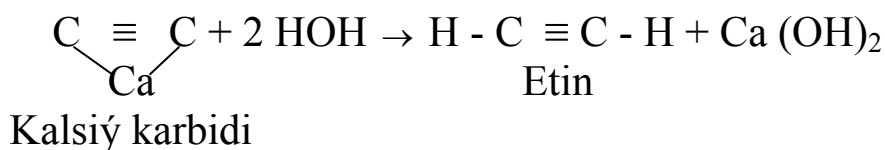
1. *Digalogenalkanlardan galogenwodorodlaryň iki molekulasyňy ýa-da degişli galogenalkenden bir molekula galogenwodorody bölüp aýyrmaklyk alkinleri almagyň umumy usulydyr. Meselem:*



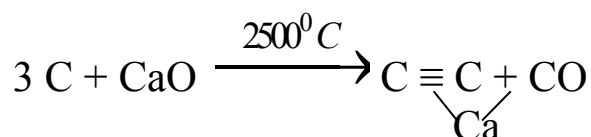
2. *Iň sada alkin bolan etini almak üçin metany ýokary temperaturaly ýa-da elektrotermiki krekinge sezewar edýärler:*



3. *Kalsiý karbidini gidrolize sezewar etmek bilen etini almak bolýar:*

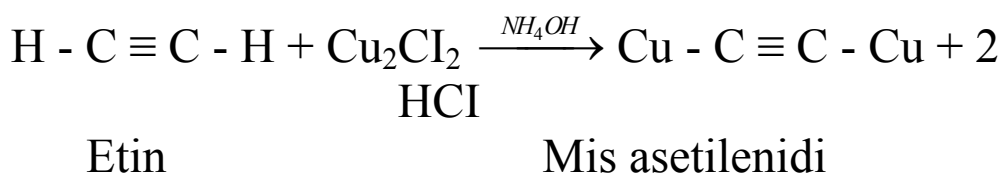
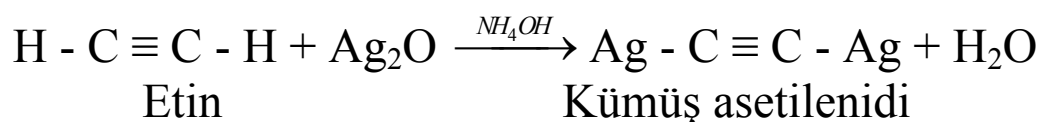
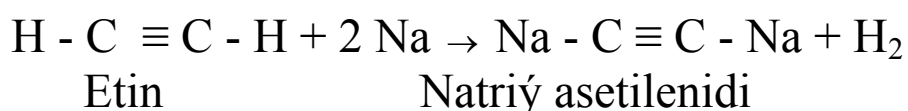


Ägirt köp mukdarda öndürilýän kalsiý karbidini elektropeçlerde sönmedik heki CaO koks bilen bilelikde gyzydyrmak arkaly alynýar:



2. Alkinleriň himiki häsiýetleri: orun çalyşma we birleşme täsirleşmeleri, Kuçerowyň täsirleşmesi.

Alkinleriň orun çalyşma täsirleşmeleri olaryň kislota häsiýetlerine esaslanandyr. Alkinler üçin üçli baglanyşykly uglerod atomlarynda ýerleşýän wodorod atomlaryny käbir metallaryň ornuny tutmak täsirleşmesi mahsusdyr. Emele gelýän etiniň metal atomly birleşmelerine asetilenidler diýilýär.



Gury halyndaky kümüş hem-de mis asetilenidleri partlama howpludyr.

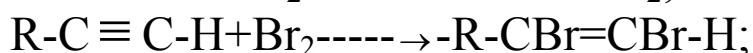
Kümüş asetilenidi örän güýçli partlaýjy maddalaryň hataryna girip, ol tüpeň, sapança, top we ş.m. atyjy serişdeleriň oklaryndaky därini otlamak üçin peşenleriň düýbündäki kapsula ýerleşdirýärler. Urgynyň täsirinde kümüş asetilenidi partlaýar we okdaky därini otlaýar.

Partlaýjylyk häsiýetleri agyr metallaryň asetilenidleriniň aglabasyna, şol sanda demir asetilenidine hem mahsusdyr, şonuň üçin asetileni polat ballonlarda saklamaýarlar we gatnatmaýarlar.

Üçem baglanyşykda bir sany wodorod atomyny saklaýan etiniň gomologlary hem asetilenidleri emele getirip bilýär

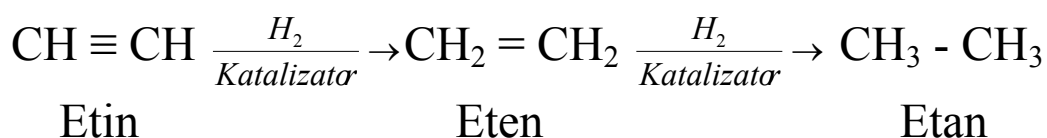
(meselem, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Na}$), emma şeýle wodorod atomyna eýe bolmadyklar (meselem, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$) asetilenidleri emele getirmeýärler.

Alkinleriň himiki häsiýetleri öwrenilende olardaky üçem baglanyşygyň bolmagy bilen ýüze çykýan doýmadyk häsiýetlerini göz önünde tutmalydyr. Netijede alkinlere iň häsiýetli täsirleşmeler birleşme täsirleşmeleridir:



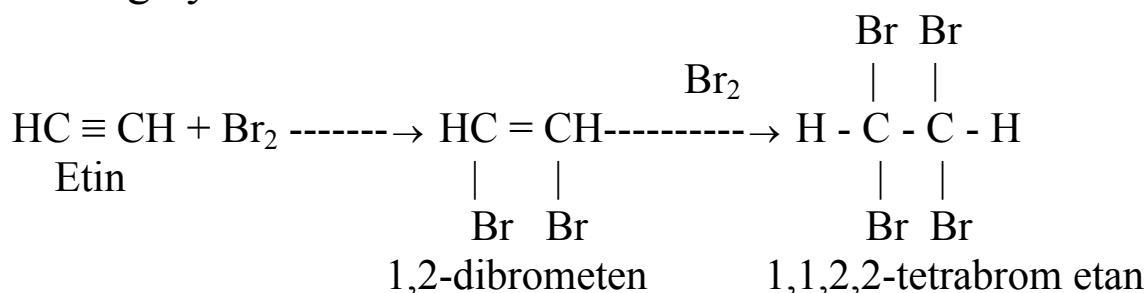
Birleşme täsirleşmeleri başgaçaakly geçýär.

1. *Wodorod birleşdirme täsirleşmesi.* Bu täsirleşme edil alkenlerdäki ýaly şertlerde geçýär:



2. Galogenleri birleşdirme täsirleşmesi

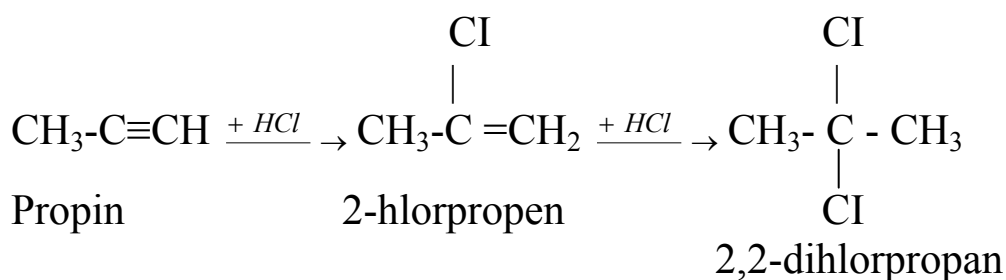
Ilki bilen digalogenalken, soňra bolsa tetragalogenalkan emele gelýär:



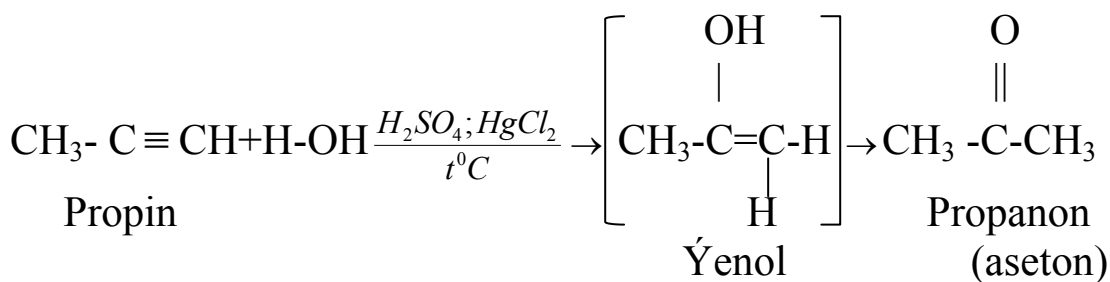
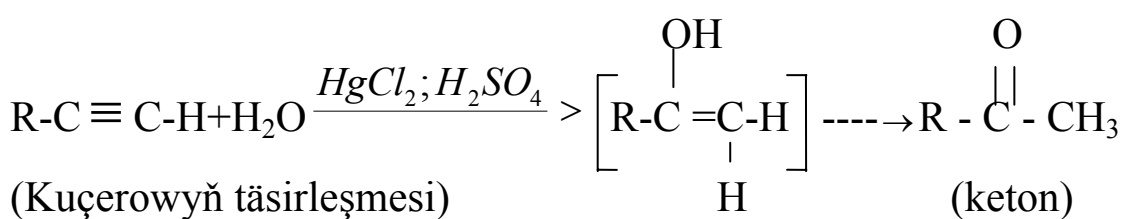
Bu täsirleşme (bromlama täsirleşmesi), alkenlerde bolşy ýaly, alkinleri tanamak üçin hil täsirleşmesi hökmünde ulanylýar (goňur reňkli brom suwunyň üstüne alkinler goşulanda onuň reňki ýitip gidýär).

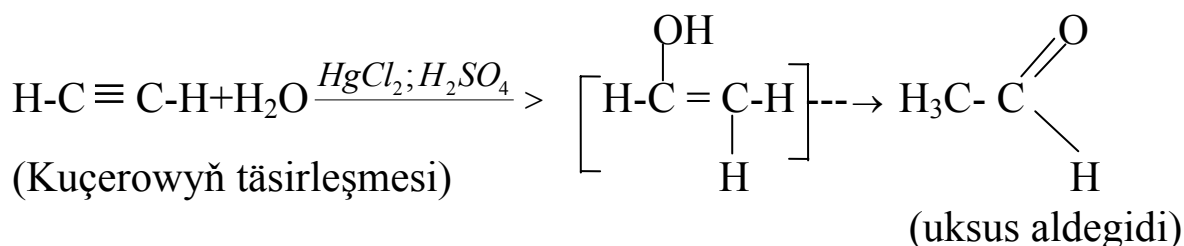
3. *Galogenwodorodlary birleşdirme täsirleşmesi.* Bu täsirleşme Markownikowyň kadasy boýunça amala aşýar we katalizatorsyz gös-göni geçmegi mümkin, özi hem ilkibada monogalogenalkenler emele gelýärler, soňra bolsa

galogenwodorodyň ikinji molekulasy birleşýär we bir uglerod atomynda galogeniň iki atomyny saklaýan digalogenalkanlar emele gelýärler:

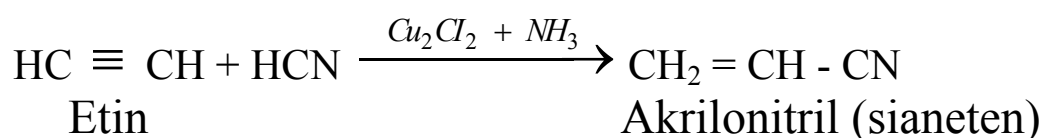


4. *Suwy birleşdirme täsirleşmesi.* Alkinler, alkenlerden tapawutlylykda, suwy diňe kislotalaryň gatnaşmagynda birleşdirip bilmeýärler. Alkinleriň gidratlama täsirleşmesi üçin kislotaly gurşawda katalizatoryň, ýagny simap Hg^{+2} ionlarynyň (ýa-da käbir beýleki agyr metallaryň ionlarynyň) gatnaşmagy zerurdyr. Bu täsirleşmäni 1881-nji ýylda rus alymy M.G.Kuçerow açdy we ony “Kuçerowyň täsirleşmesi” diýip atlandyrýarlar. Täsirleşme geçýän mahaly aralyk önüm hökmünde ýenol, ýagny ikili baglanyşygyň ýanyndaky uglerod atomlarynyň birinde gidroksil (OH) toparyny saklaýan birleşme emele gelýär. Ýenollar durnuksyz birleşmelerdir we olar degişli karbonil birleşmelerine (aldegidlere ýa-da ketonlara) gaýtadan toparlanyşýarlar:



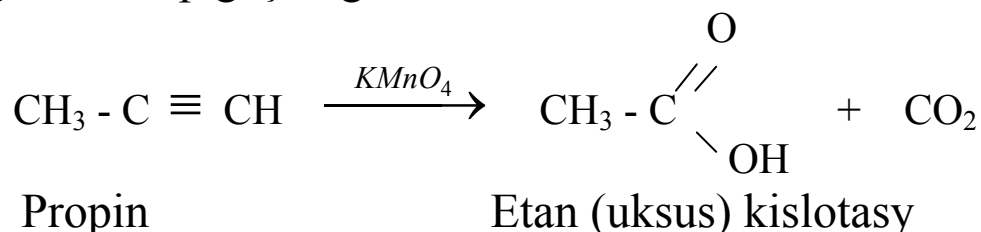


5. *Sianwodorody birleşdirme täsirleşmesi.* Bu täsirleşme mis (I) hlوريدiniň gatnaşmagynda geçýär, netijede gymmat bahaly akrilonitril (sianeten) diýen önüm emele gelýär:



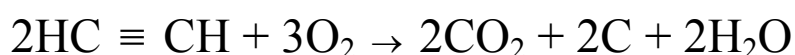
Akrilonitrili nitron süýümini öndürmekde çig mal hökmünde peýdalanylýar.

Alkinleriň okislenme täsirleşmeleri. Alkinler alkenlere garanyňda aňsatlyk bilen okislenýärler, şonda alkininiň molekulasy üçli baglanyşygyň ýerleşýän ýeri boýunça üzülmeginiň bolup geçmegi mümkindir:

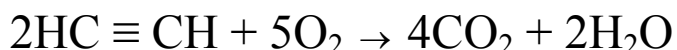


Kaliý permanganaty bilen okislenmek täsirleşmesi ikili baglanyşykly hem-de üçli baglanyşykly organiki birleşmeler üçin hil täsirleşmesidir: kaliý permanganatynyň ergininiň melewşe (syýa) reňki alkin goşulanda üýtgeýär.

Howada etin uglewodorody we uglerod (IV) oksidini emele getirmek bilen gorumly (tüsseläp) ýanýar (ýanmaklyk doly geçmeýär):



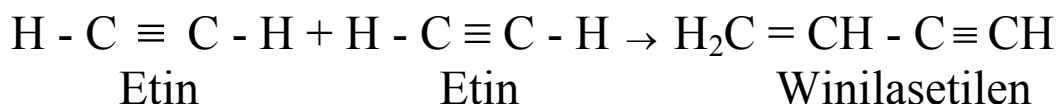
Kislorodyň akymynda bolsa etiniň doly ýanmagy bolup geçýär:



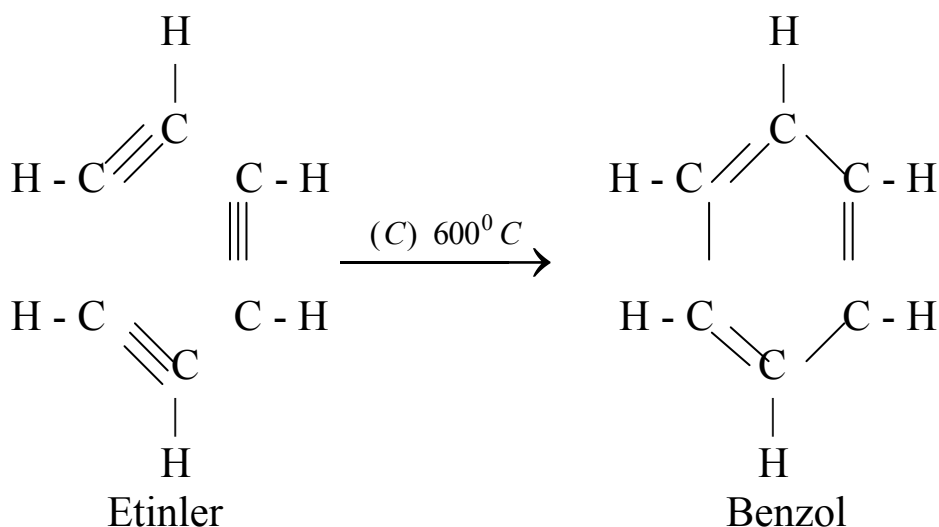
Alkinleriň polimerleşme täsirleşmeleri

Täsirleşmäniň geçiriliş şerti bilen baglylykda alkinler göni çyzykly ýa-da siklleýin (ýapyk çyzykly) polimerleşmä sezewar bolup bilerler.

Etiniň winilasetileni emele getirmek bilen göni çyzykly polimerleşmesi mis duzlarynyň gatnaşmagynda amala aşyrylýar:



Aktivleşdirilen kömrüň gatnaşmagynda etin 600°C temperaturada gyzdyrylanda ýapyk zynjyrly (sikliki) aromatik uglewodorody, ýagny benzol emele gelýär:



Alkinleriň ulanylyşy

Soňky wagtlara çenli etin (asetilen) esasy organiki birleşmeleri sintezlemek senagatynda has möhüm çig mal bolup durýardy. Indi bolsa ön etinden (asetilenden) alynan maddalar esasan has arzan çig mal bolan eteniň (etileniň) üsti bilen öndürilýär. Şeýle maddalara, meselem, etanal (uksus

aldegidi), hloreten (hlorwinil), 3-buten-2-on (winilasetat) degişlidir; bu maddalar poliwinilasetaty öndürmek üçin ilki başlangyç çig mal hökmünde peýdalanylýar; poliwinilasetat bolsa suwda ereýän emulsiýa reňkleri taýýarlamak üçin hem-de ýelim hökmünde ulanylýar. Etinden akrilonitril, käbir eredijiler (meselem, geýimi himiki taýdan arassalamakda ulanylýan trihloretilen $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$) hem-de beýleki birleşmeleri alýarlar. Etini metallary kebşirmek we kesmek üçin giňden ulanylýar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Uglerodyň üçünji walent halaty diýip nämä aýdylýar?
2. Üçem baglanyşygyň aýratynlyklary nämeden ybarat?
3. Alkinleriň birleşme täsirleşmeleri nähili bolup geçýärler?
4. Kuçerowyň täsirleşmesi diýip nämä aýdylýar? Onuň netijesinde nähili maddalar emele gelýärler?
5. Alkinleriň orun tutma täsirleşmelerine mysallar getirň.
6. Asetileniň (etiniň) agyr metallaryň ionlary bilen emele getirýän maddalarynyň häsiýetleri nähili?

TEMA 5

DIÝEN UGLEWODORODLARY (ALKADIÝENLER)

1. Alkadiýenler: nomenklaturasy, gurluşy, galtaşma (soprýaženiýe) effekti, himiki häsiýetleri

Diýen uglewodorodlarynda hem alkenlerde bolşy ýaly uglerod atomynyň ikinji walent halaty ýüze çykýar, ýagny sp^2 -gibridleşme bolup geçýär. Goşa baglanyşygyň elektron tebigaty, geometriýasy we häsiýetleri, π we δ baglanyşyklaryň tapawudy alkenlerdäki ýalydyr.

Diýenlerde hem alkenlerdäki ýaly iki uglerod atomynyň arasynda arassa p-elektronlaryň hasabyna π -baglanyşygy emele gelýär, olardaky galan 2p we 1s elektronlaryň orbitalary gibridleşip, 3 sany täze sp^2 -orbitalary emele getirýärler. Himiki baglanyşyklar şolaryň hasabyna bolup geçýär. Iki uglerod atomynyň arasynda goşa baglanyşyk emele gelýär. Şeýlelikde, diýen molekulasyň goşa baglanyşykly bölekleri tekiz bolup, himiki baglanyşyklaryň arasyndaky burçlaryň ululygy 120° barabar bolýar.

Diýenleriň gomologik hatary, umumy formulasy, nomenklaturasy, *sis*-, *trans*-izomeriýalary alkenleriňkä örän meňzeşdir.

Ýokarda agzalyp geçilen düşünelere görä, diýenleriň umumy formulasy C_nH_{2n-2} bolup, olaryň ýönekeý formulalaryny yzygider şeýle ýazyp bolýar: C_4H_6 , C_5H_8 , C_6H_{10} , C_7H_{12} , C_8H_{14} , C_9H_{16} , $C_{10}H_{18}$ we ş.m.

IUPAC-yn kadasyna görä diýen uglewodorodlaryna şeýle atlary dakýarlar: C_4H_6 – 1,3-butadiýen, C_5H_8 – 1,3-pentadiýen, C_5H_8 –

2-metil-1,3-butadiýen we ş.m.

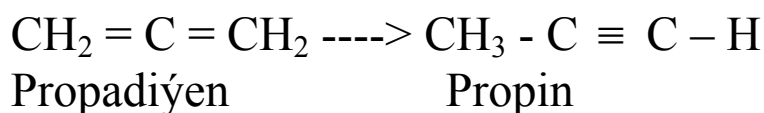
Diýenlerde hem goşa baglanyşygyň bolmagy izomeriýanyň täze görnüşini, ýagny *sis*-, *trans*-izomeriýany ýüze çykarýar. Şonuň üçin olardaky izomeriýanyň sany degişli alkanlaryň izomeriýalarynyň sanyndan has köpdür.

Diýenler gurluşy boýunça üç hili görnüşe bölünýärler, ýagny:

1. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ - izolirlenen, ýa-da ikili baglanyşyklary biri-birinden uzak ýerleşen diýenler.
2. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ - kumulirlenen, ýa-da ikili baglanyşyklary biri-birine ýakyn ýerleşen diýenler.
3. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - galtaşan, ýa-da ikili baglanyşyklary ýönekeý baglanyşyga goňşy ýerleşen diýenler.

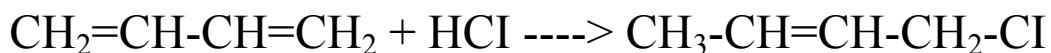
Birinji görnüşe degişli diýenleriň häsiýetleri alkenlerden hiç hili tapawutlanmaýarlar, şonuň üçin olary aýratyn öwrenip oturmanyň zerurlygy ýokdur.

Ikinji topara degişli diýenler bolsa örän durnuksyz bolup, olar derrew degişli alkinlere öwrülýärler:



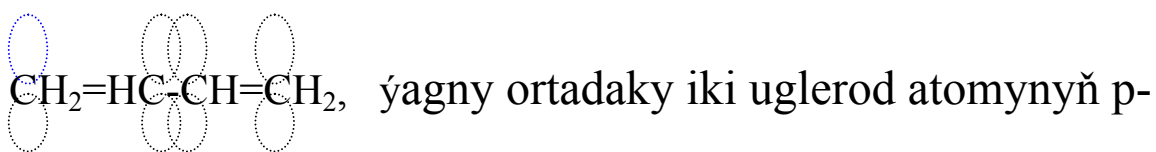
Ýöne welin, üçünji görnüşe degişli diýenler häsiýetleri boýunça düýpgöter tapawutlanýanlygy üçin hakyky **diýenler** diýip kabul edýäris we olary şu temamyzda seredip geçeliň.

Bu diýenler dogrudan-da örän özboluşly himiki häsiýetlere eýedirler. Mysal üçin, eger-de 1,3-butadiýene HCl molekulasyňy täsir etdirsek, Markownikowyň kadasyna görä 2-hlorbuten-3 emele gelmän, 1-hlorbuten-2 hasyl bolýar, ýagny:



Diýenleriň şu hili häsiýetlerini tebigat örän usully we ukyply ulanypdyr, ýagny diýenleriň esasynda düzülen tebigy maddalaryň örän köp dürli görnüşleri gabat gelýärler. Galyberse-de, geweýa agajynda, gök sakyzda we başga käbir tropiki ösümlüklerde gabat gelýän tebigy (natural) kauçugyň molekulasy diýenleriň şol häsiýetiniň esasynda emele gelýärler.

Diýenleriň ýokarda agzalan özboluşly häsiýetleri galtaşma (soprýaženiýe) effekti diýilýän hadysa esasynda ýüze çykýar:

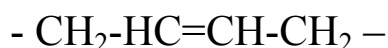
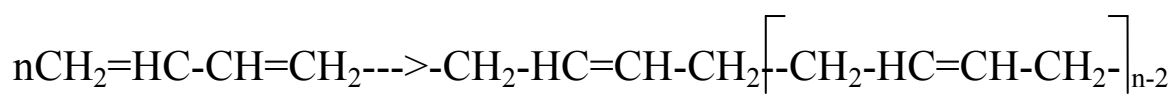


elektron bulutlarynyň berk galtaşmaklary (bir-biriniň üstüni basyrmagy) netijesinde HCl molekulasyň ortaky uglerodlara barmak mümkinçiligi has peselýär, netijede birleşme täsirleşmesi diýeniň iki çetki uglerod atomlarynda bolup geçýär.

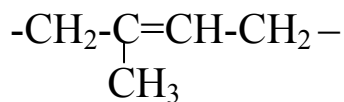
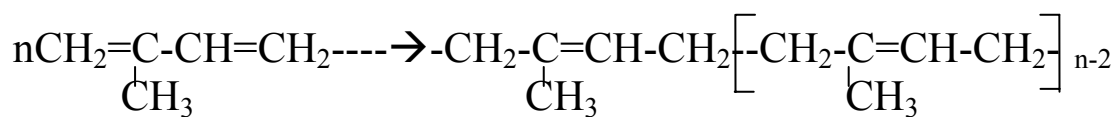
2. Diýenleriň polimerleşme täsirleşmeleri. Tebigi we sintetiki kauçuklar. Rezinanyň alnyşy

Diýen uglewodorodlarynyň molekulasyň düzümi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ umumy formula laýyk gelýär. Diýen uglewodorodlarynyň molekulalarynda iki sany goşa baglanyşyk bardyr. Diýen uglewodorodlarynyň üç sany görnüşinden has köp gyzyklanma bildirilýäni ikili baglanyşyklary ýönekeý baglanyşyk bilen gezekleşip gelýän diýen uglewodorodlardyr. Meselem, 1,3-butadiýen sintetiki kauçuk üçin başlangyç çig maldyr; 2-metil-1,3-butadiýen bolsa (oňa başgaça *izopren* hem diýilýar) tebigy kauçugyň esasy bolup durýar.

Diýenleriň galtaşma effekti netijesinde olaryň molekulalary polimerleşme täsirleşmesine örän ukyply bolýarlar. Netijede 1,3-butadiýenden polibutadiýen kauçugy (sintetiki kauçuk), 2-metil-1,3-butadiýenden (izoprenden) bolsa polimetilbutadiýen (poliizopren) kauçugy (tebigi, ýa-da natural kauçuk) emele gelýär:



Polibutadiýen (sintetiki kauçuk)



Poliizopren (tebigy kauçuk)

Kauçuk tehnikada rezina öndürmek üçin örän gymmatly çig mal bolup hyzmat edýär. Rezina almak üçin kauçugy kükürt poroşogy bilen örän endigan garyşdyrmaly.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

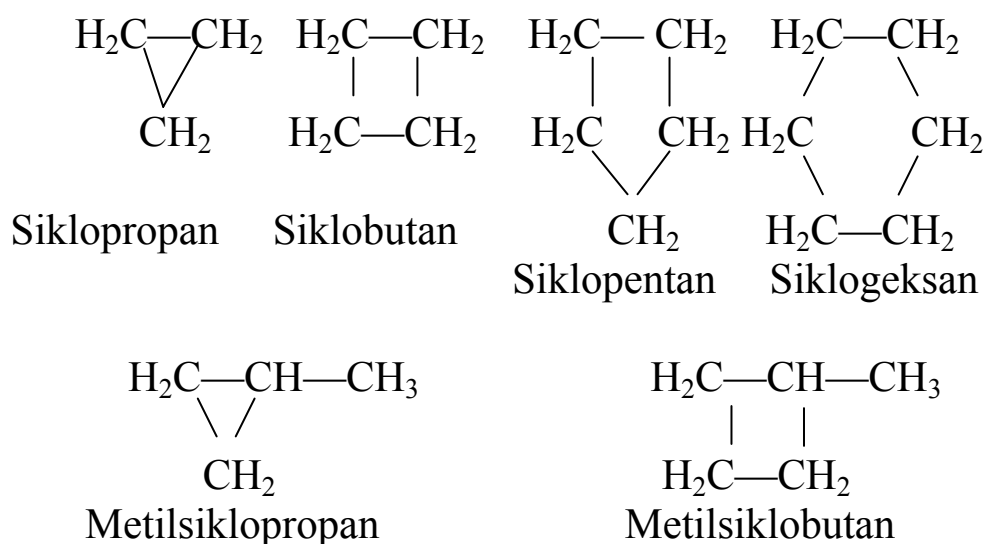
1. Diýenler diýip nähili organiki birleşmelere aýdylýar?
2. Diýenlerde uglerodyň haýsy walent halaty ýüze çykýar?
3. Diýenlerdäki galtaşan goşa baglanşyklaryň aýratynlyklary nämeden ybarat?
4. Diýenleriň birleşme täsirleşmeleri nähili bolup geçýärler?
5. Diýenlerde polimerleşme täsirleşmeleri nähili bolup geçýär? Olaryň netijesinde nähili maddalar emele gelýärler?
6. Sintetiki we tebigy kauçuklaryň emele geliş täsirleşmelerine mysallar getiriň.
7. Rezina näme, ol nähili alynýar?

TEMA 6

ALISIKLIKI (HALKALY) UGLEWODORODLAR

1. Sikloalkanlar: gomologik hatary, izomeriýasy, nomenklaturasy, tebigatda ýaýraýşy

Düzüminde uglerod atomlaryndan emele gelen halka şekilli ulgamlary saklaýan organiki maddalara alisiklikli uglewodorodlar diýilýär. Düzümine we gurluşyna görä alisiklikli uglewodorodlar sikloalkanlara, sikloalkenlere, arenlere hem-de üç agzaly, dört agzaly, baş agzaly, alty agzaly we ş.m. halkaly uglewodorodlara bölünýärler. Sikloalkanlaryň umumy formulasy C_nH_{2n} bolup, olaryň gomologiki hatary siklopropandan başlanýar. Olarda halka izomeriýasy we zynjyr izomeriýasy bolup bilýar:



Alisiklikli uglewodorodlar nebitiň düzüminde örän köpdür. Himiki häsiýetleri degişli alkanlaryňky ýalydyr, ýagny sikloalkanlaryň häsiýetleri edil doýan uglewodorodlaryň häsiýetleri ýalydyr.

Alisiklikli uglewodorodlarda esasy kynçylyklaryň biri konformasiýa bilen baglanyşyklydyr. Bu babatda ylymda *Bayýeriň taglymaty* adyny alan belli taglymat bardyr, ol molekulalaryň giňişlikdäki ýerleşişlerini, onuň netijesinde emele gelýän dürli gurluşly molekulalaryň häsiýetlerini düşündirýär.

Karbosiklik birleşmeler diňe uglerod atomlaryndan durýan halkany özlerinde saklamak bilen, organiki birleşmeleriň giň toparyny öz içine alýar. Bu maddalaryň has ähmiýetlisi alty sany uglerod atomyndan ybarat halkasy bolan birleşmelerdir.

Karbosiklik birleşmeler esasan iki topara bölünýärler:

1. Alisiklik birleşmeler, ýagny alkanlaryň häsiýetine eýe bolan halkaly uglewodorodlar.

2. Arenler (aromatiki uglewodorodlar), bu birleşmeler benzol halkasyna özboluşly häsiýetleriň mahsus bolandygy üçin beýleki birleşmeleriň arasynda aýratyn orny eýeleýärler.

Alisiklik birleşmeleriň aşakdaky görnüşleri bardyr:

1) halkaly alkanlar we olaryň önümleri;

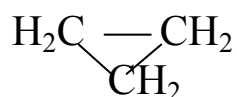
2) terpenoidler, karotinoidler;

3) steroidler.

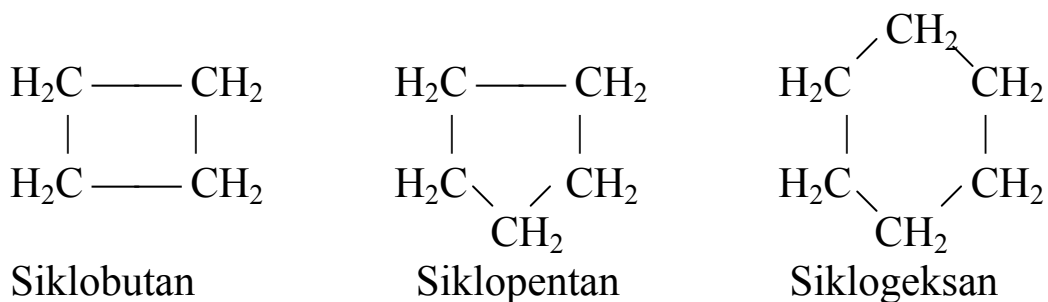
Halkalarda uglerod atomlarynyň sany dürli-dürli, ýagny üçden başlap, onlarça çenli bolup biler (meselem, çeh alymy L.Ružička halkasynda 34 sany uglerod atomyny saklaýan ketony almagy başarypdyr).

Sikloalkanlar C_nH_{2n} görnüşli umumy formula eýedirler, kä halatlarda olary polimetilen uglewodorodlary diýip hem atlandyrýarlar (metilen CH_2 toparlaryndan emele gelen halkaly uglewodorodlar).

Sikloalkanlaryň iň sada wekili C_3H_6 düzümlü siklopropandyr ýa-da, başgaça, trimetilendir:



Soňra sikloalkanlaryň gomologiki hatarynda C_4H_8 düzümlü siklobutan, C_5H_{10} düzümlü siklopentan, C_6H_{12} düzümlü siklogeksan we beýlekiler bolýarlar.



2. Konformasiýa barada düşünje, siklogeksanyň konformasiýasy. Baýýeriň dartgynlyk taglymaty

Sikloalkanlaryň durnuklylyk derejesi dürli-dürlidir. Sikloalkanlaryň durnuklylygynyň dürliligini düşündirmek üçin A.Baýýer diýen nemis alymy 1885-nji ýylda öz çaklamasyny (soňra ol *Baýýeriň dartgynlyk taglymaty* adyny aldy) tekli edipdir. Onuň bu çaklamasyna görä, halkadaky uglerod atomlarynyň arasyndaky burçuň ululygy tetraedriki burçuňkydan ($109^{\circ}28'$) tapawutlanan ýagdaýlarda halkada dartgynlyk döreýär, tapawut näçe köp bolsa, dartgynlyk şonça hem ýokary bolýar.

Baýýer sikloalkanlaryň halkasynyň *durnuklylygyny* dogry köpburçlygyň içki burçunyň bahasynyň (siklopropana 60° , siklobutanda 90° , siklopentanda 108° , siklogeksanda 120° , siklogeptanda $128^{\circ}34'$ we ş.m.) $109^{\circ}28'$ arasyndaky tapawudyň ýarpy bahasy bilen ölçemegi tekli edipdir. Meselem, üçagzaly halka şekiline eýe bolan siklopropan üçin bu tapawudyň ululygy aşakdaka deň bolar:

$$\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = +24^{\circ}44';$$

halkasy dört agzaly siklobutan üçin:

$$\frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = +9^{\circ}44';$$

siklopentan üçin:

$$\frac{109^{\circ}28' - 108^{\circ}}{2} = +0^{\circ}44';$$

siklogeksan üçin:

$$\frac{109^{\circ}28' - 120^{\circ}}{2} = -5^{\circ}16';$$

siklogeptan üçin:

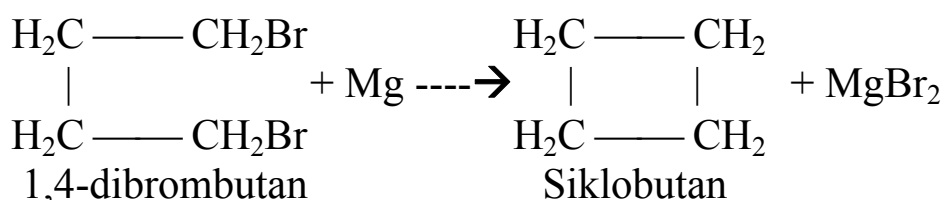
$$\frac{109^{\circ}28' - 128^{\circ}34'}{2} = -9^{\circ}33'$$

Diýmek, Baýeriň taglymatyna görä, halkalaryň dartgynlylygy siklopropandan başlap (onuň dartgynlylygy has ýokarydyr, şonuň üçin ol örän durnuksyzdyr), siklopentana çenli (onuň dartgynlylygy pes bolandygy üçin ol has durnuklydyr) azalýar. Emma, hakykatda beýle däldir, ýagny sikloalkanlar hatarynda durnukly halka siklogeksan halkasydyr. Ylmy barlaglaryň esasynda bu durnuklylygyň sebäbi şeýle düşündirilýär, ýagny sikloalkan halkasy siklobutan halkasyndan başlap tekiz bolmadyk gurluşa eýedirler. Siklogeksan halkasyndaky walent burçlary tetraedr burçundan ($109^{\circ}28'$) tapawut etmeýärler, şonuň üçin olarda Baýeriň dartgynlylygy ýüze çykmaýar.

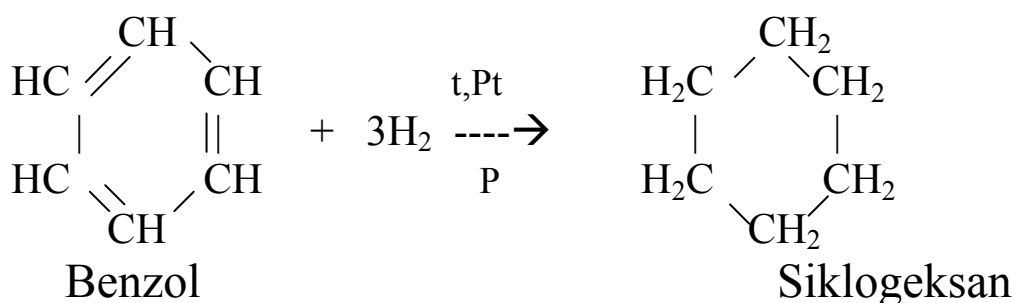
Mümkin bolan dürli fiziki barlaglaryň kömegi bilen siklogeksanyň adaty şertlerde «kürsi», ýa-da başgaça «kreslo» şeklinde (bu has durnukly şekildir) hem-de «twist», ýa-da başgaça «wanna» şeklinde (bu durnuksyz şekildir) bolup bilýändigini görkezildi.

3. Sikloalkanlaryň alnyş usullary we himiki hasiýetleri

Sikloalkanlaryň esasy alnyş usullary digalogen alkanlardan galogeniň iki sany atomyny aýyrmakdan ybaratdyr, olara metallary täsir etdirip alýarlar. Meselem,



Aromatiki uglewodorodlary katalitiki gidrirläp, siklogeksan we onuň gomologlaryny alýarlar.



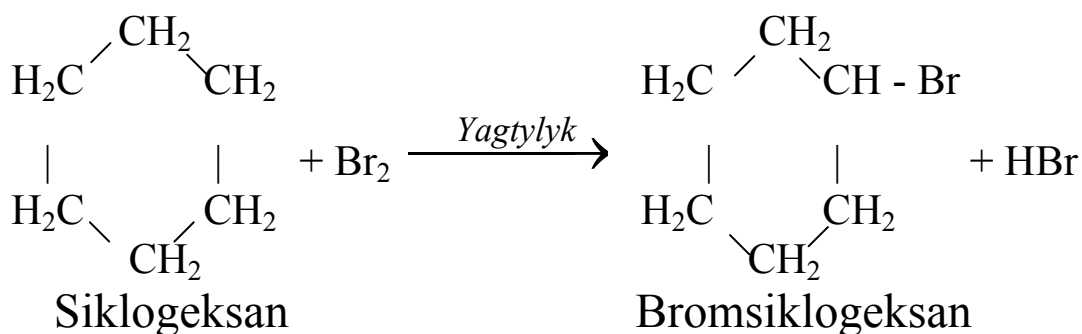
Sikloalkanlaryň himiki häsiýetlerine seredip geçilende, olarda himiki öwrülişikleriň esasan şu aşakdaky üç ugur boýunça: a) wodorod atomlarynyň hasabyna orun tutma täsirleşmeleriniň;

b) halkanyň açylmagynyň; w) halkadaky öwrülişmeleriň netijesinde halkanyň daralmagynyň (kiçelmeginiň) ýa-da giňelmeginiň geçýändigine üns berilmelidir. Sikloparafinleriň bu öwrülişiklere ýygyn etmekligi ilkinji nobatda halkanyň durnuklylygyna baglydyr (siklopropan durnuklylygy iň pes bolan sikloalkandyr).

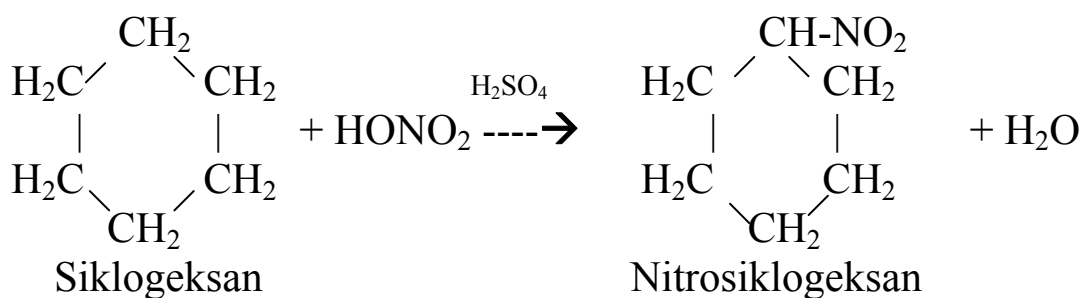
Sikloalkanlaryň himiki häsiýetlerini iki sany dürli reaksiýalar kesgitleýärler, ýagny olara orun tutma we birleşme reaksiýalary mahsusdyr.

Orun tutma reaksiýalary

Siklopentan bilen siklogeksan adaty şertlerde galogenler bilen täsirleşmä girmeyärler, emma ultramelewşe şöhleler (meselem, gün şöhlesi) bu täsirleşmäni başlap berýär. Netijede galogensiklopentanlar we galogensiklogeksanlar emele gelýärler:

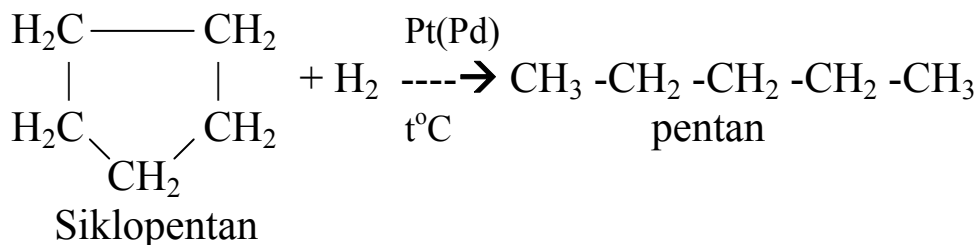


Azot kislotasynyň täsir etmegi bilen sikloalkandaky wodorod atomynyň ornuny azot kislotasynyň galyndysy tutýar, meselem

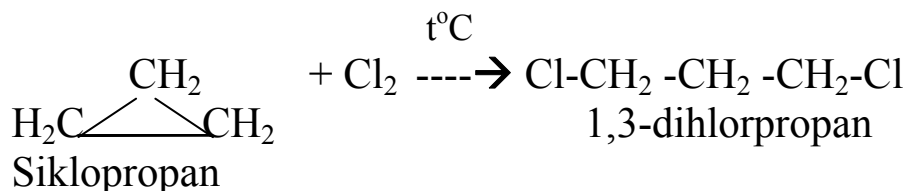


Birleşme reaksiýalary

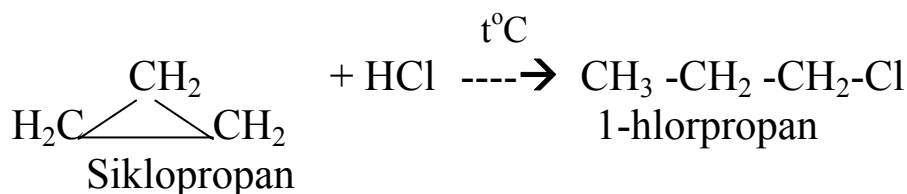
1. *Siklopropan, siklobutan, siklopentan halkanyň açylmagy bilen wodorody birleşdirip degişli alkanlary emele getirýärler.*



2. *Siklopropan bilen siklobutan halkanyň açylmagy bilen hlory birleşdirýärler. Meselem,*



3. *Galogenwodorodlar bilen hem siklopropan we siklobutan birleşme täsirleşmesine girýärler:*



Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Siklogeksanyň brom bilen bolan täsirleşmesiniň gününň şöhesi

bolmasa geçmeýänliginden nähili netije çykarmak mümkin?

2. Häsiýeti boýunça siklogeksanyň brom bilen gün şöhlesi täsirinde geçýän täsirleşme nähilidir? Bu täsirleşme hánili atlandyrylýar? Geçýän täsirleşmäniň deňlemesini ýazyň.
3. Sikloalkanlaryň durnuklylygy kimiň taglymaty bilen düşündirilýär?
4. Siklopropanyň we siklopentanyň durnuklylygy näçä deň?
5. Dartgynlylyk taglymatyna laýyklykda iň durnukly sikloalkan haýsydyr? Hakykatda haýsydyr, näme üçin?
6. Konformasiýa düşünjesi nämedir? Siklogeksan näçe sany konformasiýa şekiline eýedir?
7. Siklogeksanyň iň durnukly konformasiýa şekili haýsy? Ol näme üçin durnukly?

TEMA 7

IZOPRENOIDLER, TERPENLER, STEROIDLER

1. Izoprenoidler, olaryň gurluşy, tebigy çeşmeleri. Terpenler we efir ýaglary, olaryň alnyşy, toparlara bölünişi

Izopren molekulasyndan emele gelen, izoprenoidler ady bilen belli bolan organiki birleşmeler tebigatda örän giňden ýaýran maddalardyr. Olara tebigy kauçukdan başlap, terpenler, karotinoidler we ş.m. degişlidir.

Izoprenoidleriň esasy tebigy çeşmeleri bolup ösümlikler hyzmat edýärler, mysal üçin, geweýa agajyndan kauçuk, pürli agaçlardan terpenleri, bägüller we kăşir maşgalasyna degişli ösümliklerden karotinleri alýarlar.

Düzümi we gurluşy boýunça iň sada izoprenoidlere terpenler degişlidir. Terpenler köplenç ösümlikleriň gülünden we pürli agaçlaryň püründen we smolasyndan alynýan efir ýaglarynyň düzüminde örän köp bolýar. Mysal üçin, sosnanyň şepbiginden (žiwisasyndan) suw bugy bilen peregonka edilip alynýan skipidar ýagynyň esasy terpenler tutýarlar. Düzümi boýunça olar monoterpenlere (umumy formulasy $C_{10}H_{16}$), seskwiterpenlere ($C_{15}H_{24}$), diterpenlere ($C_{20}H_{32}$), triterpenlere ($C_{30}H_{48}$) we ş.m. bölünýärler.

Umumy düşünje almak üçin biz monoterpenleri has giňişleýin bilmelidiris.

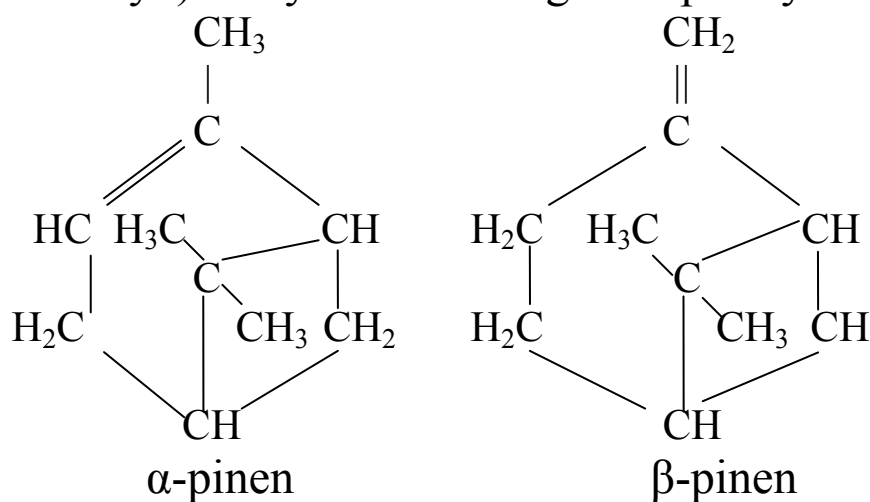
Terpenoidler - giň ýaýran tebigy birleşmelerdir. Terpenoidler esasan predel däl, halka şekilli, we aýyk zynjyrly bolýarlar, olaryň düzümine mono-, seskwi, di- hem-de triterpenoidler (ýagny degişlilikde 10, 15, 20 we 30 uglerod atomlaryny saklaýan terpenoidler), şeýle hem karotinoidler (ýagny tetraterpenoidler), tebigy kauçuklar, steroidler, gormonlaryň köpüsi girýärler. Bu birleşmeleriň uglerod yzygiderlilik (skeleti) köplenç izopreniň C_5H_8 gaýtalanýan parçasyny saklaýar. Şonuň üçin bu birleşmeleri izoprenoidler diýip hem atlandyrýarlar.

Monoterpenoidler (izopreniň dimerleri, C_{10} - birleşmeler) aşakdaky görnüşde bolup bilýärler: a) asiklikli, ýa-da açyk zynjyrlý, ýagny molekulasynda üç sany goşa baglanyşygy bolan terpenler; b) bir halkaly, ýagny molekulasynda bir sany halka hem-de iki sany ikili baglanyşyk bolan terpenler; c) iki halkaly, ýagny molekulasynda iki sany uglerod halkasy hem-de bir sany ikili baglanyşygy bolan terpenler; d) üç halkaly, ýagny molekulasynda üç sany uglerod halkasy bolan terpenler.

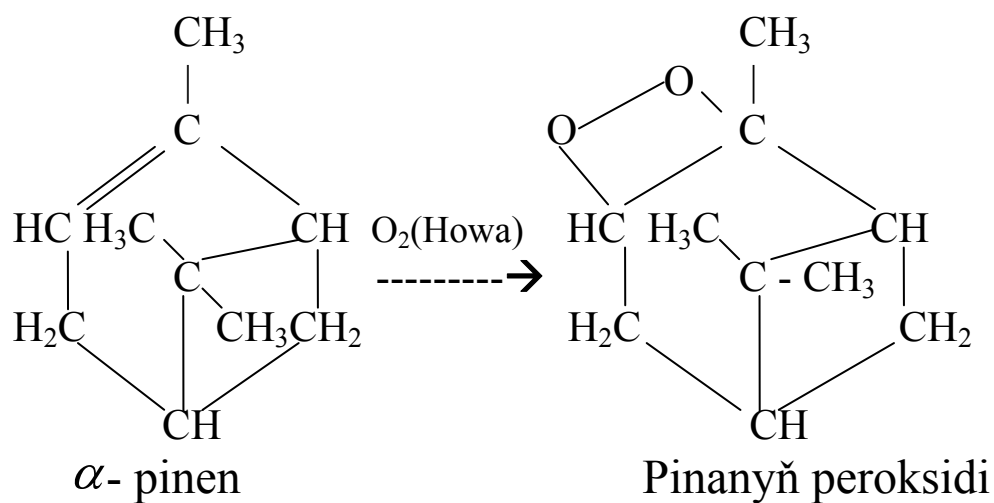
Monoterpenoidler pürli agaçlardaky smolalaryň (şepbikleriň) düzümine girýär, şeýle hem olar atyr (duhi) almak üçin peýdalanylýan efir ýaglarynyň düzümine girýärler. Efir ýaglary suwda eremeýän birleşmelere degişli bolup, olar miweleriň (apelsin, limon) gabygynda, tohumlarda (anis, tmin), gül pürçüklerinde (bägül, fialka) we käbir ösümlükleriň ýapraklarynda (narpyz, geran) toplanýarlar.

«Terpenoidler», ýa-da «terpenler» düşünjesi smolasyndan (şepbiginden) bu birleşmeleriň ilkinji wekili alnan terpentini diýen ösümlügiň ady bilen baglanyşyklydyr.

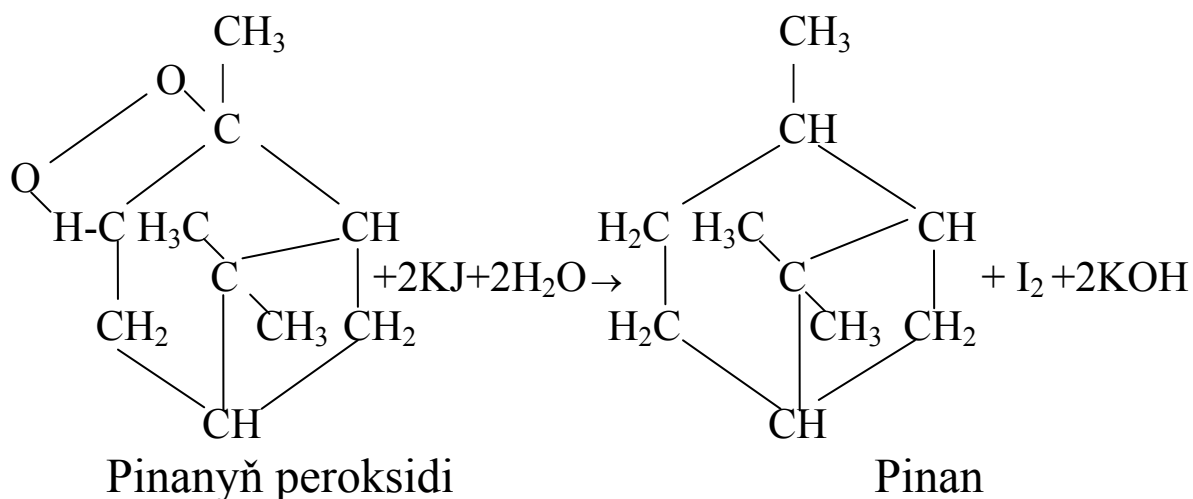
Monoterpenoidleriň arasynda has uly gyzyklanma döredýän iki halkaly monoterpenoidlere degişli bolan α - hem-de β -pinenlerdir, aýratyn hem uly tehniki ähmiýeti bolan α -pinendir. Olar skipidaryň (sosna ysly, dury, reňksiz, uçujy suwuklyk) esasy düzüm bölegi bolup durýarlar.



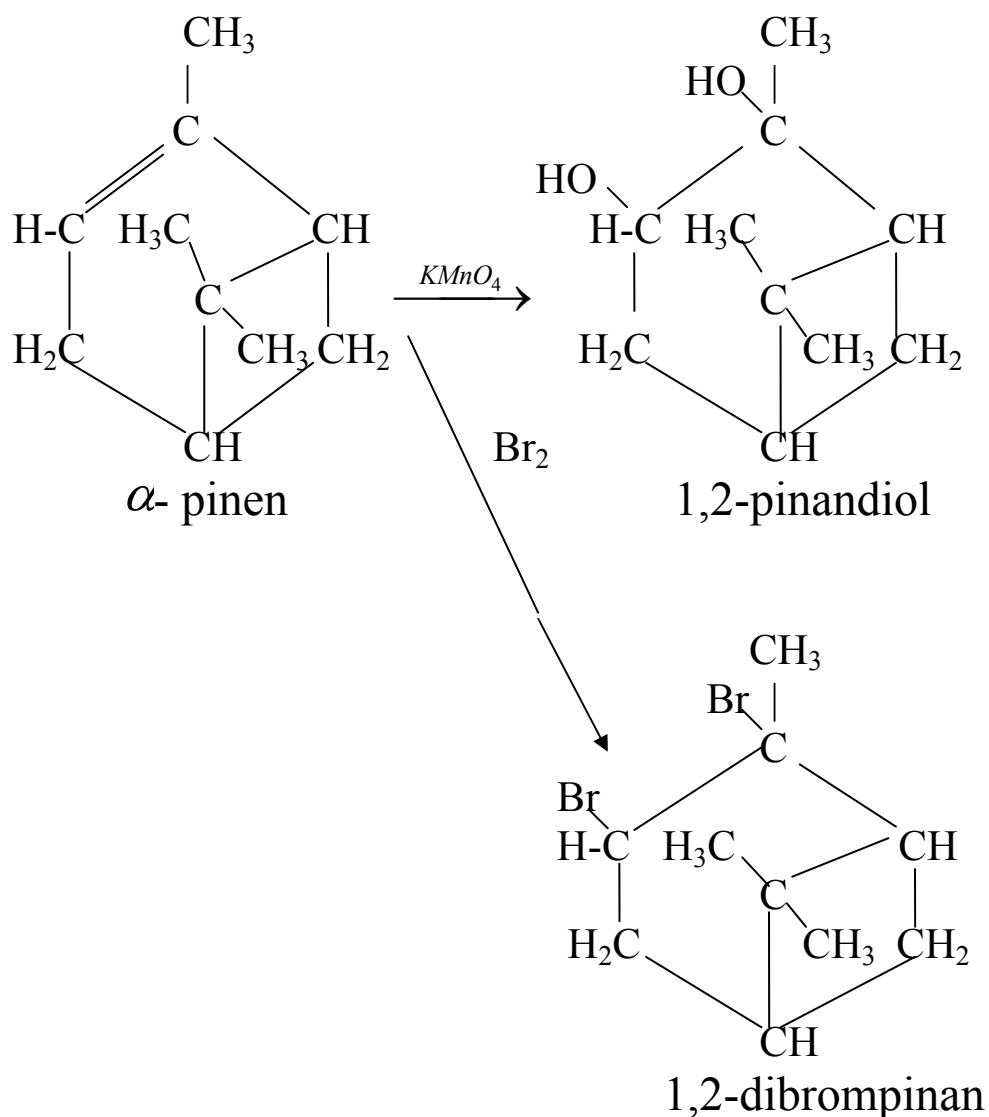
α -pinen howanyň kislorody bilen aňsat okislenýär we pinanyň peroksidini emele getirýär:



Pinanyň peroksidiniň emele gelmegini kaliý ýodidiniň ergini arkaly aňsatlyk bilen ýüze çykarmak bolýar, sebäbi şonda kaliý ýodidi krahamal erginini gök reňke boýaýan erkin ýoda çenli okislenýär:



Molekulasynda ikili baglanyşygyň bardygy sebäpli, α -pinen alkenleriň häsiýetlerini hem ýüze çykarýar, ýagny ol kaliý permanganatynyň erginini hem-de brom suwuny reňksizlendirýär:



2. Karotinoidler

Karotinoidler - reňki sary maddalar, tebigatda, aýratyn hem ösümlüklerde (käşirde, pomidorda, mekgejöwende we ş.m.) giň ýaýrandyr. Karotinoidler poliýen (köp sanly goşa baglanşyk saklaýan organiki maddalar) izoprenoid uglewodorodlary bolmak bilen, köplenç olar izopreniň oktamerleri, ýagny 40 sany uglerod atomy (C_{40}) bolan açyk zynjyrlý (likopin) ýa-da poliýen zynjyry bilen baglanyşykly alty agzaly halkalary saklaýan (α -karotin, β -karotin) birleşmeler görnüşinde duş gelýärler.

Haýwanlaryň organizmlerinde β -karotin *karotinaza* fermentiniň täsiri astynda bölünýär we A witamini emele getirýär.

A vitamini sary reňkli kristal madda bolmak bilen, ol balyk ýagynda, ýumurtganyň sarysynda we beýleki önümlerde bardyr.

A vitamin ýetmezçilik edende organizmiň kadaly ösüşi peselýär, şeýle hem görejiň görüşiniň mehanizmi (garaňkylyga öwrenişmegi) bozulýar, gözün birleşdiriji dokumasyndaky göz perdesiniň guramagyna getirýär; şeýlelikde onuň ýokanç kesellere garşylygy peselýär.

3. Steroidler - sterinler, öt kislotalary, ýürek zäherleri, steroid gormonlar

Steroidler - bular giň ýaýran tebigy birleşmeler bolup, terpenoidler bilen genetiki taýdan ýakyn baglanyşykdadyr.

Olar, esasan, haýwanlaryň, şeýle hem ösümlükleriň organizmleriniň möhüm ýaşayyş funksiýalaryny kadalaşdyrmak bilen ägirt uly ähmiýeti bardyr. Köplenç dürli steroidleriň gurluşlarynyň ýakynlygy bilen, olaryň ýerine ýetirýän biologiki wezipesiniň düýpli tapawutlanmagy utgaşyp gidýär.

Steroidler siklopentanfenantren diýlip atlandyrylýan (doly ýa-da kemter gidrirlenen) uglewodorod skeletini saklaýarlar.

Steroidlere sterinler, öt kislotalary, böwrek üsti jyns gormonlary, ýürek zäherleri, sapogeninler, steroid alkaloidleri degişlidir.

Gyzyl käşiriň we bägüliň tohum gabygynyň hem-de pomidoryň gyzyl reňkini biologiki ähmiýeti örän uly bolan karotinoidler kesgitleýär. Meselem, käşiriň reňkini karotin, bägüliň tohum gabygynyň we pomidoryň reňkini bolsa likopin atly karotinoidler kesgitleýärler.

Karotinoidler ösümlüklerde esasan vitaminleriň emele gelmegi üçin zerur bolan aralyk maddalaryň wezipesini ýerine ýetirýärler. Mysal üçin, vitamin A gurluşy boýunça β -karotine örän meňzeşdir. Vitamin A adamzadyň we haýwanlaryň görejiniň görüş mehanizmini sazlaýan *rodopsiniň* esasy düzüm bölegidir.

Steroidler hem janly-jandarlaryň organizminde iňňän wajyp ähmiýetli tebigy maddalaryň uly toparynyň biridir. Olar esasan 4 topara - sterinlere, öt kislotalaryna, ýürek zäherlerine we gormonlara bölünýärler.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Izoprenoidler nämelerdir, olar nähili toparlara bölünýärler?
2. Terpenler näme we olaryň tebigatda ähmiýeti nähili?
3. α -pineniň howanyň kislorody bilen geçýän täsirleşmäniň deňlemesini ýazyň.
4. Karotinoidler diýip nämelere aýdylýar, olaryň biologiki ähmiýeti nämeden ybarat?
5. Steroidleriň gurluşy, toparlara bölünişi we biologiki ähmiýeti barada nämeler bilýärsiňiz?

TEMA 8

ARENLER (AROMATIKI UGLEWODORODLAR)

1. Aromatlylyk. Hýukkelin kadasy. Benzol hatarynyň uglewodorodlarynyň nomenklaturasy, izomeriýasy we alnyş usullary. Elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleri

Ilkibaşda aromatiki uglewodorodlara diňe oňat ysly maddalary degişli edipdirler. Emma häzirki wagtda aromatiki uglewodorodlar toparyna, ýagny, arenlere şu aşakdaky 5 sany şerte gabat gelýän uglewodorodlary degişli edýärler:

1. Olaryň düzüminde hökman uglewodorod halkasy ýa-da halkalary bolmaly.

2. Uglewodorod halkasynda baş aşa ýerleşen birnäçe σ (ýönekeý) we π (ikili) baglanyşyklary (soprýažennyýe goşa baglanyşyklar) bolmaly.

3. Uglewodorod halkasy ýa-da halkalary gurluşy boýunça tekizlikde ýerleşýän bolmaly.

4. Hýukkelin kadasyna görä, uglewodorod halkasyndaky π baglanyşyklary emele getirýän p elektronlaryň sany $4n+2$ -ä deň bolmaly (bu ýerde, $n \geq 1$).

5. Halkalarynyň düzüminde birnäçe goşa baglanyşyklaryň bardygyna garamazdan, aromatiki uglewodorodlar esasan orun çalyşma täsirleşmelerine ukyply bolýarlar.

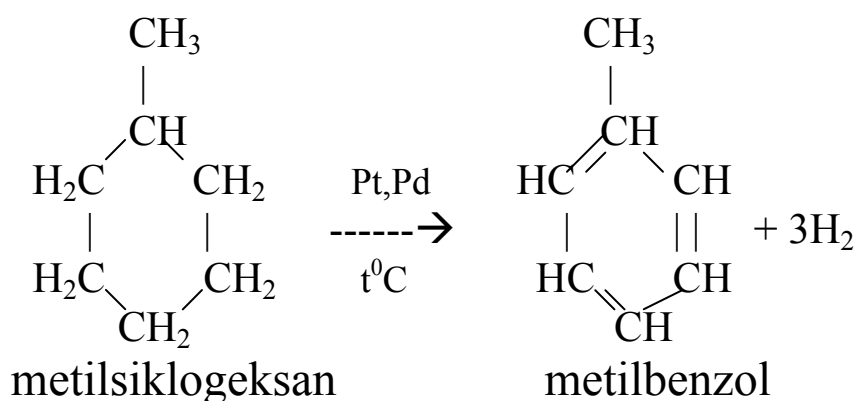
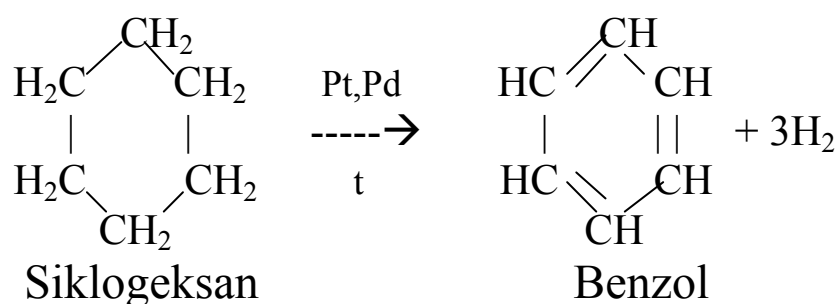
Arenleriň iň ýönekeý hem-de giňden ýaýran wekilleri benzol uglewodorodlarydyr. Benzollaryň umumy formulasy C_nH_{2n-6} (bu ýerde $n \geq 6$ bolmaly). C_6H_6 - benzol, C_7H_8 metilbenzol (toluol), C_8H_{10} - etilbenzol, 1,2-, 1,3- ýa-da 1,4-dimetilbenzollar (ksilollar) we ş.m..

Alnyş usullary

Senagat möçberinde aromatiki uglewodorodlar, esasan, nebitiň ýokary temperaturada gaýnaýan fraksiýalaryndan alynýar (kerosin, dizel ýangyjy), galyberse-de, uglerody koksa

geçirýärler we koks gazyny kondensirläp benzol we onuň gomologlaryny alýarlar.

Laboratoriýa möçberinde, esasan, degişli sikloalkanlardan degidrirläp alýarlar.



Arenleriň iň häsiýetli täsirleşmeleri orun çalyşma täsirleşmeleridir. Olar 3 hili, ýagny nukleofil, radikal hem-de elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleri bolýarlar. Şolaryň içinde arenler üçin iň häsiýetlisi elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleridir. Şeýlelikde arenler sulfirleme, galogenleme, nitrolama, alkilleme, asilirleme ýaly täsirleşmelere gatnaşyp, dürli gymmatly maddalary emele getirýärler.

2. Elektronodonor we elektronoakseptor toparlar. Benzol halkasynda geçýän orun çalyşma täsirleşmeleriniň taglymaty, olaryň mehanizmi. Benzolyň birleşme täsirleşmeleri

Benzol halkasynda hemme taraplaýyn birmeňzeş häsiýetli 6 sany wodorod atomynyň bardygy sebäpli, orun çalyşma täsirleşmeleri şolaryň islendiginiň esasynda bolup geçip bilýär. Emma benzolyň dürli önümlerinde elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleri birmeňzeş geçmeýärler, ýagny

täsirleşme netijesinde halkadaky wodorod atomynyň ornuny çalyşýan toparyň ýerleşişini halkadaky oturan toparyň häsiýetine görä bolup geçýär. Elektron dykyzlygyna görä benzol önümindäki toparlar elektronodonor (elektron dykyzlygy wodorodyňkydan ýokary bolan) we elektronoakseptor (elektron dykyzlygy wodorodyňkydan pes bolan) toparlara bölünýärler.

Elektronodonor toparlaryna mysal bolup - OH, -NH₂, - Cl, -Br, -CH₃ we ş.m., elektronoakseptor toparlara bolsa - NO₂, -SO₃H, -COOH ýaly toparlar mysal bolup bilerler.

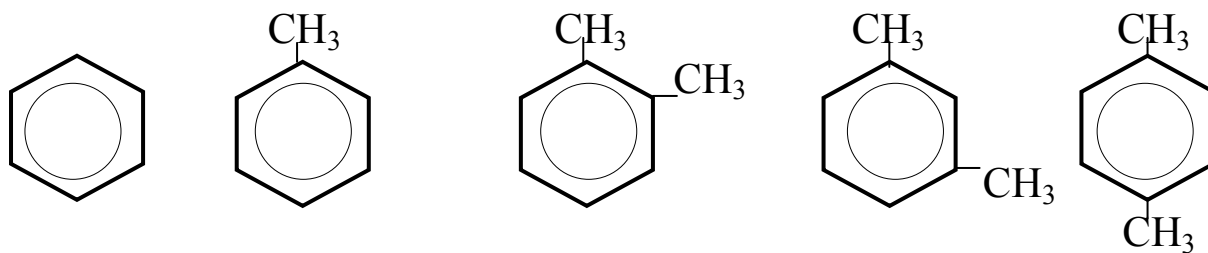
Elektronodonor toparlar elektrofil orun çalyşma täsirleşmelerinde wodorodyň ornuna gelýän toparlary özüne görä 2-, 4- we 6- uglerod atomlaryna gönükdirýärler, şonuň üçin olara *orta-, para- ýa-da birinji derejeli ugrukduýjy toparlar* diýilýär. Elektronoakseptor toparlar elektrofil orun çalyşma täsirleşmelerinde wodorodyň ornuna gelýän toparlary özüne görä 3- we 5- uglerod atomlaryna gönükdirýärler, şonuň üçin olara *meta ýa-da ikinji derejeli toparlar* diýilýär.

Molekulalary doýmadyk häsiýetleri ýüze çykarýan, emma doýmadyk birleşmelere mahsus bolan täsirleşmelere gatnaşmaýan (meselem, brom suwuny reňksizlendirmeýän, kaliý permanganatynyň suwly ergininiň reňkini üýtgetmeýän we ş.m.), ýöne özlerini doýan uglewodorodlar ýaly alyp barýan uglewodorodlar hem bardyr. Himiklere ilkinji mälim bolan şeýle häsiýetli birleşmeler ýakymly ysa eýe bolupdyrlar, şonuň üçin hem olary aromatiki diýip atlandyrypdyrlar. Häzirki wagtda «aromatiki» diýen düşünje arkaly bu birleşmeleriň ysny aňlatmaýarlar, sebäbi köp sanly aromatiki birleşmeleriň ysy bolmaýar, käbiri bolsa ýakymсыз yslydyr, şonuň üçin bu düşünje bilen birleşmeleriň himiki häsiýetleriniň ýokarda görkezilen aýratynlyklary aňladylýar.

Benzol hem-de onuň gomologlarynyň umumy formulasy

C_nH_{2n-6} (bu ýerde $n \geq 6$): C₈H₁₀ etilbenzol; 1,2-dimetilbenzol; 1,3-dimetilbenzol; 1,4-dimetilbenzol we ş.m.

Benzollary aşakdaky görnüşde şekillendirýärler:

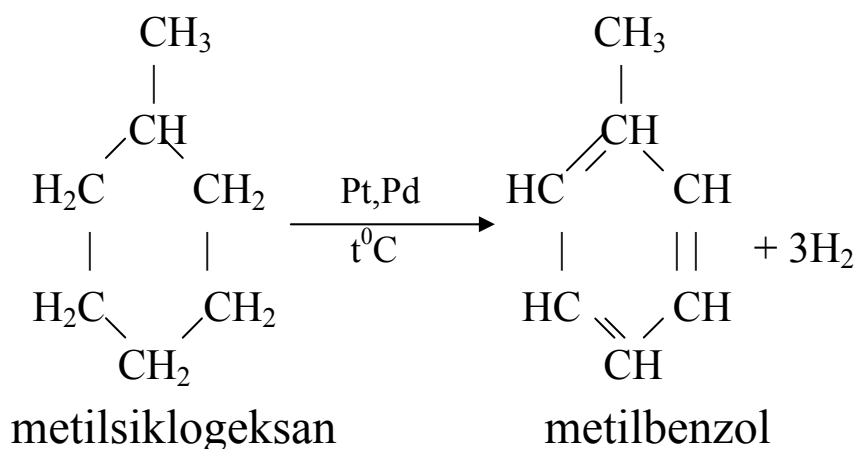
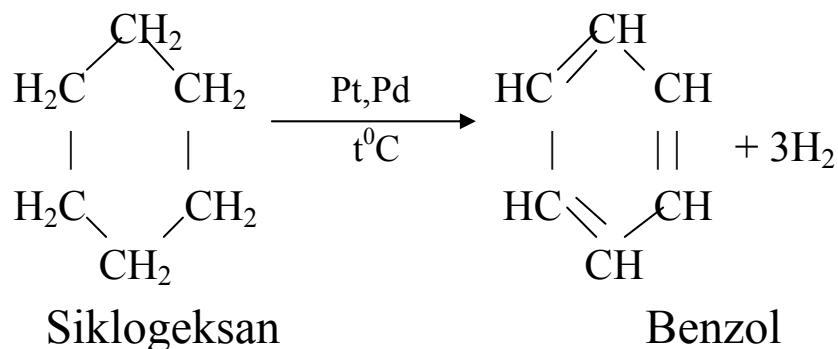


Benzol Metilbenzol 1,2-dimetil-, 1,3-dimetil-, 1,4-dimetil-
b e n z o l

Alnýş usullary

Senagat möçberinde aromatiki uglewodorodlar, esasan, nebitiň ýokary temperaturada gaýnaýan fraksiýalaryndan alynýar (kerosin, dizel ýangyjy), galyberse-de, uglerody koksa geçirýärler we koks gazyny kondensirläp benzol we onuň gomologlaryny alýarlar.

Laboratoriýa möçberinde, esasan, degişli sikloalkanlary degidrläp alýarlar.



Arenleriň iň häsiýetli täsirleşmeleri orun çalyşma täsirleşmeleridir. Olar 3 hili, ýagny nukleofil, radikal hem-de elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleri bolýarlar. Şolaryň içinde arenler üçin iň häsiýetlisi elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleridir. Şeýlelikde arenler sulfirleme, galogenleme, nitrolama, alkilleme, asilirlleme ýaly täsirleşmelere gatnaşyp, dürli gymmatly maddalary emele getirýärler.

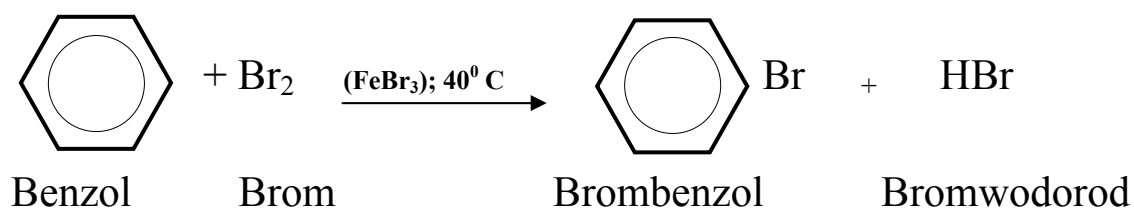
Himiki häsiýetleri

Aromatiki π -ulgam \oplus zaryadly (elektrofil) toparlaryň hüjüm etmekleri üçin amatly bolan ýokary elektron dykzlykly uçastokdyr. Şonuň üçin hem ol elektrofiller (elektron dykzlygy pes bolan bölejikler) tarapyndan hüjüm edilip bilner, ýöne bu hüjüm adaty π -baglanyşyklaryna edilýän hüjüme garanynda has kyn şertlerde geçýär. Täsirleşmäniň ahyrky netijesi, alkenlerde bolşy ýaly, wodorody birleşdirmek däl-de, eýsem wodorodyň ornunyň eýelenmegidir.

Benzol we beýleki aromatiki birleşmeler üçin has mahsus täsirleşme elektrofil orun tutma täsirleşmesidir.

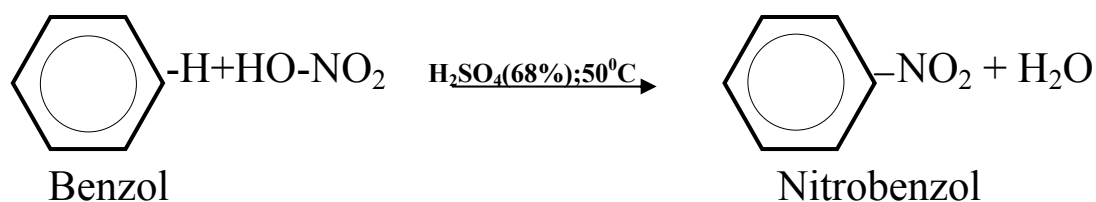
Eger bromyň eten hem-de benzol bilen täsirleşmelerini deňeşdirsek, onda eten eýýäm otag temperaturasynda brom suwuny derrewiň özünde reňksizlendirýär, şonda 1,2-dibrometanyň emele gelmegi bilen elektrofil birleşme täsirleşmesi geçýär.

Etenden tapawutlylykda benzol brom suwy bilen täsirleşmeýär. Bu ýagdaýda täsirleşmäniň geçmegi üçin suwuk arassa bromy FeBr_3 katalizatorynyň gatnaşmagynda az-kem gyzdyrmaly bolýar; netijede brombenzol emele gelýär:

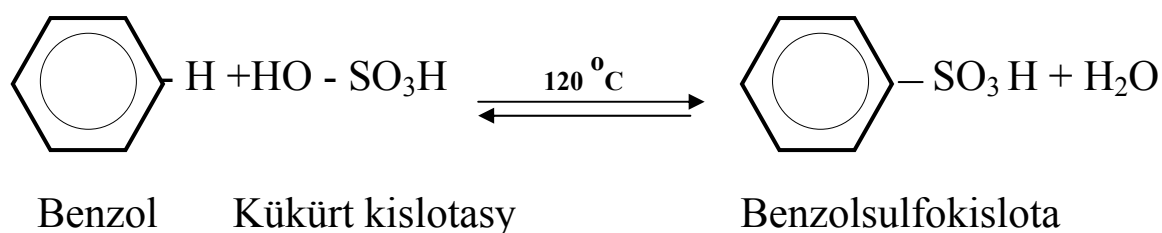


Benzoly hlormak üçin oňa demir (III) hlوريدiniň gatnaşmagynda hlор täsir etdirilýär, netijede hlорbenzol emele gelýär.

Benzoly nitrolamak we sulfirlemek täsirleşmeleri hem galogenleşdirme täsirleşmesine kybapdaş amala aşyrylýar. Nitrolamak üçin reagent bolup goýulandyrylan azot kislotasy bilen kükürt kislotalarynyň 1:2 gatnaşykda alnan garyndysy hyzmat edýär. Bu täsirleşme hem gyzdymaklyk bilen geçýär:

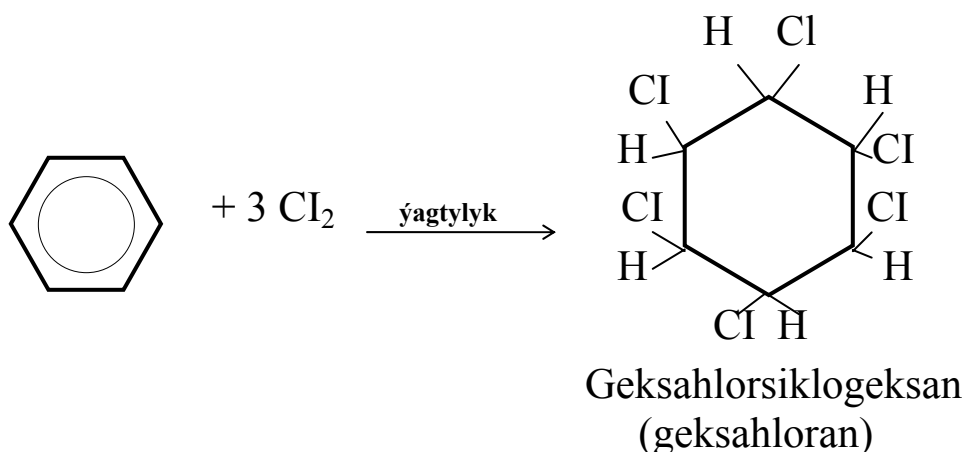


Benzoly sulfirlemek täsirleşmesi 120°C -de goýulandyrylan kükürt kislotasynyň artykmaç mukdary bilen geçirilýär; netijede benzolsulfokislotasy emele gelýär. Bu täsirleşme öwrülişiklidir:



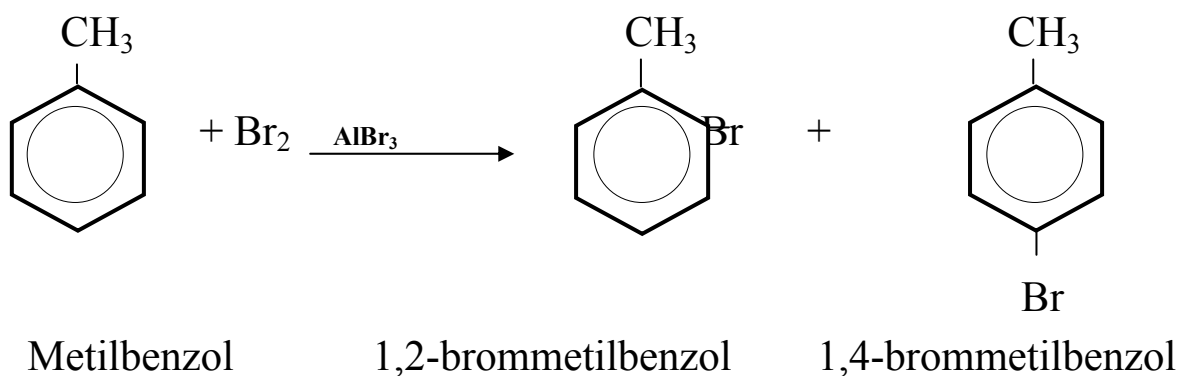
Benzollarda birleşme täsirleşmeleri örän kynlyk bilen geçýär, sebäbi aromatik π - ulgamyny gowşatmak we dargatmak üçin goşmaça energiýa zerurdyr. Meselem, platina katalizatorynyň gatnaşmagynda benzoly gidrirlеме täsirleşmesi 200°C temperaturada we $3 \cdot 10^7$ Pa (300 atm.) basyşynda amala aşyrylýar; netijede siklogeksan emele gelýär. Emma şol katalizatoryň gatnaşmagynda eten molekulasynda wodorod otag temperaturasynda we adaty basyşda (10^5 Pa) birleşýär. Hlor atomy benzol molekulasynda ultramelewşe şöhesi bilen şöhlenendirilende birleşýär, netijede insektisid (zyýanly mör-möjekleri gyrýan) hökmünde ulanylýan gekshlorsiklogeksan (gekshloran) diýen madda emele gelýär.

Benzol okislendirijileriň täsirine örän durnuklydyr. Otag temperaturasynda onuň molekulasyňy diňe ozon okislendirmäge ukyplydyr; kaliý permanganatynyň ýa-da kaliý

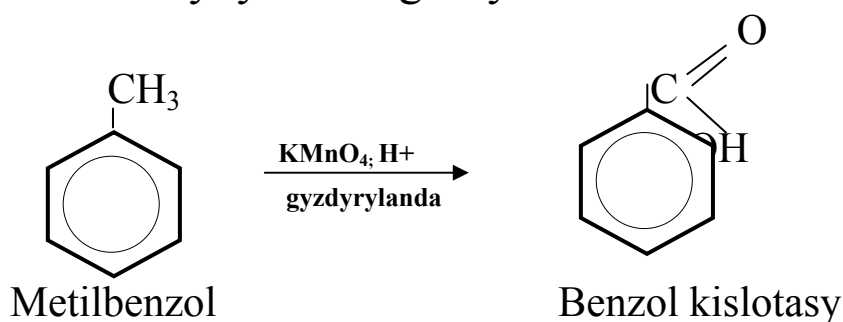


bihromatynyň ($K_2Cr_2O_7$) erginleri benzola hat-da gaýnadylanda hem täsir etmeýärler. Howanyň kislorody benzol bilen diňe ýokary temperaturada täsirleşýär (ýanmak täsirleşmesi).

Alkilbenzollar, meselem, metilbenzol (toluol), elektrofil oruntutma täsirleşmesine benzolyň özüne garanynda has ýeňillik bilen girýärler. I derejeli ugrukdyryjy bolmak bilen, alkil topary + J effekte eýedir we şonuň üçin alkil topary elektrofil toparyny benzol halkasyndaky 2 - (orta) we 4 - (para) uglerod atomlaryna ugrukdyrýar. Meselem, alýuminiý bromidiniň ýa-da hloridiniň gatnaşmagynda metilbenzoly brom bilen özara täsir etdirenlerinde 1,2-brommetilbenzoldan (orta-bromtoluoldan) we 1,4-brommetilbenzoldan (para-bromtoluoldan) durýan garyndy emele gelýär:



Alkilbenzollar kaliý permanganaty hem-de kükürt kislotasynyň garyndysy bilen gyzydyrylanda benzolkarbon kislotalaryny emele getirýärler:



Elektrofil toparlar ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ we beýlekiler, ýagny II derejeli ugrukdyryjylar), elektrofil hüjüm ediji toparlaryň benzol halkasyna birleşmeklerini kynlaşdyrýarlar.

3. Arenlere degişli insektisidler we kanserogen maddalar (DDT, benzpiren, perilen)

Arenlere degişli bolan insektisidler (zyýanly mör-möjekler üçin zäher maddalary) we kanserogen (adam organizminde rak keselini döredýän maddalar) örän köpdür. Ol maddalar baradaky maglumatlar bilen sizi ahyrky sapaklarymyzda tanyşdyrarsyň.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Aromatlylyk diýip nämä düşüňýärsiňiz?
2. Arenlere bildirilýän talaplar näçe we haýsylar?
3. Hýukkeliň kadasy näme barada?
4. Benzol we benzol uglewodorodlarynyň özboluşly häsiýetleri nämelerden ybarat?
5. Arenlere iň häsiýetli bolan täsirleşmeler haýsylar?
6. Arenlere häsiýetli orunçalyşma täsirleşmeleriniň görnüşlerini birin-birin düşündiriň.
7. Elektronodonor we elektronoakseptor toparlar, olaryň benzol halkasynyň elektrofil orun çalyşma täsirleşmeleriniň netijesinde emele gelyän maddalaryň düzümine we gurluşyna edýän täsiri.
8. Benzol uglewodorodlarynyň birleşme täsirleşmelerini giňişleýin düşündiriň.

TEMA 9

GALOGENLI ORGANIKI BIRLEŞMELER

1. Galogenli organik maddalaryň toparlara bölünişi, izomeriýasy, nomenklaturasy, alnyş usullary we himiki häsiýetleri

Galogenli uglewodorodlar diýip uglewodorodlaryň molekulasyndaky bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň ornuny galogenleriň (hlor, brom, ýod) eýelemegi bilen emele gelen önümlere aýdylýar.

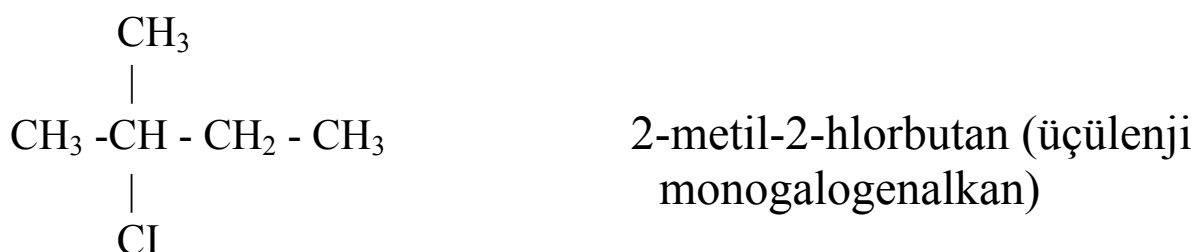
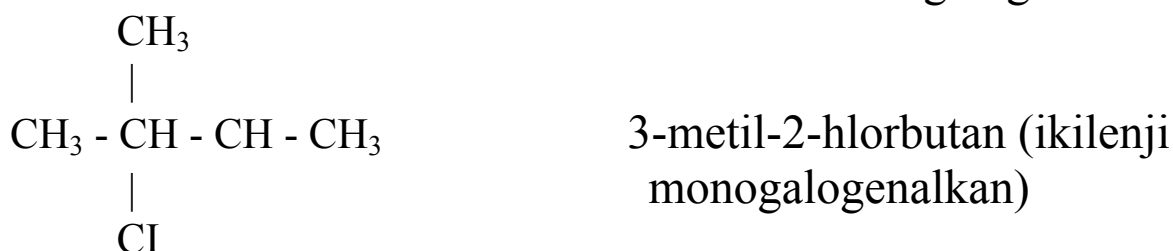
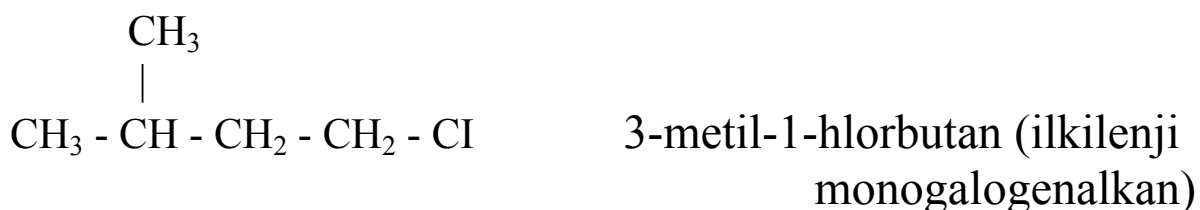
Molekulalaryndaky galogen atomlarynyň sanyna görä galogenli uglewodorodlar aşakdaky görnüşlere bölünýärler: monogalogenli uglewodorodlar (CH_3Cl - hlormetan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ - brometan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ - hlorbenzol); digalogenli uglewodorodlar (CH_2Cl_2 - dihlormetan, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ - dibrometan); poligalogenli uglewodorodlar ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ - geksahlorsiklogeksan).

Molekulasyndaky galogen atomynyň görnüşine görä galogenli organik maddalar hlorly, bromly, ýodly we ftorly organik birleşmelere (CH_3Cl ; CH_3Br , CH_3J , CH_3F) bölünýärler.

Uglewodorod radikalynyň häsiýeti boýunça galogenli uglewodorodlar açyk zynjyrlý predel galogenli uglewodorodlara (galogenalkanlara mysal üçin, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ - hloretan), açyk zynjyrlý predel däl galogenli uglewodorodlara (galogenalkenlere mysal üçin, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ - hloreten), alisiklik (predel ýapyk zynjyrlý) galogenli uglewodorodlar ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, hlorsiklogeksan) hem-de aromatik galogenli uglewodorodlara (galogenarenlere mysal üçin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ - brombenzol) bölünýärler.

Monogalogenalkanlaryň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ýa-da R-X , bu ýerde $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ýa-da R - degişli alkanlaryň radikaly; X - galogen.

Uglewodorod zynjyrynda galogeniň ýerleşýän ornuna baglylykda monogalogenalkanlar ilkilenji, ikilenji we üçülenji monogalogenalkanlara bölünýärler.



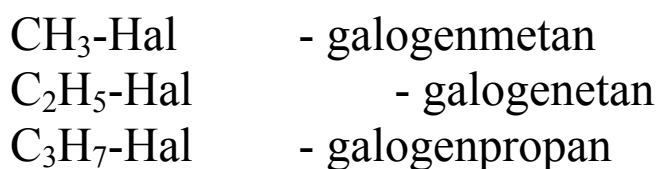
Uglewodorodlaryň dürli topary bilen Periodiki tablisanyň 7-nji toparynyň esasy kiçi toparyna degişli himiki elementleriň (F, Cl, Br, I) emele getiren maddalaryna galogenli organiki birleşmeler diýilýär.

Gurluşyna görä galogenli organiki birleşmeler birnäçe toparlara bölünýärler:

- galogenalkanlar;
- galogenalkenler;
- galogenarenler we ş.m.

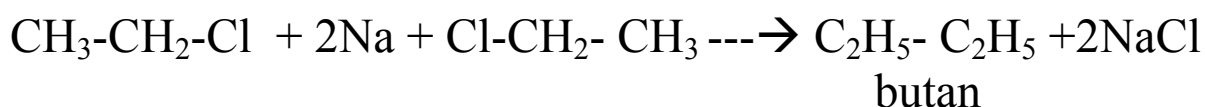
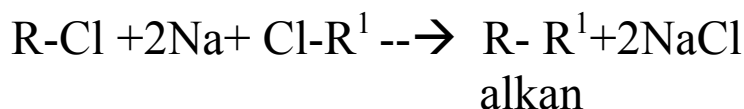
Galogen atomynyň sanyna görä mono-, di-, tri-... we poligalogenbirleşmeleri bolýarlar.

Monogalogenalkanlaryň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-Hal}$ (Hal=F, Cl, Br, I). Olaryň gomologiki hatary:

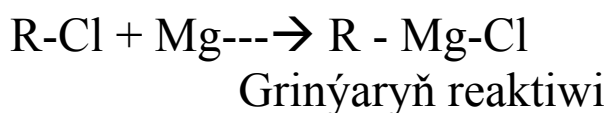


$\text{C}_4\text{H}_9\text{-Hal}$ - galogenbutan
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Hal}$ - galogenetan
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hal}$ - 1-galogenpropan
 $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Hal})\text{-CH}_3$ - 2-galogenpropan

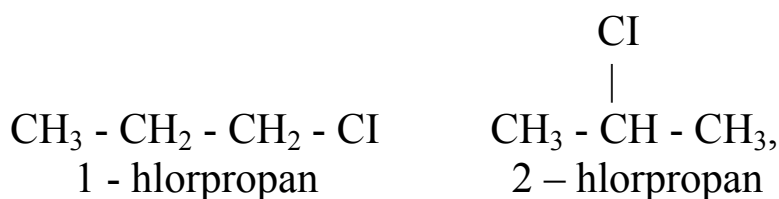
Galogenalkanlaryň alnyş usullaryna biz geçen temalarymyzda seredip geçipdik. Olaryň himiki häsiýetlerini görkezýän täsirleşmeler, esasan, galogen atomynyň ornuny çalyşmagy esasynda geçýär. Bu täsirleşmelerde galogen öz ornuny dürli atomlara we atom toparlaryna ýeňillik bilen çalyşýarlar.



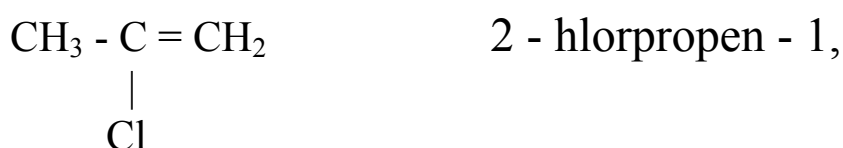
Bu reaksiýalara Wýursyň reaksiýasy diýilýär.



Galogenli uglewodorodlaryň izomeriýasy radikalyň izomeriýasy we galogeniň uglewodorod zynjyrynda ýerleşýän orny boýunça kesgitlenilýär. Galogenli uglewodorodlarda izomeriýa hataryň üçünji agzasyndan başlanýar, alkanlaryň özünde bolsa izomeriýa hataryň dördünji agzasyndan, ýagny, butandan başlanýar, sebäbi galogenalkanlaryň we galogenalkenleriň izomerleriniň sany degişli uglewodorodlaryňkydan köpdür. Meselem, propan bilen propeniň izomerleri bolmaýar, emma hlorpropanyň $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ iki sany izomeri bar:



hlorpropeniň $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ bolsa izomerleriniň sany üçe ýetýär.

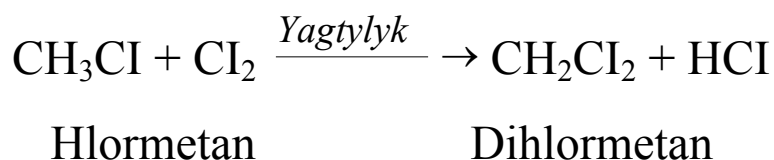
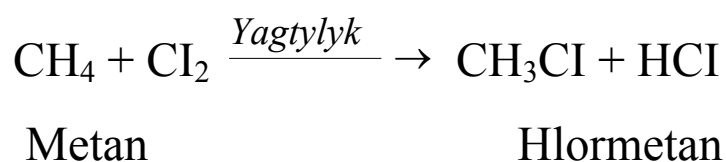


IUPAK nomenklatura kadasyna laýyklykda galogenli uglewodorodlary şol bir uglerod atomlarynyň sanyndan ybarat bolan uglewodorodyň adynyň yzyna galogeniň adyny hem-de onuň esasy uglewodorod zynjyrynda ýerleşýän ornuny görkezýän sany goşmak bilen atlandyrylýar (ýokardaky mysallaryň atlandyrylyşyna seret).

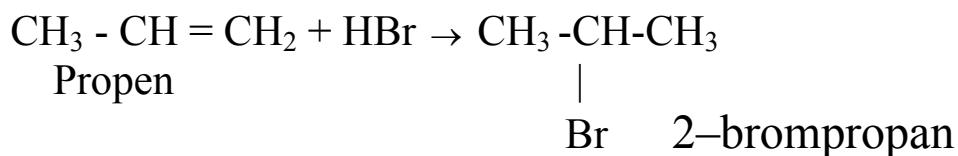
Galogenli uglewodorodlaryň alnyşy:

Galogenli uglewodorodlaryň alnyşynyň esasy usullary aşakdakylardyr:

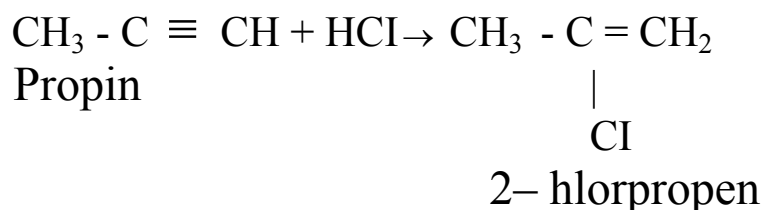
1. *Alkanlara galogenleri täsir etdirmek bilen:*



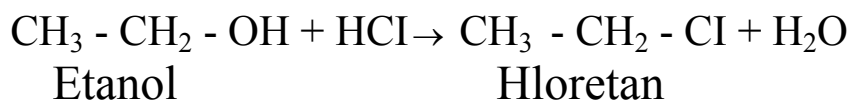
2. Galogenwodorodlaryň alkenlere birleşmegi bilen:



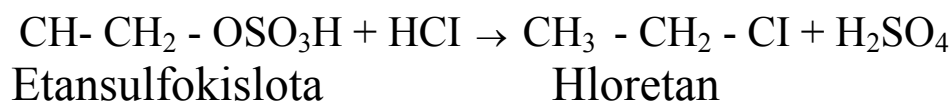
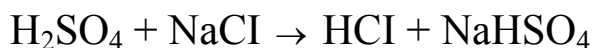
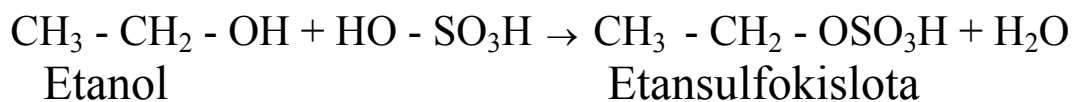
Galogenwodorodlaryň asetilen uglewodorodlaryna (alkinlere) birleşmegi bilen:



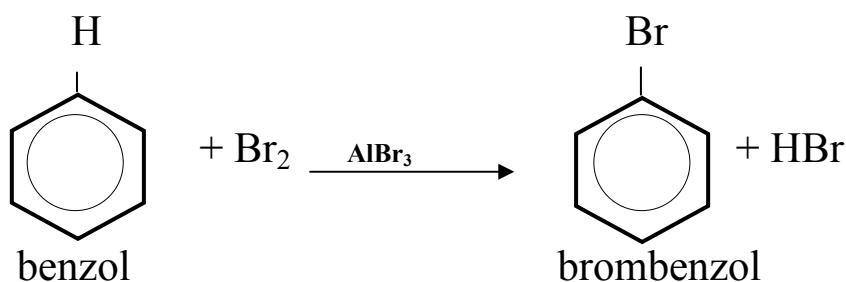
3. Spirtlerdäki gidroksil toparynyň (OH) ornuny galogenleriň tutmagy bilen:



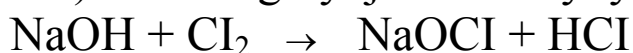
Bu täsirleşme goýulanan kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Kükürt kislotasy etanol bilen etansulfokislotasyny emele getirýär, ol bolsa galogenwodorod täsir eden mahaly öz sulfo-toparyny galogen atomyna çalyşýar. Bolup geçýän täsirleşmeleriň deňlemeleri aşakda görkezilýär:



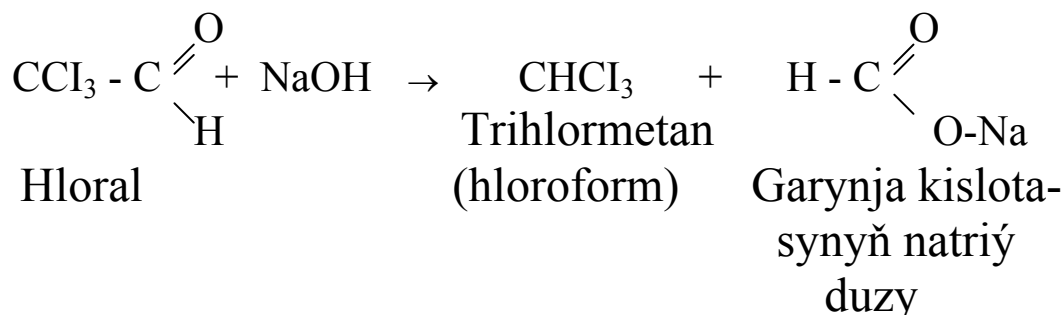
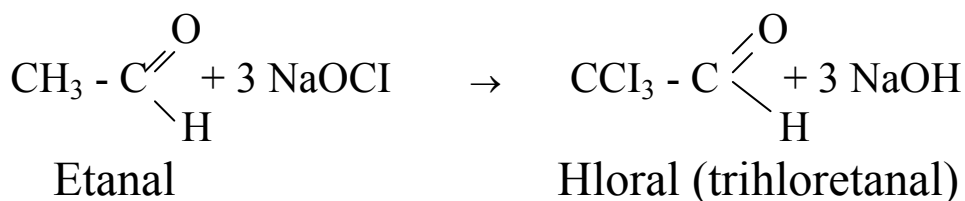
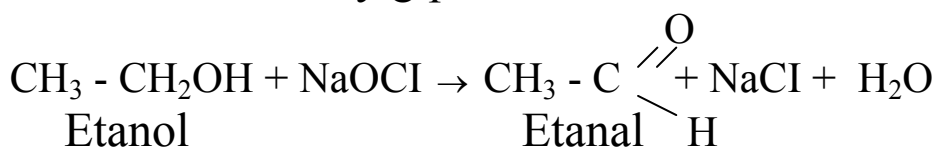
4. Arenlere molekulýar galogenleriň täsir etmegi bilen



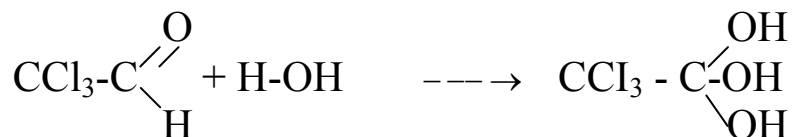
5. Metanyň galogenli önümlerini almak üçin aşgaryň gatnaşmagynda etanola galogen täsir etdirýärler. Tehnikada trihloretany öndürmek üçin hloryly hek ýa-da gipohlorit ulanylýar. Gipohlorit etil spirtine täsir edende etanal (asetaldegid) alynýar, soňra etanalýň metil toparyndaky wodorod atomlarynyň ornuny hloryň atomlarynyň tutmagy bolup geçýär, netijede hloral (trihloruksusaldegidi) emele gelýär. Aşgaryň täsir etmegi bilen hloral trihlormetana (hloroforma) hem-de garynja kislotasynyň duzuna öwrülýär:



Natriý gipohloriti

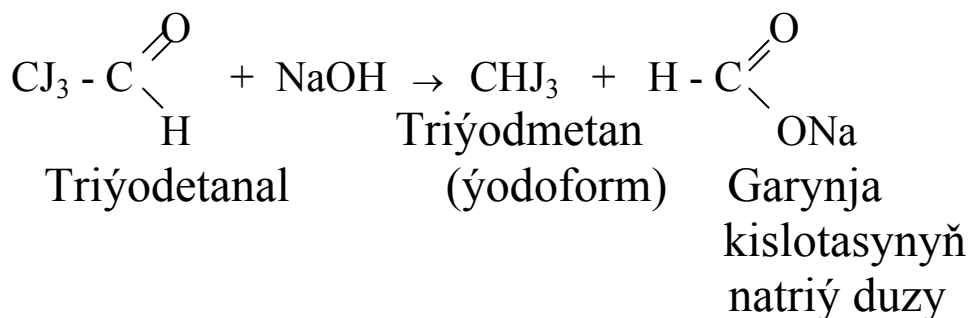
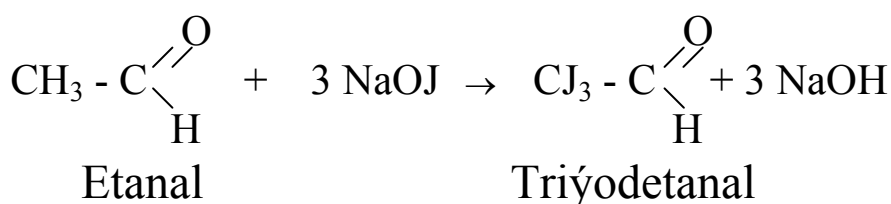
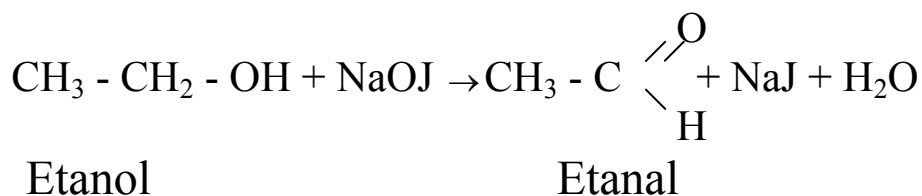


Hloralyň gidraty diýen birleşme (başgaça, hloralgidrat) hloral maddasyna bir molekula suwuň birleşmegi bilen emele gelýär, ol durnukly birleşmedir:

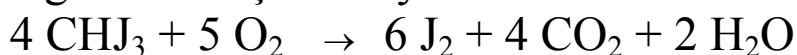


Tribrommetan (bromoform) hem edil ýokardaky ýaly şertlerde emele gelýär.

Triýodmetany (ýodoformy) aşgaryň ýa-da aşgar metalynyň karbonatlarynyň gatnaşmagynda etanola ýod täsir etdirmek bilen sintezleýärler:



Triýodmetan (ýodoform) medisnada zyýansyzlandyryjy serişde (antiseptik) hökmünde ulanylýar. Onuň bu häsiýeti ýaranyň ýüzünde kem-kemden okislenip, erkin ýody emele getirmegi bilen düşündirilýär:



Galogenli uglewodorodlaryň himiki häsiýetleri

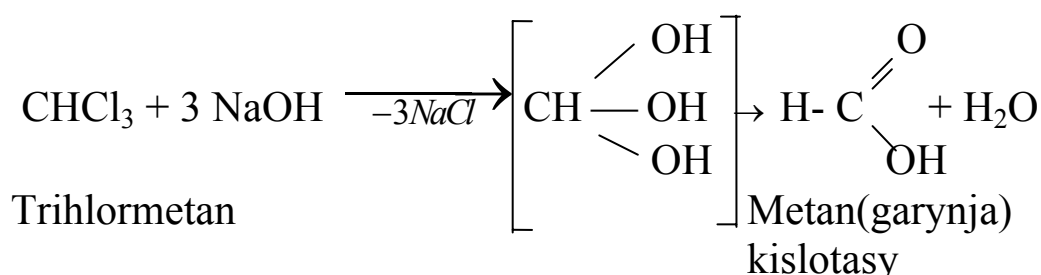
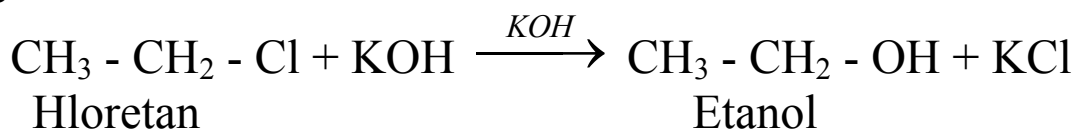
Galogenli uglewodorodlar täsirleşmä örän ukyply maddalardyr, olaryň kömegi bilen organiki birleşmeleriň dürli

toparlaryny alýarlar, olar alkilleşdirme täsirleşmesine gatnaşýarlar, şuna görä hem dürli sintezlerde giňden ulanylýarlar.

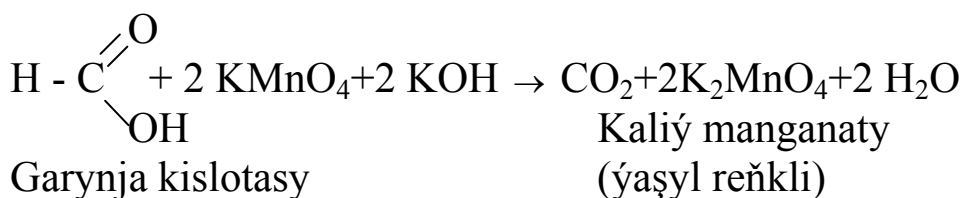
Galogenli uglewodorodlar ionlara dissosirlenmeýärler, sebäbi galogen atomlary uglewodorod radikallary bilen ion baglanyşyk bilen däl-de, kowalent baglanyşyk bilen baglanyşandyr. Galogeniň atomy uglerodyň atomyna garanynda has elektrootrisatel bolany üçin, bu kowalent baglanyşyk birneme polýarlaşandyr, $R^{\delta+} - X^{\delta-}$ (bu ýerde X - galogen) dipol momentine eýedir, bu bolsa galogenli uglewodorodlaryň aktiwliklerini şertlendirýär.

Orun tutma täsirleşmeleri

Galogenli uglewodorodlara aşgar täsir etdirilende spirt emele gelýär:

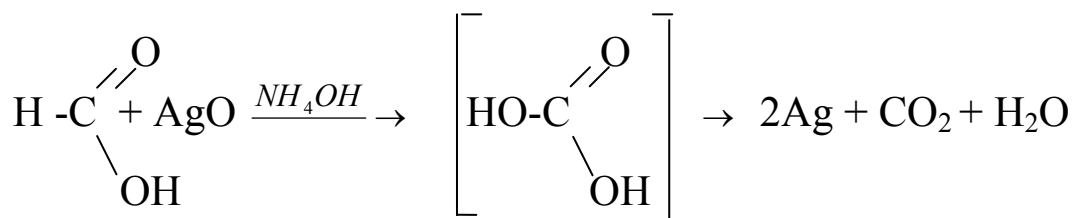


Bu täsirleşmede garynja kislotsynyň alynýandygyny melewşe reňkden (kaliý permanganatynyň ergini) ýaşyl reňke (kaliý manganatynyň ergini) geçmegi bilen görkezip bolýar:

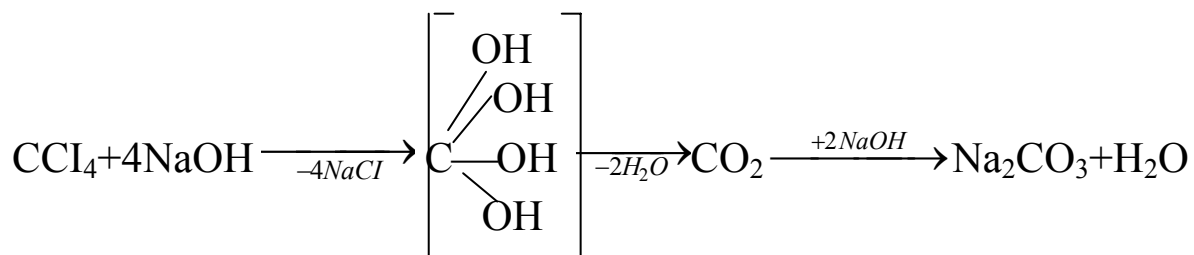


Garynja kislotsynyň molekulasynda aldegid toparynyň
 $\begin{array}{c} \text{(-C=O)} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$

bardygyny «kümüş aýnasy täsirleşmesiniň» üsti bilen kesgitlep bolýar:



Tetrahlormetana aşgar täsir etdirilende karbonatlar emele gelýärler:



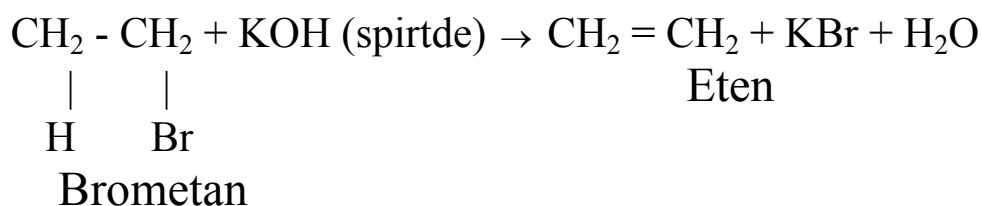
Bu täsirleşme umumy görnüşde aşakdaky ýaly ýazylýar:



Galogenli uglewodorodlarda galogen atomlary dürli toparlar bilen (-CH, -NH₂, -CH₃, -NO₂ we ş.m.) orunlaryny çalyşyp bilýärler, bu bolsa täze birleşmeleriň emele gelmegine getirýär. Orun tutma täsirleşmesiniň kömegi bilen galogenli uglewodorodlardan organiki birleşmeleriň ähli toparlaryna diýen ýaly geçmek bolýar.

Bölüp aýyрма (eliminirleme) täsirleşmeleri

Köplenç ýagdaýlarda galogeniň nukleofil orun tutma täsirleşmelerinden başga hili täsirleşme hem geçip bilýar, ýagny şol bir galogenli uglewodoroddan iki atomyň (ýa-da toparyň) bölünip aýrylmagy olaryň ornuny beýleki atomlaryň tutmazlygy bilen amala aşýar. Şeýle täsirleşmelere bölüp aýyрма (eliminirleme) täsirleşmesi diýilýär. Meselem, galogenalkanlara aşgaryň spirdäki ergini täsir etdirilende doýmadyk (predel däl) birleşmeler emele gelýärler:



2. Doýmadyk we aromatiki uglewodorodlaryň galogenli birleşmeleri

Doýmadyk uglewodorodlaryň (alkenleriň, diýenleriň we alkinleriň) galogenli birleşmeleri durmuşda giňden ulanylýan maddalardyr.

Monogalogenalkenleriň umumy formulasy $C_nH_{2n-1}-Hal$

(Hal = F, Cl, Br, I). Olaryň gomologiki hatary: C_2H_3-Hal - galogeneten; C_3H_5-Hal - galogenpropen; C_4H_7-Hal - galogenbuten... Galogenalkenlerden iň giňden ulanylýany hlorwinildir (hlorpropen), sebäbi ony polimerleşdirip, tehnikada örän giňden ulanylýan material bolan **poliwinilhlorid** öndürýärler.

Monogalogenendiýenlerden iň giňden öndürilýänleri hlorbutadiýen-1,3 we hlorprendir (hlorizoprendir), olardan dürli häsiýetli kauçuklar alynýar.

Galogenarenler durmuşda iň giňden ulanylýan emeli usul bilen alynýan galogenli organiki birleşmeler bolup, olardan dürli pestisidler alynýar, mysal üçin, güýçli insektisid bolan DDT (4,4-dihlor-difenil-trihlormetilmetan), köp ulanylýan 2,4-D (2,4-dihlorfenoksiuksus kislotasy), 2M-4H (2-metil-4-hlorfenoksi uksus kislotasy), simazin, propazin, atrazin we ş.m.

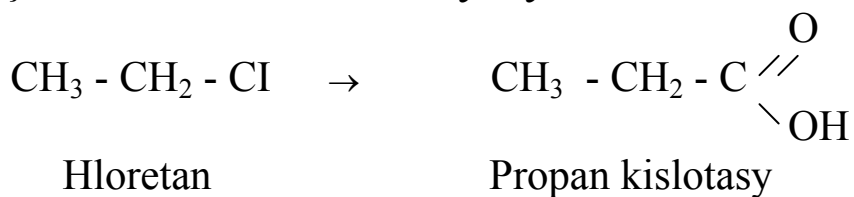
3. Galogenli organiki birleşmeleriň oba hojalygynda ulanylyşy

Umuman alnanda, dürli zyýanly mör-möjeklere, mikroorganizmlere, hapa-haşal otlara garşy göreşmek üçin ulanylýan maddalary **pestisidler** diýip atlandyrýarlar. Şolardan zyýanly mör-möjeklere garşy ulanylýan maddalary **insektisidler**, zyýanly mikroorganizmleriň we kömelekleriň garşysyna ulanylýan maddalary **fungisidler**, hapa-haşal otlaryň garşysyna ulanylýan maddalary **gerbisidler** diýip atlandyrýarlar.

Ýodmetan asetilsellýulozadan kinoplýonkalary öndürmekde erediji hökmünde ulanylýar. Trihlormetan (hloroform) medisnada agyrysyzlandyryjy (anestezirleýji) serişde hökmünde, triýodmetan (ýodoform) bolsa ýarany zyýansyzlandyryjy serişde (antiseptik) hökmünde ulanylýarlar. Tetrahlorometan, hloretan hem-de tetrahlorometan ýaglary we smolalary erediji hökmünde ulanylýarlar. Ýanmaýandygy sebäpli tetrahlorometany ýörite ýangyn söndürijilerde hem ulanýarlar. Diftordihlorometan CF_2Cl_2 ýa-da, başgaça, freon-12 diýilýän madda tehnikada sowadyjy serişde (hladoagent) hökmünde sowadyjylarda (holodilniklerde) we kondisionerlerde ulanylýar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar:

1. Haýsy täsirleşmeleri ulanyp, hloretany almak mümkin?
2. Şu aşakdaky öwrülişigi amala aşyrmak üçin geçirilýän täsirleşmeleriň deňlemelerini ýazyň:



3. Etinden (asetilenden) uksus kislotasynyň alnyş täsirleşmesiniň deňlemesini ýazyň.

TEMA 10

SPIRTLER. GANTLAR (UGLEWODLAR)

1. Spirtler: kesgitlemesi we toparlara bölünişi. Bir atomly doýan (predel) spirtler, olaryň gomologik hatary, izomeriýasy, nomenklaturasy, alnyş usullary we himiki häsiýetleri

Spirtler diýip molekulalarynda uglewodorod radikalyny bilen baglanyşan bir ýa-da birnäçe gidroksil toparyny (-OH) saklaýan birleşmelere aýdylýar. Başgaça aýdylanda, uglewodorod radikalyna (aromatiki halkadan başga) birleşen bir ýa-da birnäçe OH-toparyny saklaýan maddalara spirtler diýilýar. OH-toparynyň sanyna görä bir atomly, iki atomly, üç atomly we köpatomly spirtler bolýarlar, uglewodorod radikalynyň gurluşyna görä bolsa ilkilenji, ikilenji we üçülenji spirtler bolýarlar:

$\text{CH}_3\text{-OH}$ (metanol), $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ (etanol), $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{-OH}$ (setil spirti) - bir atomly spirtler;

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ (1,2-etandiol), $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ (1,2-propandiol) - iki atomly spirtler;

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ (1,2,3-propantriol ýa-da gliserin) - üç atomly spirt;

$\text{CH}_3\text{-OH}$ (metanol), $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ (etanol) – ilkilenji spirtler;

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ (propanol-2), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ (butanol-2) - ikilenji spirtler;

$\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_3$ - üçülenji spirtler.

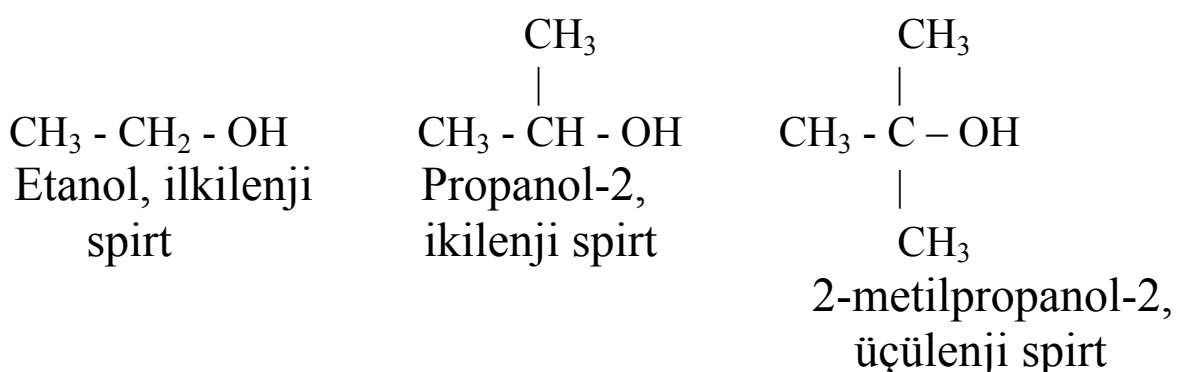


Bir atomly doýan spirtleriň umumy formulasy $C_nH_{2n+1}-OH$ bolup, olaryň gomologiki hataryny düzýan spirtler şulardan ybarat: metanol; etanol; propanol-1; propanol-2; butanol-1; butanol-2;

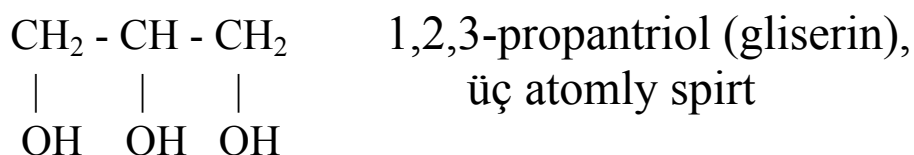
2-metilpropanol-1; 2-metilpropanol-2; pentanol-1; pentanol-2; pentanol-3 ... we ş.m.

Spirtler köplenç galogenorganiki maddalary gidrolizlemek, degişli aldegidleri we ketonlary gaýtarmak arkaly we ş.m. usullar bilen alýarlar. Arak ýasamak hem-de medisina ulanmak üçin gerek bolan etil spirtini gantly maddalary turşadyp alýarlar.

Spirtler predel, predel däl we aromatiki bolup bilýärler. Aromatiki spirtlerde gidroksil topary aromatiki halka bilen däl-de, aromatiki uglewodoroddaky alkil radikaly bilen birleşendir. Meselem, $C_6H_5-CH_2-OH$ - benzil spirti. Bulardan başga-da, ýokarda aýdylyşy ýaly, spirtler ilkilenji (birlenji), ikilenji hem-de üçülenji spirlere bölünýärler:



Eger spirtler molekulalarynda birnäçe gidroksil toparyny saklaýan bolsa, onda olara köpatomly spirtler diýilýär, meselem:



Bir atomly predel spirtler. Umumy formulasy $C_nH_{2n+1}OH$ ýa-da $R-OH$, bu ýerde C_nH_{2n+1} - ýa-da R - uglewodorod radikaly, $-OH$ -gidroksil topary.

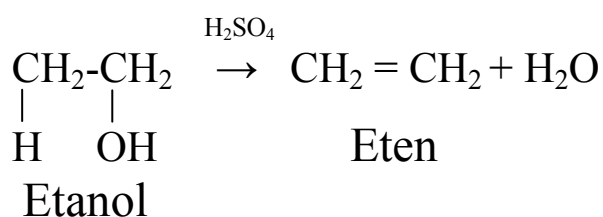
Bir atomly predel spirtleriň gomologiki hatary metanoldan başlanýar:

$CH_3 - OH$	Metanol
$CH_3 - CH_2 - OH$	Etanol
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$	Propanol-1
$CH_3 - CH - OH$ CH_3	Propanol-2
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$	Butanol-1
$CH_3 - CH_2 - CH - OH$ CH_3	Butanol-2
$CH_3 - CH - CH_2 - OH$ CH_3	2-metilpropanol-1
$CH_3 - C - OH$ CH_3	2-metilpropanol-2

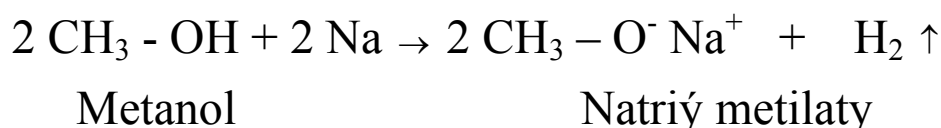
Spirtleriň gurluşyna garap, olara mahsus bolan özboluşly aýratynlyklary görkezmek mümkindir.

1.Kislod bilen wodorodyň arasyndaky baglanyşyk (O-H) polýardyr, şonuň üçin spirtler gowşak kislotanyň häsiýetlerini ýüze çykarýarlar. Metil spirti (metanol) $CH_3 - OH$ bilen suw H - OH güýçleri boýunça takmynan birmeňzeş kislotalardyr; beýleki spirtleriň kislota häsiýeti birneme peselýär.

- uglewodorod radikalynyň wodorodynyň ornuny çalyşmak arkaly geçýän reaksiýalar:



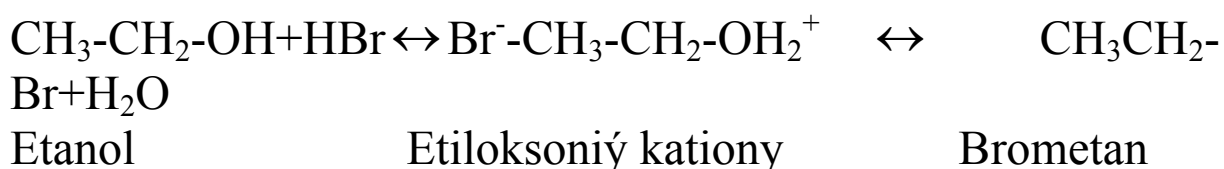
Spiritleriň kislotalylygyny olaryň natriý metaly bilen özara täsirleşmesi arkaly ýüze çykarmak mümkindir (şonda alkogolyatlar emele gelýärler):



Alkogolyatlar (meselem, natriý metilaty, kaliý etilaty) natriý gidroksidinden hem has güýçli esaslardyr, sebäbi spiritler kislota häsiýetlerini suwa görä gowşak ýüze çykarýarlar.

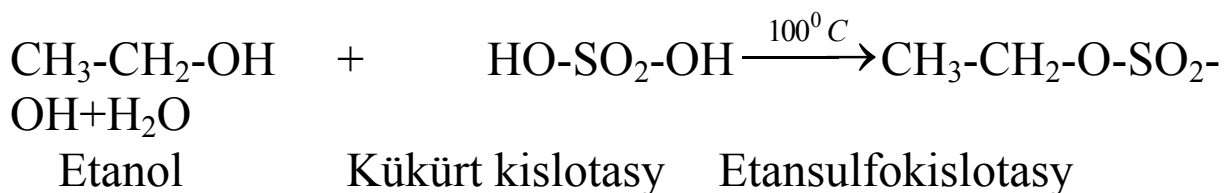
Spiritleriň kislotalar bilen reaksiýalary

Spiritlere galogenwodorodlar täsir edende ilkişada kislorod atomynyň öwrülişikli protonlaşmagy bolup geçýär, soňra bolsa alkilgalogenidleriň emele gelmegine getirýän galogen anionlarynyň (Cl^- , Br^- , I^-) nukleofil hüjümi bolup geçýär:

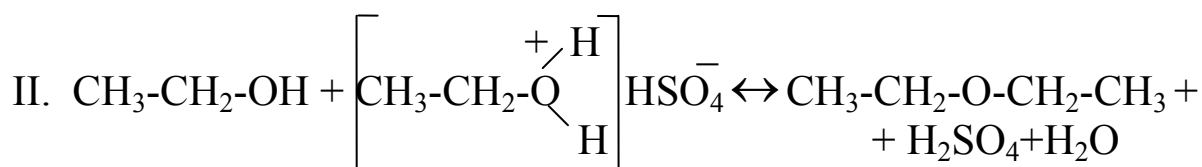
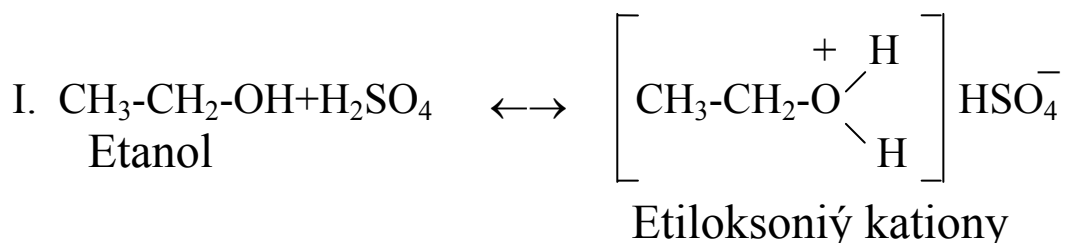


Spiritleriň konsentrirenen kükürt kislotasy bilen özara täsiri reagentleriň mukdarlaryna hem-de temperatura baglylykda dürli önümleriň emele gelmegine getirip biler.

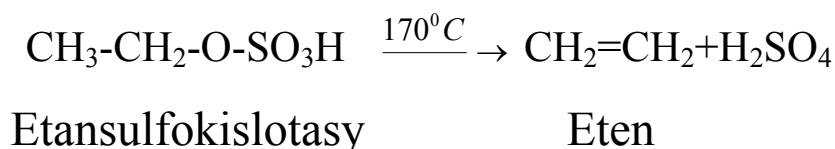
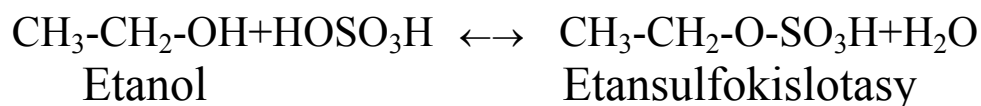
Takmynan deň molýar mukdarlarda alnan etanol bilen kükürt kislotasy 100° C çenli gyzdyrylanda esasan etilsulfaty (etansulfokislotany) emele gelyär:



Ýokardaky mysalda spirt artykmaç mukdarda alnanda hem-de reaksiýa birneme ýokary temperaturada geçirilende *sada (ýönekey) _efir* emele gelyär (bu ýagdaýda etiloksoniý kationyna beýleki bir nukleofil - spirtiň molekulasy hüjüm edýär):



Spirti kükürt kislotasynyň artykmaç mukdary bilen garyp 170° C çenli gyzdyrylanda suwuň molekulasy bölünip aýrylýar we **alken** emele gelyär (ýagny degidratlaşma täsirleşmesi bolup geçýär):

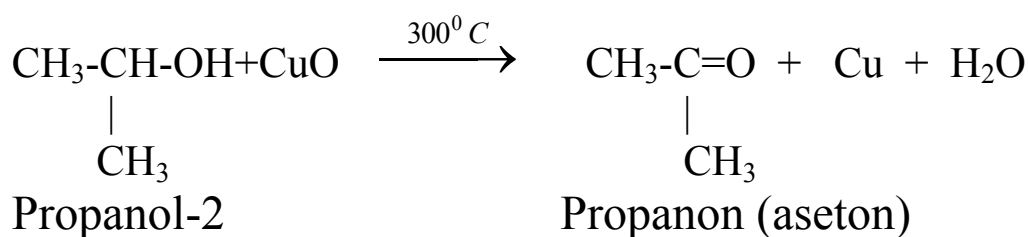
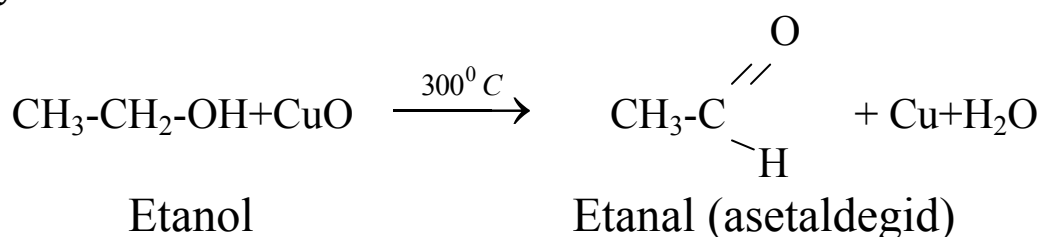


Bu reaksiýany eteni laboratoriya şertinde almak üçin ulanýarlar.

Ilkilenji spirtten ikilenjä, ikilenji spirtten üçülenji spirlere geçilende suwuň bölünip aýrylyşy gitdigiçe aňsatlaşýar, olaryň sada efirleri emele getirip bilmek ukyplyry bolsa kynlaşýar.

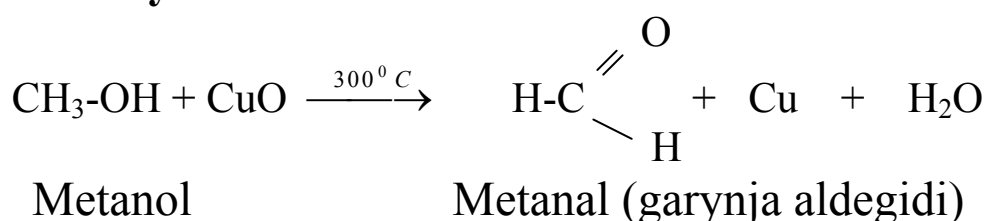
Spirtler karbon kislotalary bilen kislotaly gurşawda çylşyrymly efirleri emele getirýärler.

Spirtleriň mis (II) oksidiniň gatnaşmagynda 300 °C gyzygynlykda **okislenmekleriniň netijesinde aldegidler** (ilkilenji spirtlerden) we **ketonlar** (ikilenji spirtlerden) emele gelýärler:



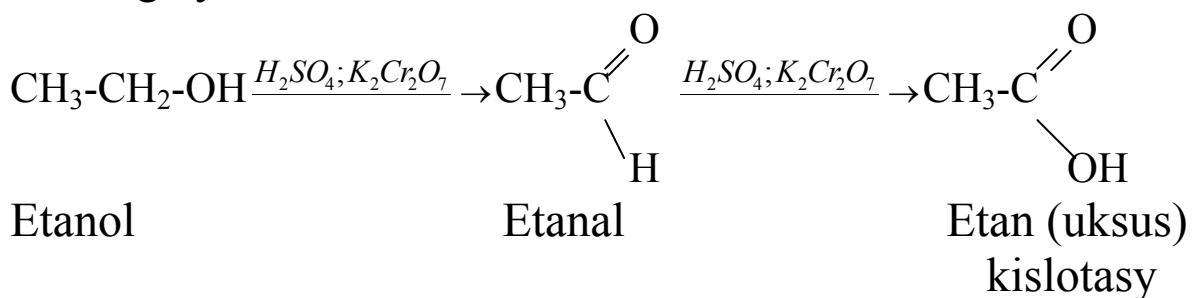
Üçülenji spirtler bu şertlerde okislenmeýärler.

Çyrazyň ýalynyna tutulyp gyzydrylan mis simi probirkadaky spirte batyrylanda aldegidniň özboluşly ysy peýda bolýar. Şeýle häsiýet diňe ilkilenji spirlere mahsus bolandygy üçin, bu reaksiya ilkilenji spirtler üçin **hil täsirleşmesi bolup hyzmat edýär**:

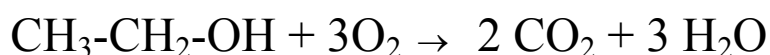


Aldegidler, ketonlardan tapawutlylykda, örän aňsatlyk bilen okislenýärler, şonuň üçin ilkilenji spirlere mis (II) oksidinden güýçli bolan okislendirijiler (K₂Cr₂O₇) täsir

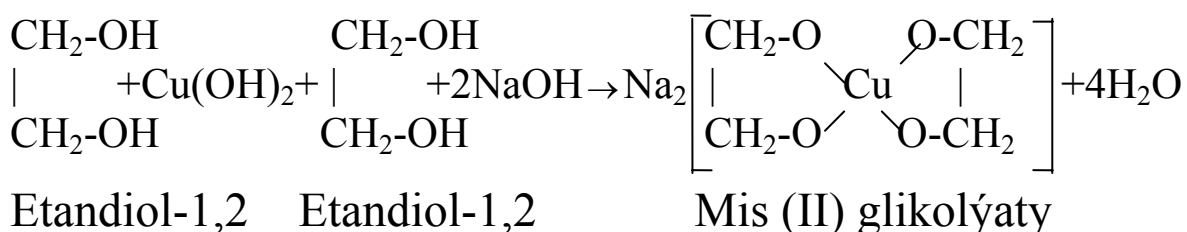
etdirilende aldegidler däl-de, eýsem karbon kislotalary hem emele gelyärler:



Kaliý permanganatynyň gury kristallary bilen konsentrirlenen kükürt kislotasynyň garyndysyna birnäçe damja etanol goşulanda güýçli okislenmek netijesinde spirt otlanylýar. Etanolyň ýanmak täsirleşmesi şu deňleme boýunça bolup geçýär:



Köp atomly spirtlerde spirt üçin adaty bolan reaksiýalar basgançak-basgançak geçýärler: reaksiýa ilkibada gidroksil toparynyň biri bilen, soňra bolsa beýlekileri bilen geçýär. Mundan başga-da, glikollar üçin, ýagny gidroksil toparlary goňşy uglerod atomlarynda ýerleşýän iki atomly spirtler üçin **bäş ýa-da alty agzaly halkalaryň (ýapyk zynjyrlaryň)** emele gelmegine getirýän reaksiýalaryň aýratyn topary mahsusdyr. Meselem, glikollar mis (II) gidroksidi bilen aşgaryň artykmaç mukdarynyň gatnaşmagynda özara täsirleşmekleri goýy-gök reňkli kompleks anionynyň emele gelmegine getirýär. Glikollar üçin hil reaksiýasy diýilýän bu täsirleşmede mis (II) gidroksidiniň mawy reňkli çökündisi ereýär, netijede goýy-gök reňkli ergin emele gelyär:



Erginde natriý gidroksidiniň mukdary ýeterlik bolmasa, glikollar mis (II) gidroksidi bilen täsirleşmeýärler, çünki onuň üçin olaryň esaslylygy ýeterlik dälidir.

2. Iki atomly, üç atomly we köp atomly spirtler, olaryň alnyşy we ulanylyşy. Gantlar (Uglewodlar)

Iki we üç atomly spirlere mysallar:

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ (1,2-etandiol) – iki atomly spirt,

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ (1,2-propandiol) - iki atomly spirt;

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ (1,2,3-propantriol, ýa-da gliserin) - üç atomly spirt;

Uglewodlar köp atomly spirtler toparyna degişlidir:

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ – glýukoza

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}\text{-CH}_2(\text{OH})$ – fruktoza.

GANTLAR (UGLEWODLAR)

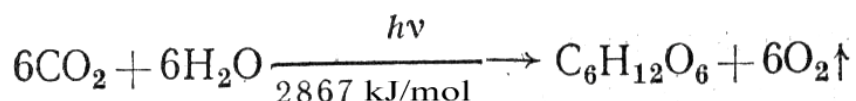
Gantlar (uglewodlar) tebigy organiki maddalaryň iň wajyp we giňden ýaýran toparlarynyň biridir. Olar ösümlükleriň düzümine girýän maddalaryň gury agramynyň 80%-ine çenlisini, haýwan organizmine girýän maddalaryň gury agramynyň bolsa 3%-ine golaýyny tutýarlar.

Ýokarymolekulýar gantlar (mysal üçin, sellýuloza) ösümlük öýjükleriniň esasy daýanç materialy bolup hyzmat edýärler. Esasy uglewod molekulalaryndan ybarat bolan biopolimerler (mysal üçin, pagta we zygyr süýümi, wiskoza)

bizi egin-eşik, gurluşyk materialy we ýangyç (agaç), iýmit önümleri (gant – saharoza, krahmal) bilen üpjün edýärler.

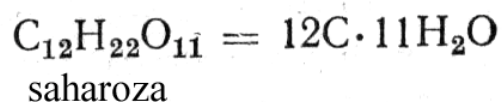
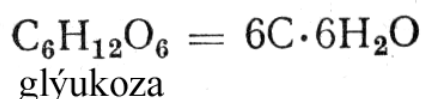
Uglewodlaryň wajyp çeşmesi hökmünde giňden ýaýran glikozidler diýilýän organiki maddalary ulanýarlar. Glikozidler uglewodlaryň spirtler, fenollar ýaly maddalar bilen emele getiren maddalarydyr. Uglewodlaryň tebigy çeşmesi bolup tanin we tanine meňzeş maddalar hem hyzmat edýärler. Olarda uglewodlaryň gidroksil toparlary aromatiki polioksikislotalar (digallo we gallo kislotalary) bilen eterifisirleşen ýagdaýda bolýarlar.

Haýwanlaryň organizmi uglewodlary sintezlemäge ukypsyz bolandygy üçin olar bu birleşmeleri iýmit maddalary görnüşinde ösümlikden alýarlar. Ösümliklerde uglewodlar uglerod (II) oksidinden (kömürturşy gazy) CO_2 we suwdan gün energiýasynyň täsirinde ösümlikleriň ýaşyl pigmenti – *hlorofilliň* gatnaşmagynda geçýän çylşyrymly prosess bolan *fotosintez* reaksiýasy arkaly emele gelýär:



1. Toparlara bölünişi we gurluşy

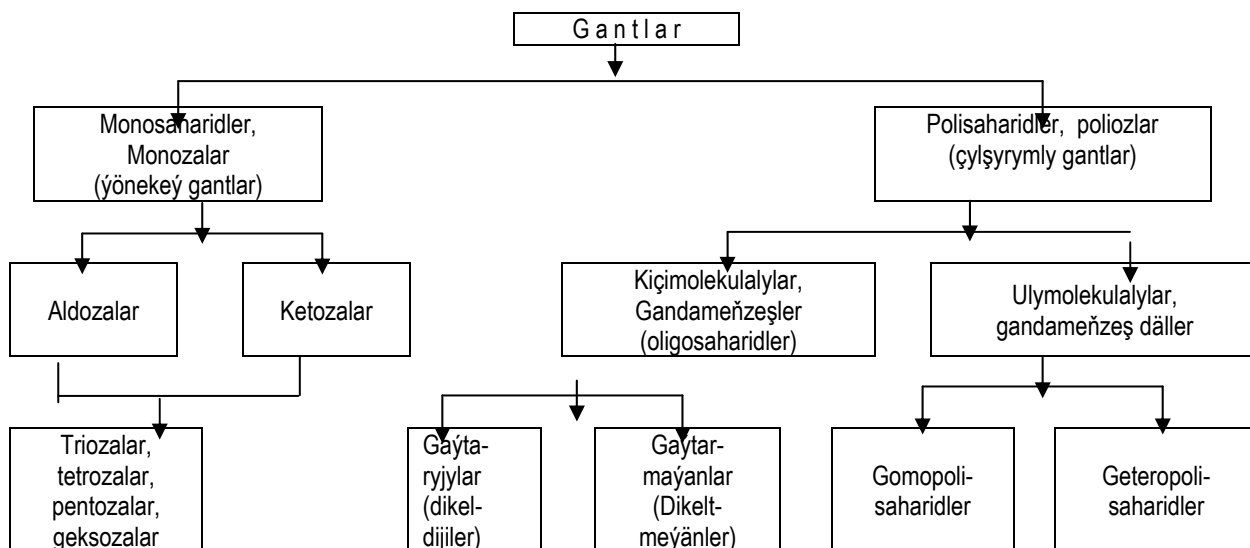
Uglewodlar (başgaça - uglerodyň gidratlary) öz adyny olaryň ilkinji wekilleriniň molekulalarynda wodorodyň we kislorodyň gatnaşygy 2:1, şonuň üçin bu maddalary ugleroddan we suwdan ybarat bolan molekulalar hökmünde kabul edipdirler:



Uglewodlar himiýasynyň ösdügi saýyn alymlar ýuwaş-ýuwaşdan bu düşüňjaniň nädogrydygyna göz ýetirdiler. Mysal üçin, ramnoza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, dezoksiriboza $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ ýaly we käbir beýleki uglewodlarda wodorod atomlarynyň kislorod atomlaryna bolan gatnaşygy başgaçadyr. Emma, oňa

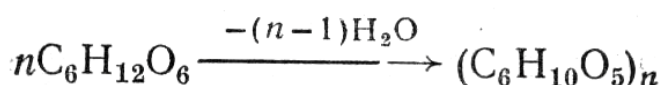
garamazdan, edebiýatda çuňňur we mäkäm ornaşan öňki uglewod ady saklanyp galdy.

Gantlar şu aşakdaky toparlara bölünýärler:

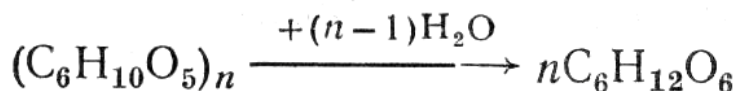


Monosaharidler düzümi boýunça köpatomly aldegid- we ketospirtlere (polioksialdegidlere we polioksiketonlara) degişlidirler. Zynjyryndaky uglerod atomlarynyň sanyna görä olar tetrozalara (4C), pentozalara (5C), geksozalara (6C) we ş.m., düzümindäki aldegid ýa-da keton toparlaryna baglylykda bolsa aldozalara we ketozalara bölünýärler.

Polisaharidler biosintez prosesinde polikondensasiýa reaksiýasy arkaly monosaharidlerden emele gelýärler. Reaksiýa suwuň molekulalarynyň bölünip çykmagy we molekulanyň çylşyrymlaşmagy bilen bolup geçýär:



Polisaharidleriň gidrolizinde bolsa tersine – suw molekulalarynyň birleşmegi, kislorod köprüjiginiň duran ýerlerinde zynjyryň üzülmegi we molekulanyň sadalaşmasy bolup geçýär (9- we 10-njy bölümlere seret):



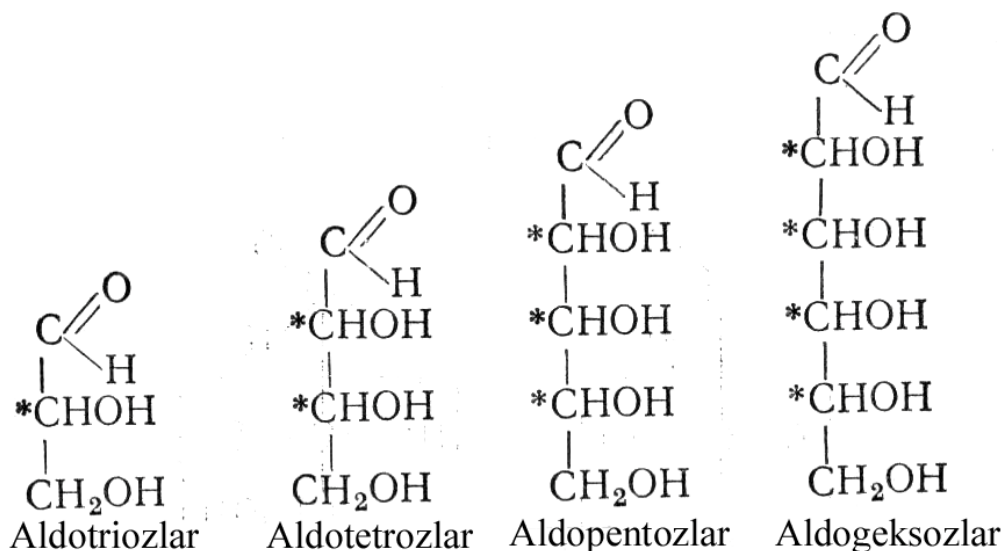
Polisaharidler gandameňzeşlere (oligosaharidlere) we gandameňzeş dällere bölünýärler.

Kiçi molekulaly (gandameňzeş) polisaharidler molekulasynda monozalaryň galyndysynyň köp bolmadyk (2–10) sanyny saklaýarlar. Olar suwda gowy ereýärler, süýji tagama we açyk ýüze çykýan kristallik gurluşa eýedirler. Olaryň käbiri (maltoza, laktoza) mis (II) ionlaryny (Felingiň suwuklygyny) gaýtarýar (dikeldýär), şonuň üçin şonuň ýaly uglewodlara gaýtaryjy (dikeldiji) gantlar diýilýär. Başga käbirleri (saharoza, tregaloza) gaýtaryjylyk häsiýetlerini ýüze çykarmaýarlar, şonuň üçin olara gaýtarmaýan (dikeltmeýän) oligosaharidler diýýärler.

Ulymolekulaly (gandameňzeş bolmadyk) polisaharidler öz düzüminde monozalaryň galyndysynyň onlarçasyndan başlap onlarça mününe çenlisini saklaýarlar; olar suwda eremeýärler, tagamsyz we kristalliki gurluşy açyk ýüze çykarmaýarlar. Molekulasy diňe bir monosaharidiň galyndysyndan durýan polisaharidlere *gomopolisaharidler* diýilýär. Zynjyry dürli monosaharidleriň galyndysynyndan durýan polisaharidlere *geteropolisaharidler* diýýärler.

2. Monosaharidler. Aldozalar. Izomeriýa. Konfigurasiýa we genetiki hatarlar

Ýokarda görkezilişi ýaly, aldozalar uglerod atomlarynyň sanyna görä düzümi we gurluşy şu aşakdaky struktura formulalary bilen suratlandyrylýan triozalara, tetrozalara, pentozalara we geksozalara bölünýärler:



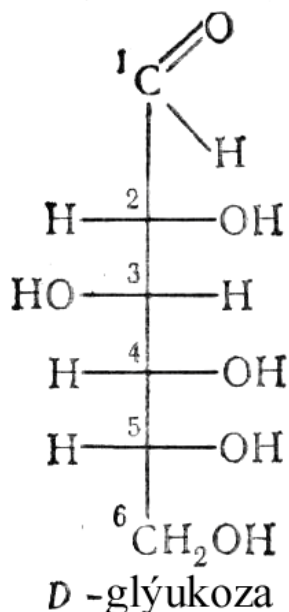
Aldozalaryň ählisi öz düzüminde asimmetriki uglerod atomlaryny saklaýarlar we bir näçe optiki izomerler görnüşinde bolýarlar. Optiki izomerleriň umumy sany Fişeriň formulasyna görä anyklanylýar: $N=2^n$, bu ýerde n – asimmetriki uglerod atomlarynyň sany. Optiki izomerleriň her haýsynyň optiki antipody – *enantiomeri* bolýar, galanlaryna *diastereomerler* diýilýär.

Şeýlelikde, olar uglewodlaryň iki hataryna – sag (D-hatar) we çep (L-hatar) degişli bolup, iki sany (2^1) trioza antipodlaryň bir jübütini, dört sany (2^2) tetroza – iki jübütini, sekiz sany (2^3) pentoza – dört jübütini, on alty sany (2^4) geksoza – antipodlaryň sekiz jübütini düzýärler.

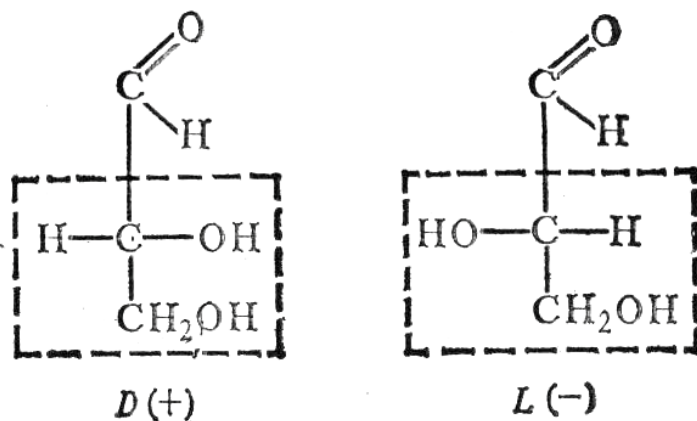
Aldozalaryň ählisi oňat öwrenilen uglewodlar bolup, olaryň käbiri tebigy önümleriň düzüminden bölünip alnan, birnäçesi bolsa sintezlenip alnandyr. Aldozlaryň hemmesiniň otnositel konfigurasiýasy, ýagny asimmetriki uglerod atomlaryndaky toparlaryň D-gliserin aldegidiniň konfigurasiýasyna görä (giňişlikdäki gurluşy) ýerleşişi kesgitlenendir.

Monozlaryň konfigurasiýalaryny tiz we amatly ýazmak üçin E.Fişer olary proyeksiýa formulalary görnüşde suratlandyrmagy tekliپ etdi: uglerod zynjyryny dik çyzyk görnüşinde görkezip, olaryň uçlarynda ilkinji we ahyrky funksional toparlaryny ýerleşdirýärler (aldegid toparyny hemişe formulanyň depesinde ýerleşdirýärler). H we OH

toparlaryny olaryň giňişlikde ýerleşişlerine görä zynjyryň sag ýa-da çep tarapynda ýazýarlar. Mysal üçin, E.Fişere görä glýukozany şeýle ýazýarlar:



Aldozalaryň optiki izomerleriniň giňişlikdäki gurluşyny göz önüne getirmek amatly bolar ýaly olary gliserin aldegidinden getirip çykarýarlar. Ol iki sany antipod görnüşde bolýar (indikiden soňky sahypadaky shema seret).



Monosaharidiň haýsy genetiki hatara degişlidigini onuň ahyrky (aldegid toparyndan hasaplanyňda) asimmetriki uglerodynyň konfigurasiýasy boýunça kesgitleýärler. Eger-de ol D-gliserin aldegidiniň konfigurasiýasyna gabat gelýän bolsa, ýagny gidroksil OH sag tarapda duran bolsa, monoza D-hatara degişlidir. Eger-de gidroksil OH çep tarapda duran bolsa we monozanyň iň soňky asimmetriki uglerod atomy L-

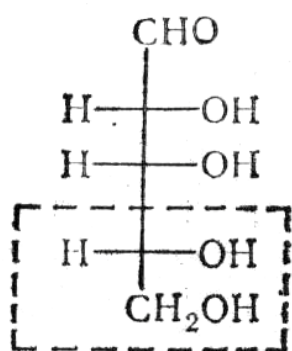
gliserin aldegidine gabat gelyän bolsa – ony L-hatara degişli edýärler.

Monosaharidiň D- ýa-da L-hatara degişlidigi diňe ony D-ýa-da L-gliserin aldegidinden alyp boljakdygyny görkezýär. Monosaharid erginleriniň tekiz polýarlanan şöhleleri aýlama ugury olardaky asimmetriki uglerod atomlarynyň konfigurasiýasyna baglydyr. Şonuň üçin, monozlaryň konfigurasiýasyny, ýagny olaryň haýsy genetiki hatara degişlidigini uly harplar D we L bilen, aýlanmanyň ugryny – (+) – saga, (—) – çepediýip belleýärler. Aýlamanyň belgisi (+, ýa-da —) harp belgilerinden soň goýulýar. Mysal üçin, D(—)-riboza diýen ýazgymyzda biz ribozanyň D-genetiki hatara degişlidigini we onuň tekiz polýarlanan şöhleleri çep tarapa aýlaýandygyny görkezdik.

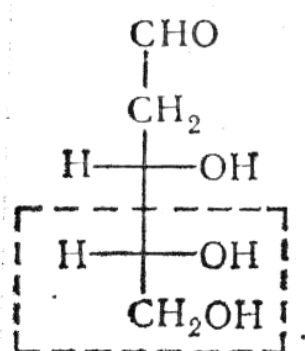
Karbonil topary bilen goňşy ýerleşen asimmetriki uglerod atomynyň konfigurasiýasy bilen tapawytlanýan aldozalara *epimerler* diýilýär (yzdaky 6-njy bölümde – D-glýukoza we D-mannoza seret).

Tebigy pentozalar we geksozalar iň giňden ýaýran uglewodlardyr.

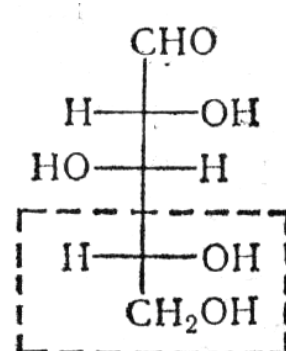
Aldopentozlardan iň bellileri nuklein kislotalaryň düzümine girýän D-riboza, D-dezoksiriboza, we pentozanlar ady bilen belli bolan polisaharidleriň birnäçesiniň düzümine girýän D-ksilozadyr:



D - riboza



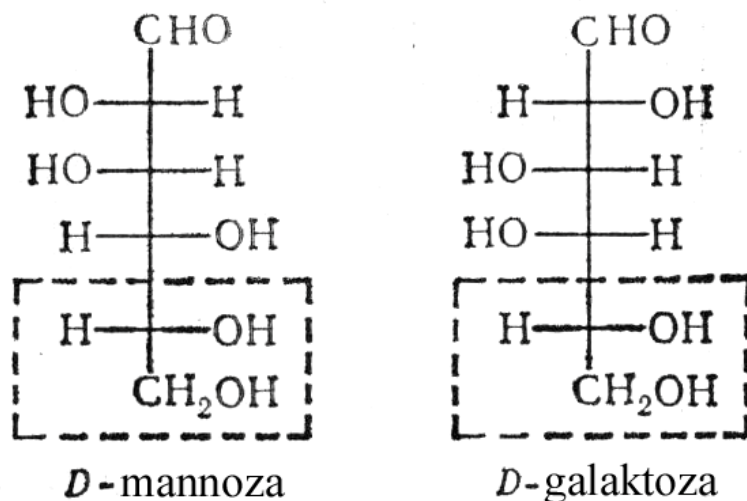
2-dezoksi-D-riboza



D - ksiloza

Aldogeksozalardan örän belli bolan D-geksozadan başgda,

D-mannoza we D-galaktoza giňden ýaýrandyr:



Tebigy monosaharidleriň aglabasy D-hatara degişlidir.

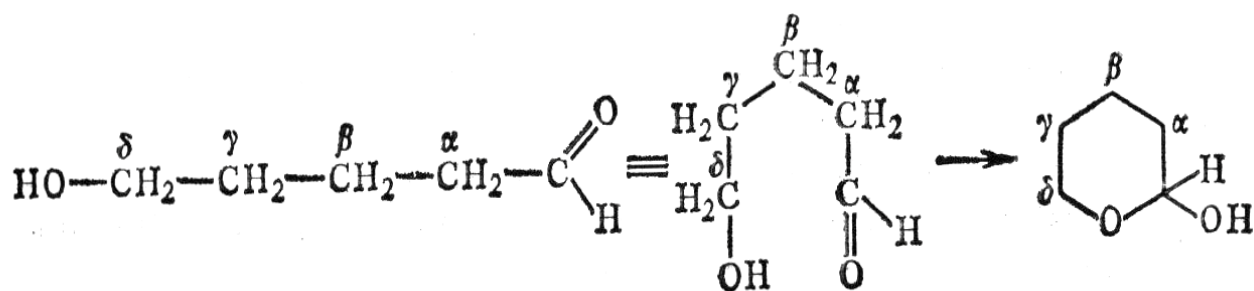
3. Monosaharidleriň halkaly görnüşleri. Tautomeriýa

Häsiýetlerini tekliplenen oksialdegidleriň we oksiketonlaryň formulalary arkaly düşündirip bolmaýan monozalar köpden bäri bellidirler. Hususan-da, aldozalaryň fuksinkükürt kislotasy bilen reaksiýa girişmeýändigini we olaryň natriý gidrosulfiti NaHSO_3 bilen örän haýallyk bilen täsirleşýändigini düşündürmek kyndyr. Şonuň bilen bir hatarda, alymlar aldozalarda gidroksil toparlarynyň biriniň reaksiýa bolan ukybynyň ýokarlanýandygynyň, izomerleriň sanynyň Fişeriň formulasyndan gelip çykýan sanyndan iki esse köpdüginini, mutarotasiýanyň – ýaňy taýýarlanan erginleriniň aýlanma burçunyň üýtgemesiniň bolup geçýändiginiň we ş.m. bardygyna göz ýetirdiler.

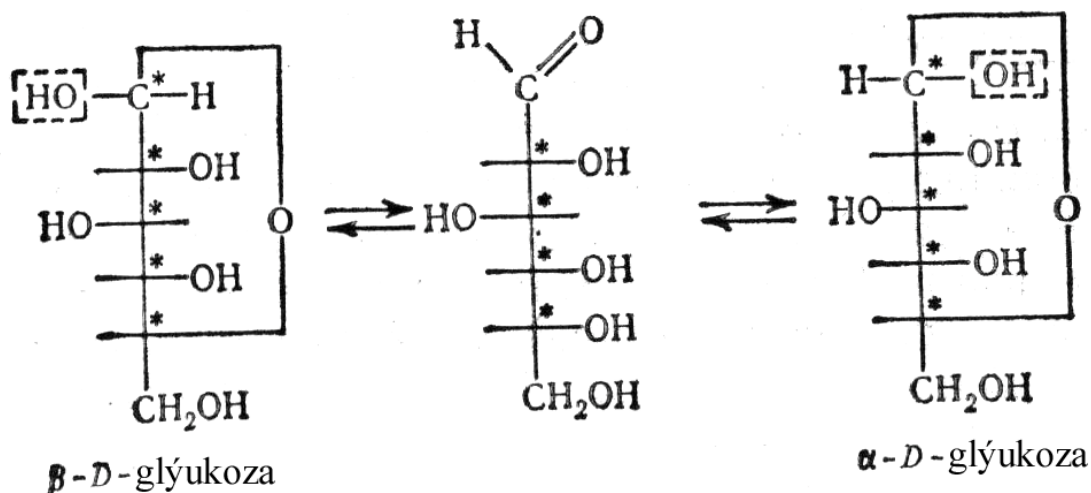
Bu çaprazlyklary düşündürmek üçin barypha XIX asyryň aýagynda iru-giç dogry bolup çykan çaklama edildi, ýagny monosaharidleriň iki hili – diňe bir aldegidspirtleriň we ketospirtleriň gurluşyny däl, eýsem erkin aldegid (ýa-da keton) toparyny saklamaýan, emma, ony zynjyr üzülen-de aňsatlyk bilen emele getirip biljek içki halkaly poluasetallaryň bolup biljekdigi çaklanyldy. Soňky geçirilen barlaglaryň netijesinde monosaharidleriň (monozlaryň) kristalliki halatda halkaly gurluşa, erginlerde bolsa hem halkaly, hem-de dinamiki deňagramlylykda (*halkaly-zynjyrly tautomeriýa*) açyk okso-formada bolýandygy subut edildi. Şonuň üçin

şertine baglylykda olar hem oksialdegidler we oksiketonlar ýaly, hem-de poluasetallar ýaly täsirleşýärler. Deňagramly reaksiýalaryň deňagramlylygy reaksiýa gatnaşýan forma tarap süýşýär, netijede tutuş monoza reaksiýa bir formada gatnaşýar.

Halkaly formalaryň emele gelmegi aldegid toparynyň başinji uglerod atomyndaky (C_5), ýa-da, seýregräk, dördünji uglerod atomyndaky (C_4) gidroksil OH topary bilen täsirleşmesi netijesinde bolup geçýär. Bu atomlar uglerod zynjyrynyň konfigurasiýasy sebäpli giňişlikde burç dartgynlylygyny ýüze çykarman biri-biri bilen ýakynlaşyp bilýärler. Şeýle öwrülişikler diňe bir monosaharidler üçin häsiýetli däldir. Mysal üçin, δ -oksiwalerian aldegidiniň diňe halkaly poluasetal görnüşinde bolup bilýär:



Monosaharid zynjyrlaryndan halkalaryň emele gelmesi (C_5)-däki gidroksiliň wodorodynyň π -baglanyşygyň üzülmeginiň hasabyna aldegid toparyndaky kisloroda birleşip, *poluasetal* ýa-da *glikozid* gidroksili diýilýänini (formulalarda çarçuwajyga salnan) emele getirmesi netijesinde bolup geçýär:



Wodorod atomy bölünip aýrylandan soň C_5 -däki gidroksil toparynyň kislorody C_1 -däki aldegid toparynyň uglerody bilen birleşýär. Netijede C_1 u C_5 uglerod atomlaryny birleşdirýän we altyagzaly halkany ýapýan kislorod köprüjigi emele gelýär.

Emele gelen birleşmeler gurluşy boýunça içki halkaly poluasetallara degişlidirler. Şonuň üçin şeýle gurluşa eýe bolan monozalaryň görnüşine halkaly ýa-da poluasetal gurluş diýilýär. Halkasynda alty atom saklaýan halkaly poluasetallara δ -okisliler hem diýýärler, çünki olar δ -okisli halka saklaýarlar; eger-de halka baş atomdan durýan bolsa, olara γ -okisliler diýýärler.

Poluasetal formada erkin aldegid topary ýokdur. Birinji uglerod atomy [aldegid toparyndaky) asimmetriki atoma öwrüldi.

Molekulada täze (başinji) asimmetriki merkez peýda boldy. Netijede, halka ýapylanda bir sany açyk aldegid (okso-) formadan biri-birinden poluasetal gidroksidleriniň giňişlikde ýerleşişleri bilen tapawutlanýan iki sany halkaly poluasetal forma emele gelýär.

Poluasetal gidroksili monozanyň konfigurasiýasyny (D- ýa-da L-hatara degişlidigini) kesgitleýän gidroksil bilen bir tarapda ýerleşen halkaly görnüşe α -forma diýilýär. Başgaça aýdylanda, α -formanyň poluasetal gidroksili, erkin ýagdaýdalygyna ýa-da halkanyň düzümindedigine garamazdan, iň soňky (aldegid toparyndan hasaplanyňda) asimmetriki uglerod atomyna göre şertleýin *sis*-ýagdaýda bolýar.

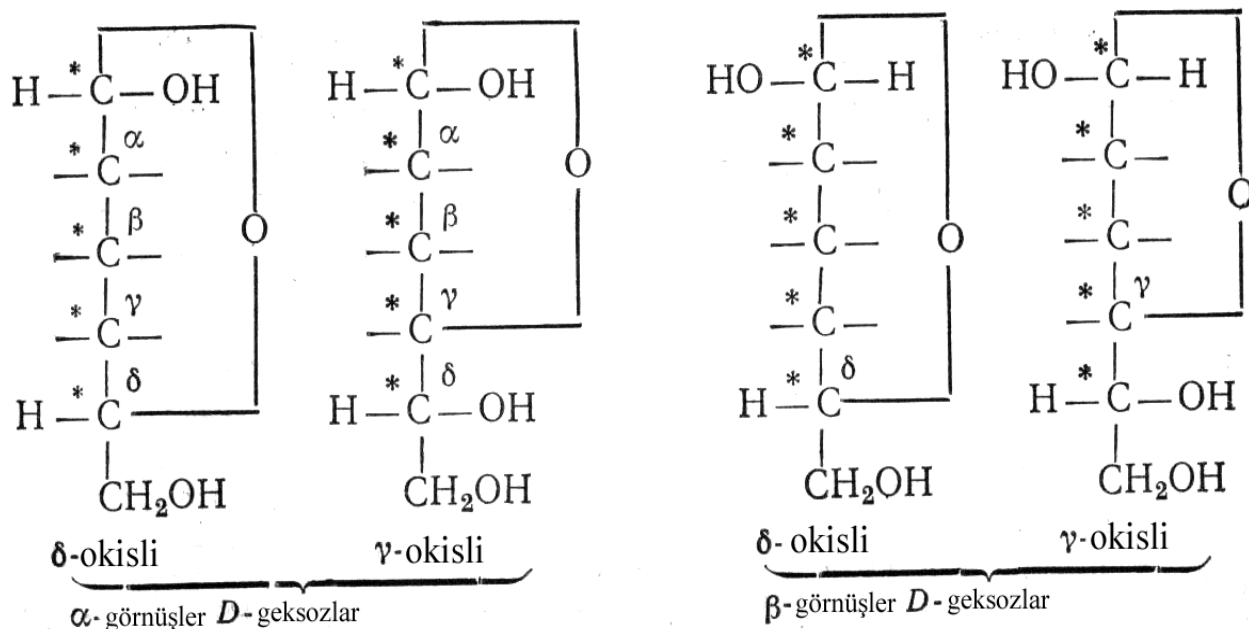
Poluasetal gidroksili monozanyň konfigurasiýasyny (D- ýa-da L-hatara degişlidigini) kesgitleýän gidroksil bilen şertleýin *trans*-ýagdaýda ýerleşen halkaly görnüşe β -forma diýilýär.

α - we β - formalar antipod däl, olar *diastereomerlerdir*. Birinji uglerod atomynyň konfigurasiýasy bilen tapawutlanýan diastereomer

aldozalary *anomerler* (diastereomerleriň aýratyn bir ýagdaýy) diýip atlandyryýarlar.

Anomerleriň fiziki we himiki häsiýetleri dürli-dürlidir. Mysal üçin, α -D-glýukozanyň suwda ereýjiligi β -D-glýukozanyňkydan pesdir, α -D-glýukozanyň eremek temperaturasy $146\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +113^{\circ}$. β -D-glýukoza suwda gowy ereýär, ony arassa görnüşde piridinde täzedan kristallaşdyryp alýarlar, ol $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ ereýär.

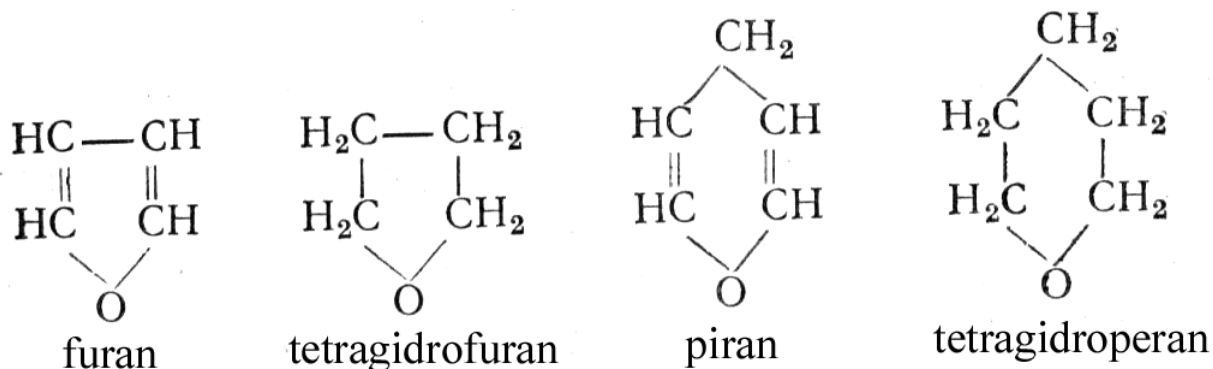
Monozanyň aldegid topary C_4 atomyndaky gidroksil bilen hem täsirleşip bilýär. Bu ýagdaýda-da iki sany anomer poluasetal forma emele gelýär. Ýöne, olar altyagzaly halkalara däl-de başagzaly (γ -okisli) halkalara eýe bolýarlar, çünki kislorod köprüjigi C_4 we C_1 uglerod atomlaryny biri-biri bilen birleşdirýär:



Halka görnüşli monozalarda asimmetriki uglerod atomlarynyň sany açyk görnüşli monozalaryňkydan bir sanysy köpdür, şonuň üçin olaryň optiki izomerleriniň sany iki esse köpdür (α - we β -formalaryň hasabyna); bu ýagdaý izomerleriň real sany bilen Fişeriň formulasy boýunça önünden hasaplanyp çykarylan sanynyň gabat gelmeýändigini düşündirýär.

Monozalaryň poluasetal formalarynyň formulalaryny ýazmak we olary atlandyrmagy aňsatlaşdyrmak üçin **Heuors** Uolter Normen olary gidrirlenen geterosikller

bolan piranyň we furanyň önümleri ýaly edip öwrenmegi teklipl etdi:

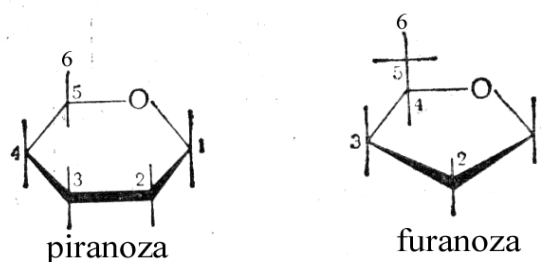


Düzüminde furanyňky ýaly başagzaly (γ -okisli) halka saklaýan monosaharidleri furanozalar diýip atlandyrýarlar. Altyagzaly (δ -okisli) halka saklaýanlary piranyň önümleri hasap edip, *piranozalar* diýip atlandyrýarlar.

Halkanyň tipiniň adynyň önünde gandyň adynyň baş bogunyňy ýazýarlar, mysal üçin, α -D(+)-glýukopiranoza, β -D(-)-ribofuranoza we ş.m.

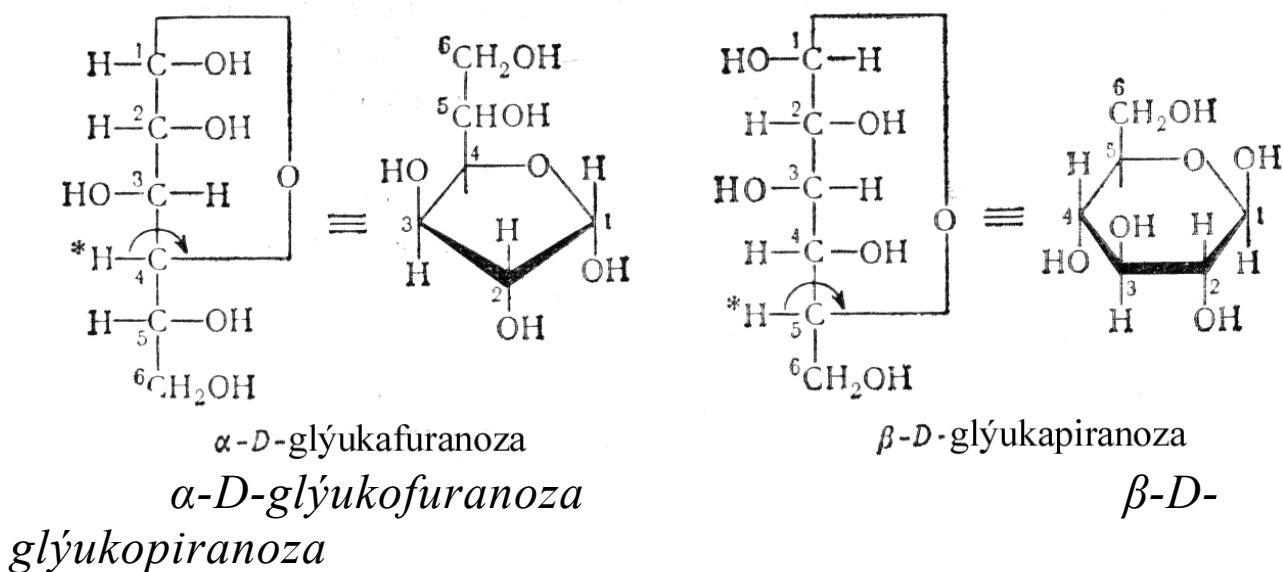
Piranozalaryň we piranozalaryň gurluşyny “perspektiw” formulalar (Heuorsyň formulalary) arkaly görkezmek amatlydyr.

Kislorodyň atomyny hemişe formulanyň ýokarky sag çüňkünde ýerleşdirýärler. Halkanyň tekizligini has aýdyň görkezmek üçin onuň okyja bakdyrylan bölegini ýogyn çyzyklar bilen suratlandyrýarlar. Halka girýän uglerod atomlary, adatça, ýazylman, olar diňe nomerlenýärler. Olaryň üstünden dik çyzyjyklar geçirilip, uçlarynda giňişlikde ýerleşişlerine laýyklykda wodorod atomlaryny we gidroksil toparlaryny ýazýarlar:



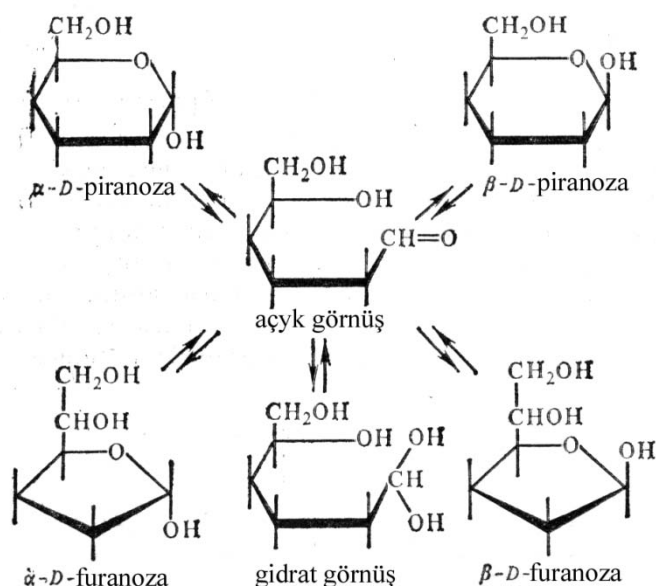
Munda zynjyrjygyň çep tarapyndaky atomlary we toparlary, wodorod atomyndan başgasyny, halkanyň tekizliginiň üstünde, ýagny onuň ýokarysynda, furanozalaryň

C₄-de we piranozalaryň C₅-de, zynjyryň sag tarapynda ýerleşen gidroksil toparlaryny we wodorod atomlaryny bolsa halkanyň tekizliginiň aşagynda, ýagny aşakda ýerleşdirýärler:



Kristalliki halatda monosaharidler içki halkaly poluasetallaryň (piranozalaryň we furanozalaryň) gurluşyna eýedirler. Erginde eredijiniň täsirinde olaryň bir bölegi öz gurluşyny üýtgedýär we halkaly formadan açyk forma geçýär.

Bu proses zynjyr ýapylymasynyň tersine bolup geçýän prosesdir: kislorod köprüjigi dargaýar, poluasetal gidroksiliniň wodorody köprüjigiň kislorodyna birleşip, C₅-de gidroksil toparyny emele getirýär. Glikozid gidroksiliniň kislorody wodorod atomy bölünip aýrylandan soň goşalaýyn (ikili) baglanyşyk bilen birleşip, aldegid toparyny emele getirýär. Şeýdip, açyk aldegid topary emele gelýär:

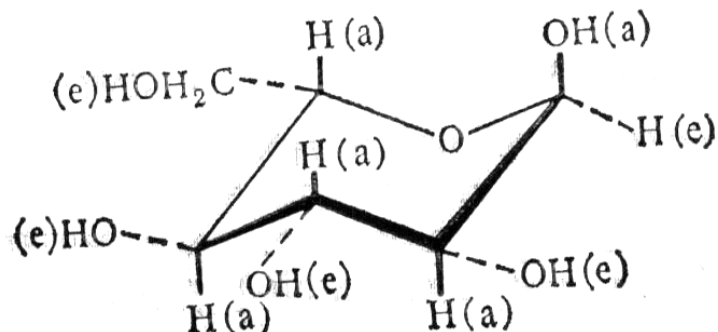


Molekulalaryň bir bölegi ýene-de poluasetal forma geçýär, netijede diňe bir başdaky α -forma emele gelmän, eýsem onuň anomeri bolan β -forma hem emele gelýär. Munda alty agzaly halkaly poluasetallar bilen bir hatarda baş agzaly halkaly poluasetallar hem emele gelýärler (α - we β -forma). Ýañadan emele gelen okisli formalar hem azda-kände açylyp, açyk aldegid formasyny emele getirýärler.

Erginde bir formanyň beýleki forma geçmesi (tautomeriýa) üznüksiz bolup geçýär. Belli bir wagtdan soň bu prosesleriň tizligi durnuklaşýar we erginde dinamiki (hereketli) deňagramlylyk emele gelýär, munda ähli formalaryň sany üýtgemeyär. Deňagramlylyk ýagdaýynda aldozalaryň molekulalarynyň aglaba bölegi α - we β -altyagzaly halkaly (piranoza) formada bolýar we diňe 0,02-0,4% – açyk aldegid formada (diňe ribozanyň açyk formasynyň möçberi 8,5% ýetýär). Şol sebäpden aldozalaryň suwly erginleri aldegid toparyna mahsus bolan reaksiýalaryň käbirini bermeýärler (ýa-da olar örän haýallyk bilen geçýärler). Ketozalarda, mysal üçin, fruktozada ketoformanyň möçberi suwly erginlerde ep-esli köpdür (ol birnäçe prosente ýetýär).

Heuorsyň formulalary halkanyň tekiz gurluşyny göz önünde tutulyp çykarylandyr. Bu takmynan diňe furanozalar üçin dogrudyr. Monosaharidleriň rentgenostruktura barlaglarynyň görkezişine görä, piranozalar kürsi (“kreslo”) şekilli konformasiýada [siklogeksana mahsus bolan “kürsi”

konformasiýasyna meňzeş] bolýarlar, üstesine-de, gabarasy uly bolan toparlaryň mümkin bolan maksimal sany (dört) ekwator boýunça ýerleşendir. Şu maglumatlara laýyklykda α -D-glýukopiranoza şeýle görnüşe eýedir



4. Mutarotasiýa

Arassa α -D-glýukozany ($[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$) suwda eredilenden biraz wagt geçenden soň erginde açyk aldegid formanyň molekulalary peýda bolup başlaýarlar, ondan bolsa – täzedan α - we β -D-glýukozanyň (β -glýukozanyň ($[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$) halkaly formasynyň ikisi peýda bolýar. Bu reaksiýalaryň dowamynda tä deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýança α -formanyň molekulalarynyň mukdary ýuwaşlyk bilen azalýar, β -formanyň mukdary bolsa deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýança köpeliýär. Bu prosessiň daşky ýüze çykması hökmünde α -glýukozanyň täze taýýarlanan ergininiň aýlanma burçunyň durdygyça $+113^\circ$ -dan $+52^\circ$ -a çenli azalmagyny alyp bolar. Elbetde, deňagramlylykda glýukozanyň hemme tautomeriýa formalary bolup biler, ýöne, ýokarda aýdylyşy ýaly, olaryň arasynda α - we β -glýukopiranozalar artykmaçlyk eder.

Arassa β -D-glýukozanyň ($[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$) kristallary suw bilen garylanda şonuň ýaly bolýar. Onuň molekulalarynyň bir bölegi açyk aldegid formanyň üsti bilen α -forma ($[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$) geçýär. Munda täze taýýarlanan ergininiň aýlanma burçy durnukly deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýança, ýagny

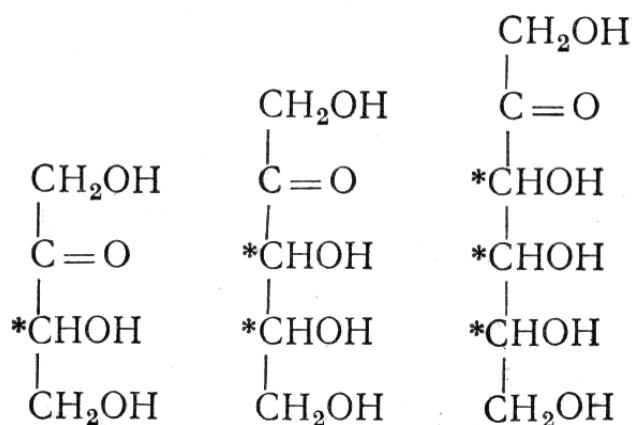
erginde tautomeriýa formalaryň üçüsiniň hem deň mukdarynyň deňagramly garyndysy emele gelýänçä, $+19^0$ -dan $+52^0$ -a çenli köpeliýär.

Gantlaryň ýaňy taýýarlanan erginleriniň aýlanma burçunyň üýtgemegine *mutarotasiýa* diýilýär. Ol gantlaryň bir tautomeriýa formasynyň tautomeriýa deňagramlylyk ýagdaýy emele gelýänçä başga tautomeriýa formasyna geçmegine aýdylýar.

1) Arassa α - we β -D-glýukozalary D-glýukozany absolýut spirtde bölekleyin kristallaşdyrmak, β -formany bolsa D-glýukozany piridinde kristallaşdyrmak arkaly alýarlar.

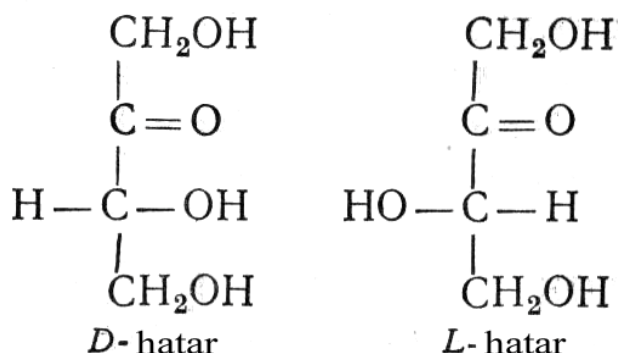
5. Ketozalar

Ketozalar uglerod atomlarynyň şol bir sanyňa eýe bolan aldozalaryň izomerleri bolup, olar hem tetrozalara, pentozalara, geksozalara we ş.m. bölünýärler. Olaryň düzümini we gurluşyny şu umumy formulalar bilen suratlandyryrlar:



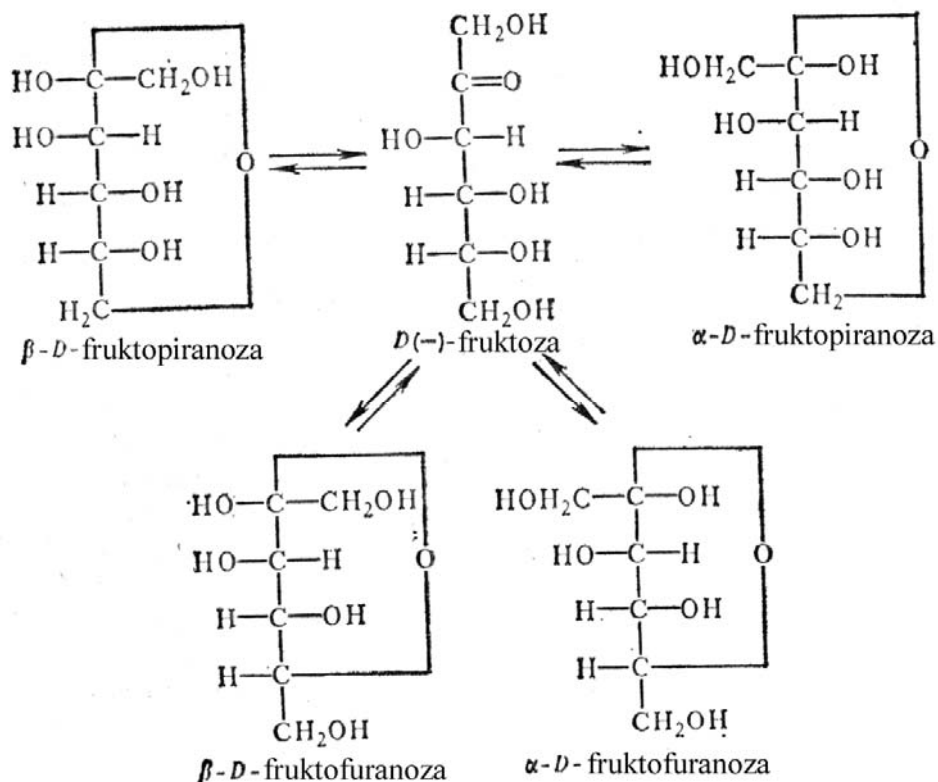
Ketozalar degişli aldozalardan bir sany asimmetriki uglerod atomyny az saklaýarlar, şonuň üçin olaryň degişlileriniň optiki izomerleriniň sany hem azdyr. Ýagny, ketotetrozalaryňky $-2^1=2$ sany, ketopentozalaryňky $-2^2=4$ sany, ketogeksozalaryňky $-2^3=8$ sany we ş.m. Ketozalaryň optiki izomerlerini hem hut aldozalaryňky ýaly iki hatara: L we D

hatara degişli edýärler. Ketozalaryň D- ýa-da L-hatara degişlidigini molekulanyň gliserin aldegidine laýyk soňky asimmetriki uglerod atomyndaky (C=0-dan başlap) gidroksil toparynyň ýerleşişine görä kesgitlenilýär:



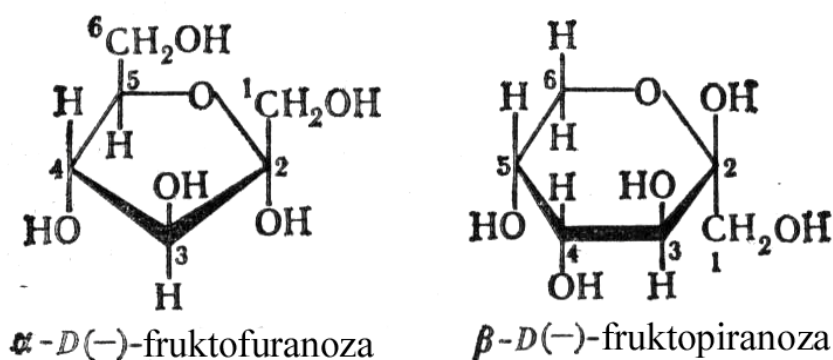
Ketozalar hem hut aldozalar ýaly iki formada: açyk keton (oksoforma) we halkaly poluasetal formada bolýarlar. Zynjyryň ýapylmasy gidroksil toparynyň karbonil toparyna ikili π -baglanyşygynyň üzülmeginiň hasabyna içkimolekulýar birleşmegi netijesinde bolup geçýär. Emma, ketozalarda karbonil toparynyň ikinji uglerod atomyňa ýapyşyp durandygy üçin, ol ýa başinji uglerod atomyndaky (C₅) gidroksil topary bilen birleşip, γ -okisli furanoz halkasyny, ýa-da bolmasa altynjy uglerod atomyndaky (C₆) gidroksil topary bilen birleşip, δ -okisli piranoz halkasyny emele getirýär. Üstesinde, poluasetal (glikozid) gidroksili ikinji uglerod atomynda emele gelýär. Halkaly α - we β -formalar açyk forma, onuň üsti bilen bolsa olar biri-birine geçip bilýärler.

Ketozalaryň in wajyp wekili bolan D-(–)-fruktozanyň mysalynda olaryň tautomeriýasyny aşakdaky shema bilen görkezip bolar:



Ketozanyň bir formadan beýleki forma geçmeginiň daşky ýüze çykmasy *mutarotasiýa* – ýaňy taýýarlanan erginleriň aýlanma burçunyň üýtgemegidir.

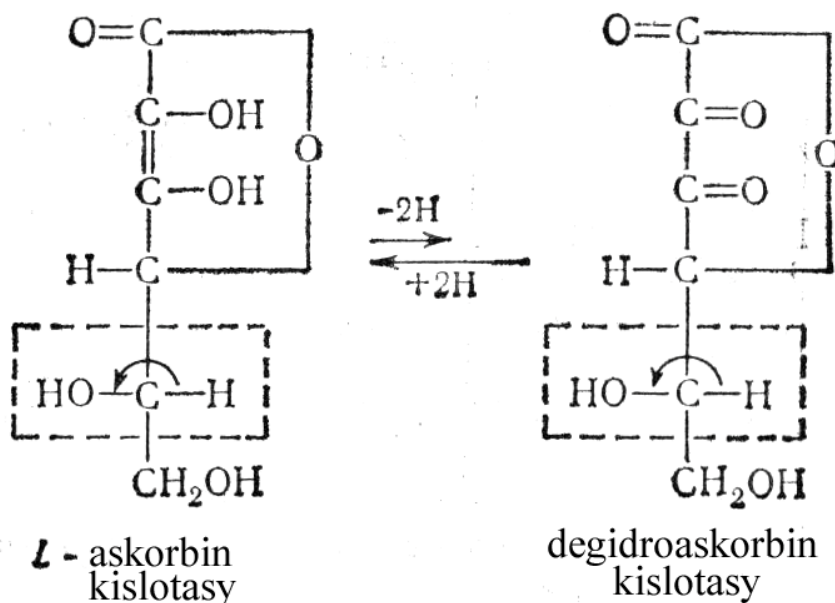
Ketozalaryň açyk formalaryny Fişeriň proyeksion formulalary arkaly görkezýärler. Halkaly formalar üçin bolsa Heuorsyň formulalaryny ulanýarlar:



Genetiki nukdaý nazardan L-hatara degişli bolan *witamin C* ýa-da *askorbin kislota*sy gurluşy boýunça monosaharidlere örän ýakyndyr.

Askorbin kislotasynyň molekulasyndaky iki sany ýenol gidroksili onuň kislota häsiýetlerini kesgitleýär. Şonuň üçin bu kislota aşgarlaryň täsirinde ýeňillik bilen duzlary emele getirýär. Askorbin kislota – güýçli gaýtaryjydyr

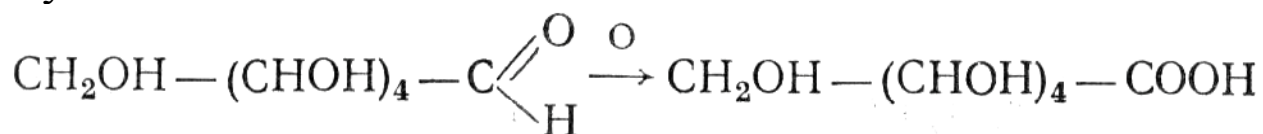
(dikeldijidir) we hatda gowşak okisleýjiler bilen-de okislenip, ol degidroaskorbin kislotasyna öwrülýär, ol bolsa gaýtarylanda ýene-de askorbin kislotasyny emele getirýär:



Askorbin kislotasy (tabaga ýa-da garamükür – singa, keseline garşy ulanylýan witamin) tebigatda giňden ýaýrandyr, itburnuň miwesiniň 100 gramynda onuň möçberi 1000 mg (1 grama) çenli barýar, limonyňkyda – 50 mg, petruşkanyňkyda – 150 mg çenli bolýar. Bir adamyň askorbin kislotasyna bolan gije-gündüzki talaby 70 mg golaý. Ýöne, gynandyrýan zat, ol hem bolsa kislorodyň barlygynda gyzdyrylanda we saklanylanda durnuksyzlygy sebäpli, bu kislota dargaýar. Häzirki wagtda witamin C-ni senagat möçberinde D-sorbitiň esasynda öndürmeklik ýola goýuldy. Askorbin kislotasyny gury süýt we konserwirlenen miweler öndürilende ajaýyp konserwant hökmünde ulanýarlar.

6. Monosaharidleriň häsiýetleri

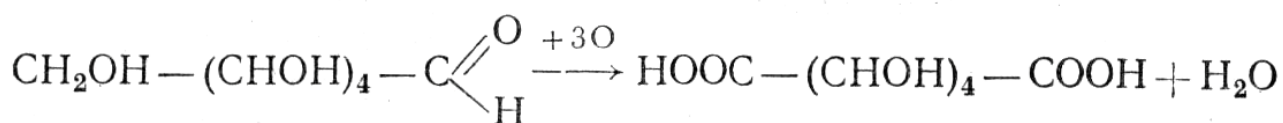
1. Okislenmesi. Aldozalary seresaplylyk bilen, mysal üçin, brom suwy bilen, okisläniňde uglerodyň şonça sanyny saklaýan we *aldon kislotalary* diýlip atlandyrylýan bir esasly polioksikislotalar emele gelýärler; glýukoza - glýukon kislotasyny, mannoza – mannon kislotasyny we ş.m. emele getirýärler:



Glýukoza

Glýukon kislotasy

Has güýçli okislenende (mysal üçin, konsentirlenen azot kislotasy HNO_3 bilen) olar iki esasly oksikislotalary (gant kislotalary) emele getirýärler; glýukozany okisläp alnan iki esasly oksikislota glýukogant kislotasy diýilýär:

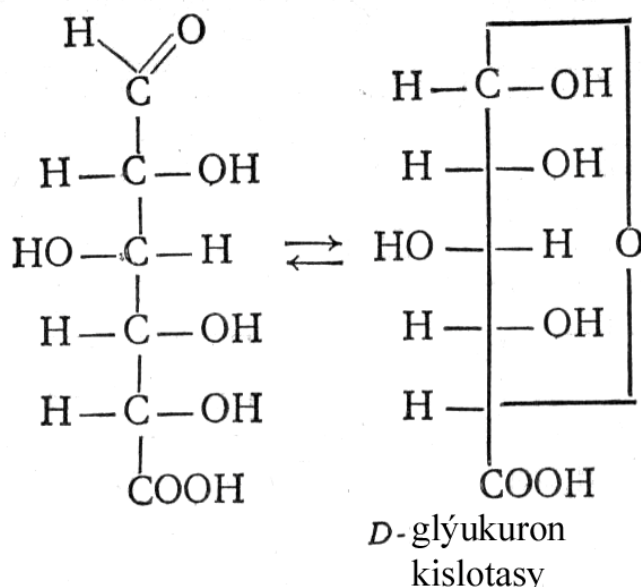


Glýukoza

Glýukogant kislotasy

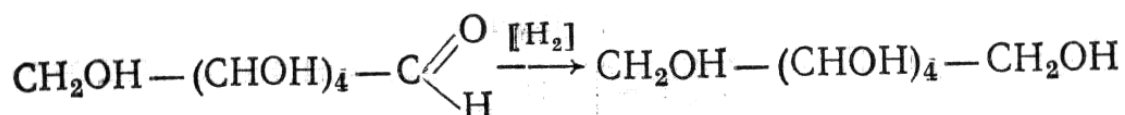
Karbonil toparynyň ýokdugy sebäpli aldon kislotalary hem, gant kislotalary hem halkaly-zynjyrlý tautomeriýa ukypsyzdyrlar.

Aldon kislotalaryny monosaharidleriň önümleri bolan tebigatda giňden ýaýran *uron kislotalary* bilen garyşdyrmaly däldir. Uron kislotalary – bular polioksialdegidokislotalardyr, mysal üçin:



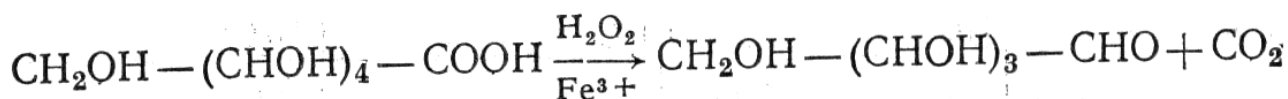
Uron kislotalary hem edil adaty monosaharidler ýaly, halkalyzynjyrlý tautomeriýa ukyplydyrlar.

2. Gaýtarylyşy (dikeldilişi). Gaýtarylanda (dikeldilende) monosaharidler köpatomly spirtleri emele getirýärler:



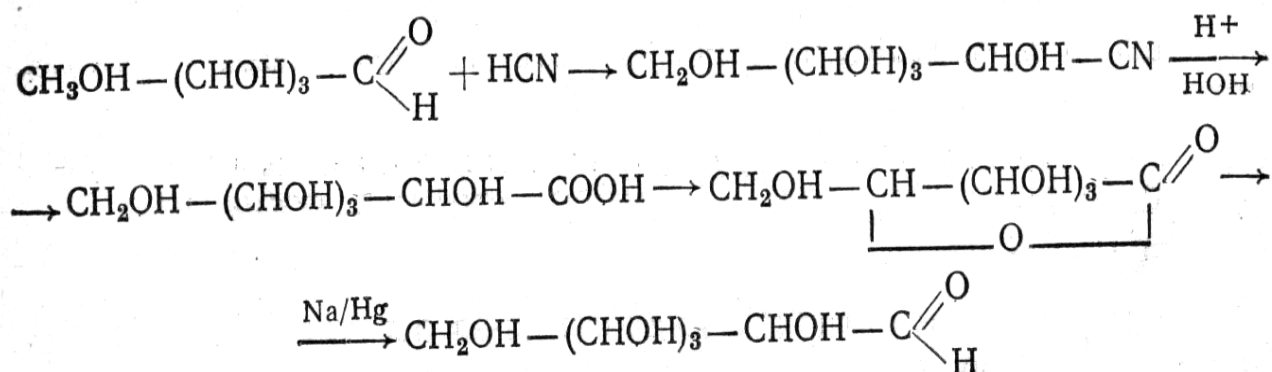
Mysal üçin, D-glýukoza gaýtarylanda (dikeldilende) alty atomly spirt - D-sorbit emele gelýär.

3. Aldožalaryň zynjyryny gysgaltmak. Aldon kislotasynyň kalsiý duzy Fe^{3+} gatnaşmagynda wodorodyň öteturşusysy H_2O_2 bilen okislendirilende gönüden-göni bir uglerod atomyna gysgalan uglerod zynjyrlý aldoza (aşaky derejeli aldoza) emele gelýär:



4. Aldožalaryň zynjyryny uzaltmak. Aldožanyň aldegid topary adaty ýol bilen sian kislotasyny HCN özüne birleşdirýär. Emele gelen siangidrin uglerodyň bir atomyny artykmaç saklaýan ýokary derejeli aldon kislotasyny emele

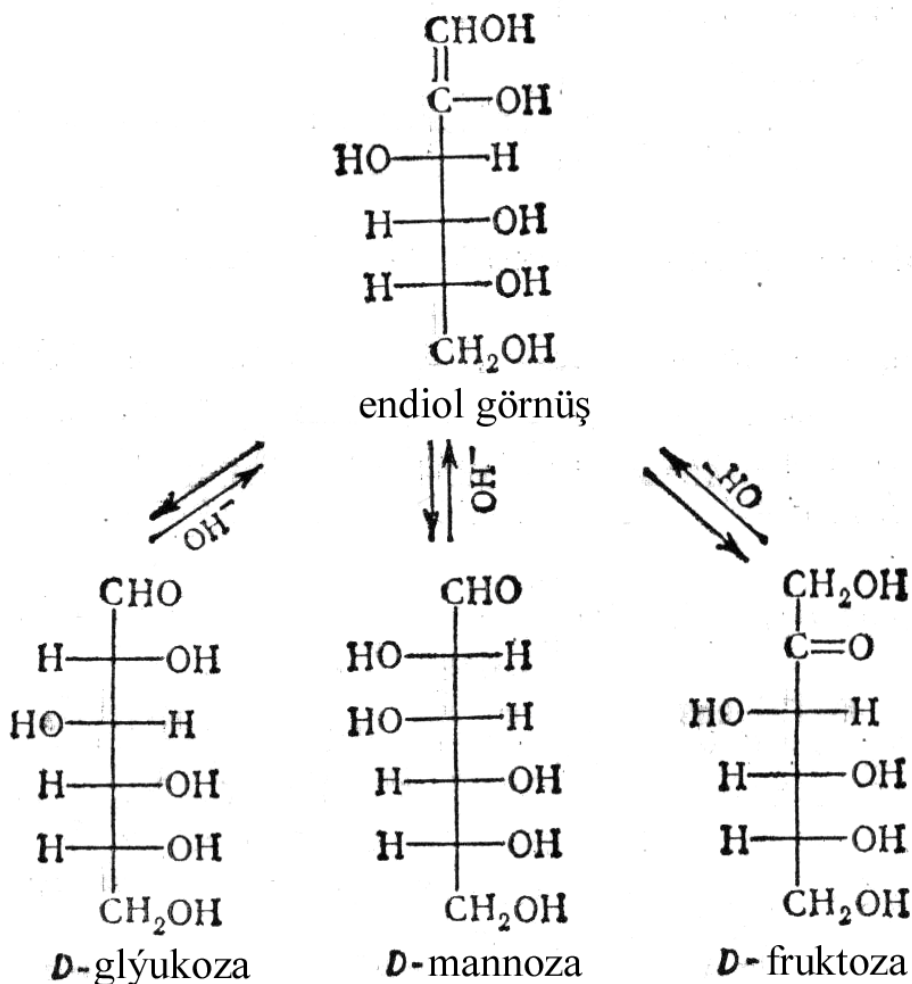
getirýär. Bu aldón kislotasyny lakton görnüşinde natriý amalgamasy (simaply natriý) bilen ýokary derejeli aldoza çenli gaýtaryp bolýar:



Zynjyry uzaltmak we gysgaltmak boýunça geçirilýän reaksiýalar monosaharidleriň stereohimiki konfigurasiýasyny kesgitlemekde we genetiki hatarlary getirip çykarmakda iňňän wajyp rol oýnaýarlar, çünki zynjyr uzaldylanda ýa-da gysgaldylanda molekulanyň esasy böleginiň stereohimiki konfigurasiýasy üýtgemeyär.

5. Monosaharidleri epimerleşdirmek. Suwuklandyrylan aşgarlaryň (ýa-da organiki esaslaryň) täsirinde gyzdýrylanda epimer aldozalar biri-birlerine we degişli ketozalara öwrülýärler. Mysal üçin, D-glýukoza natriý gidroksidiniň NaOH 2M ergini bilen gyzdýrylanda öz düzüminde ilki alnan D-glýukozadan başga ýene-de D-mannozany (D-glýukozanyň epimeri) we D-fruktozany saklaýan garyndyny emele getirýär. Bu şertlerde ketozalar hem ilki başdaky ketozanyň we epimer aldozalaryň ikisini-de saklaýan garyndyny emele getirýärler. Epimerleşme gandyň aşgaryň täsirinde bolup geçýän ýenollaşmasy bilen düşündirilýär. Ýenollaşma reaksiýasy netijesinde D-glýukozadan, D-mannozadan, D-fruktozadan şol bir endiol emele gelýär.

Endiol yzyna – karbonil forma geçende ýokarda agzalan gantlaryň üçüsiniň-de emele gelmegi ähtimaldyr:



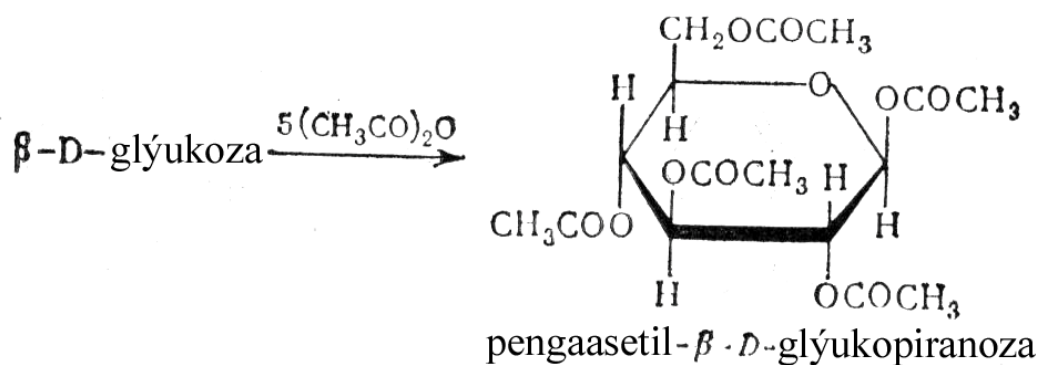
Güýçli aşgarlaryň täsirinde monosaharidler dargaýarlar, munda ergin goňur reňke öwrülýär.

6. Alkogolýatlaryň täsiri. Käbir metallaryň (aşgar, aşgar-ýer metallar, mis, bor we başg.) alkogolýatlary monosaharidlere täsir etdirilende gidroksil toparlarynyň (ilkinji nobatda, poluasetal gidroksidiniň) wodorod atomlary öz orunlaryny metal ionlary bilen çalyşýarlar. Emele gelen maddalary *saharatlar* diýip atlandyrýarlar.

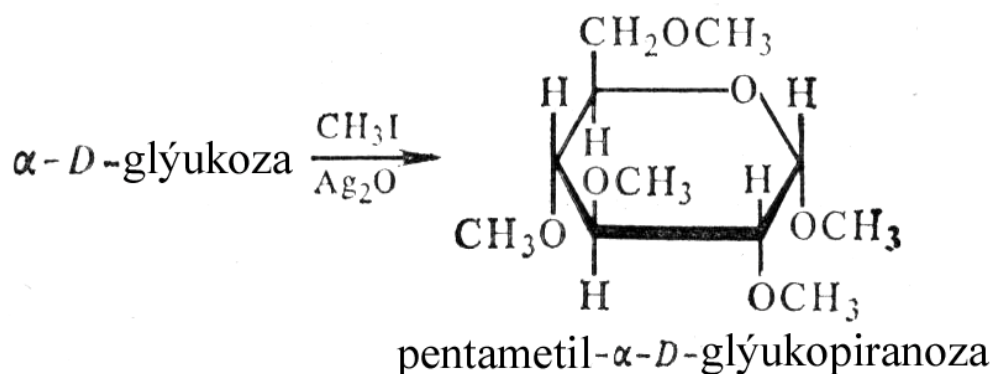
7. Asilirleýji agentleriň täsiri. Asil – karbon kislotasynyň galyndysy. Asilirleýji agent – molekulanyň düzümine karbon kislotasynyň galyndysyny girizmek üçin ulanylýan maddalar.

Monosaharidlere ýa-da saharatlara kislota anhidridleri ýa-da bolmasa başga asilirleýji agentler täsir etdirilende

monozalaryň halka görnüşleriniň çylşyrymly efirleri emele gelýärler, meselem:

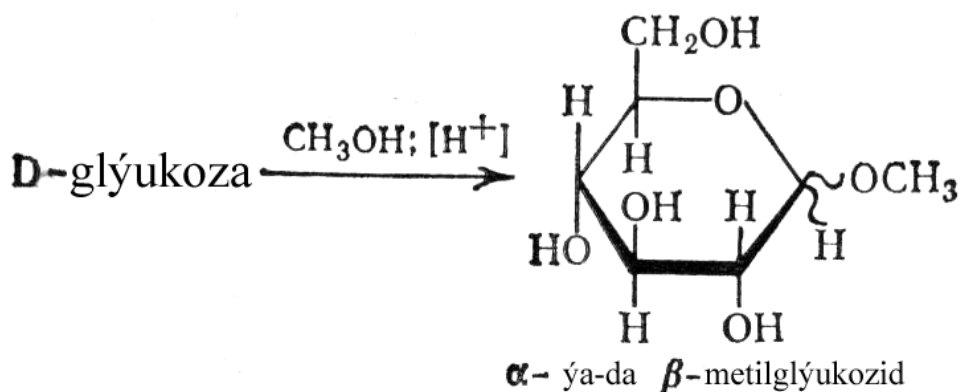


8. Monosaharidleri metilirlemek. Monozalaryň gidroksil toparlarynyň wodorod atomlaryny alkilirleýji agentleriň täsirinde uglewodorod radikallaryna, mysal üçin, metil toparlaryna çalyşyp bolýar:



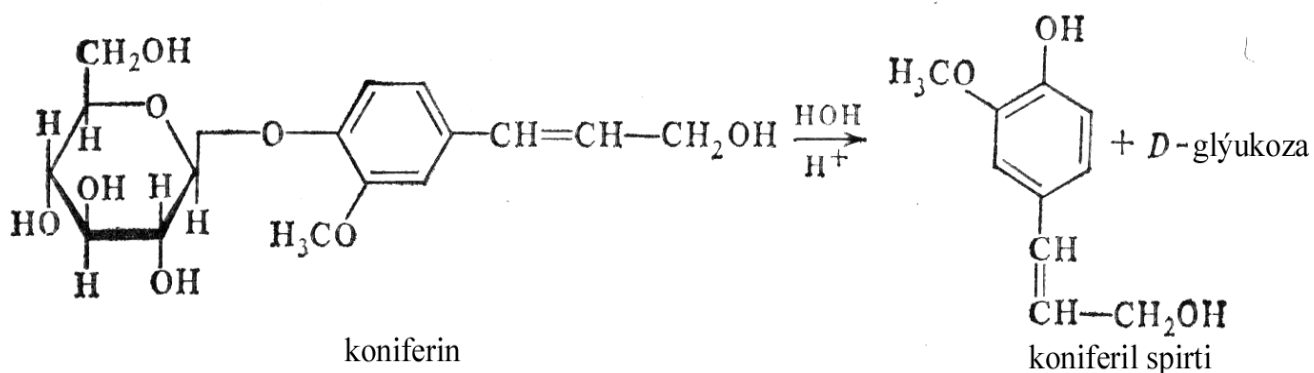
7. Glikozidler

Monosaharidleriň halkaly formalaryndaky poluasetal gidroksiliniň wodorod atomynyň orun çalyşmasy aýratyn ýeňillik bilen bolup geçýär, netijede *glikozidler* diýilýän maddalar emele gelýärler. Mysal üçin, metilglýukozidi¹ glýukozadan we metil spirtinden kislotaly gurşawda aňsatlyk bilen alýarlar:



Bu ýerde baglanyşygy tolkun görnüşli çyzyk bilen görkezmegiň sebäbi toparlaryň halka görä ýerleşişleriniň näbelli bolanlygydyr (ýa-da bu ýagdaýda α - we β -formalaryň garyndysy bardyr).

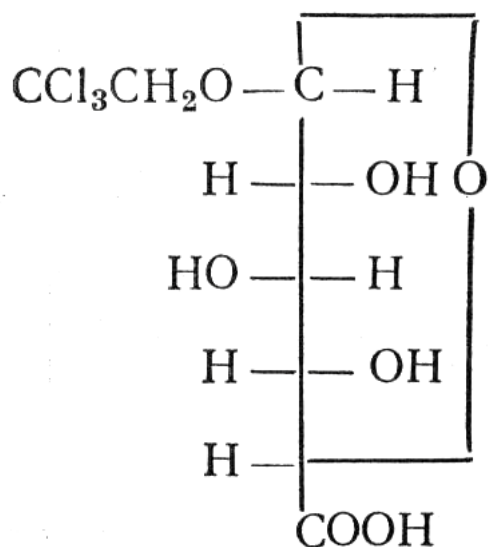
Glikozidler ösümlik dünýäsinde örän giňden ýaýran birleşmelerdir. Tebigy glikozidlerň aglaba köpüsünde gant bolegi bolup D-glýukoza çykyş edýär we olaryň ählisi diýen ýaly β -glýukozidlerdir. Gant bolmadyk bölegini aglikon diýip atlandyrýarlar, aglikonlar, adaty, çylşyrymly gurluşa eýedirler. Adaty, glikozidler özleriniň aglikonlary boýunça toparlara bölünýärler. Mysal hökmünde *koniferiniň* – pürli agaçlaryň we sparžanyň düzüminde gabat gelýän glikozidiň formulasyny görkezip bolar. Ol koniferil spirtinden we D-glýukozadan emele gelendir:



Koniferin O-glikozidler diýilýänlere degişlidir, olaryň molekulasynda aglikon bölegi monozalar bilen kislorod atomynyň üsti bilen birleşýär. Azotly glikozidler, olara N-glikozidler diýýärler, hem uly ähmiýete eýedirler, bulara janly "glikozid" we "glýukozid" düşüňjeleriň tapawudy şu bapýň 9-njy bölümünde berilýär.

organizmleriň nesil programmasynyň amala aşyrylmagyna jogapkär bolan nuklein kislotalary (DNK, RNK), ýagny nukleozidler deňişlidirler.

Glikozidlerde erkin poluasetal gidroksidi bolmandygy sebäpli, olar neýtral suwly erginlerde tautomeriýa ukypsyzdyrlar, mutarotirlemeýärler we gaýtaryjylyk (dikeldijilik) häsiýetlerini ýüze çykarmaýarlar. Olaryň poluasetal gidroksili boýunça gidrolizi ýeňil we ep-esli ýumşak şertlerde bolup geçýär we monosaharidiň hem-de aglikonyň emele gelmegine getirýär. Uron kislotalary hem glikozid tipli birleşmeleri ýeňillik bilen emele getirýärler we zyýanly maddalary glikozidlere baglaşdyrýarlar we peşew bilen organizmden çykaryp, metabolizm prosesinde örän wajyp rol oýnaýarlar:

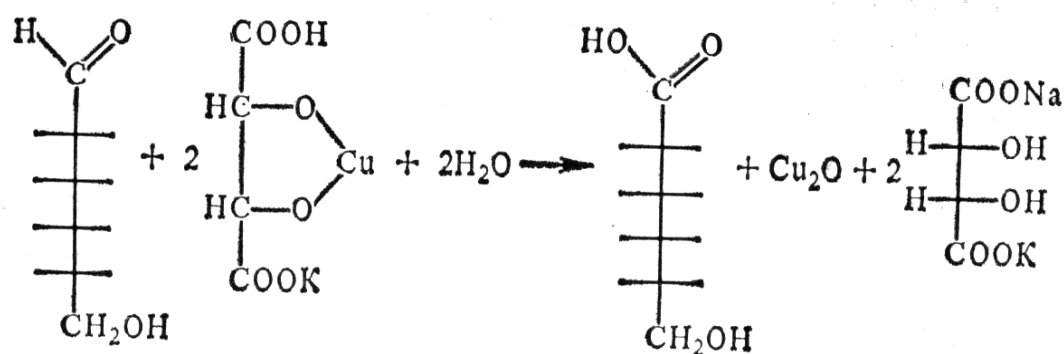


D-glýukoron kislotalaryndan we trihloretanoldan emele gelen glikozid

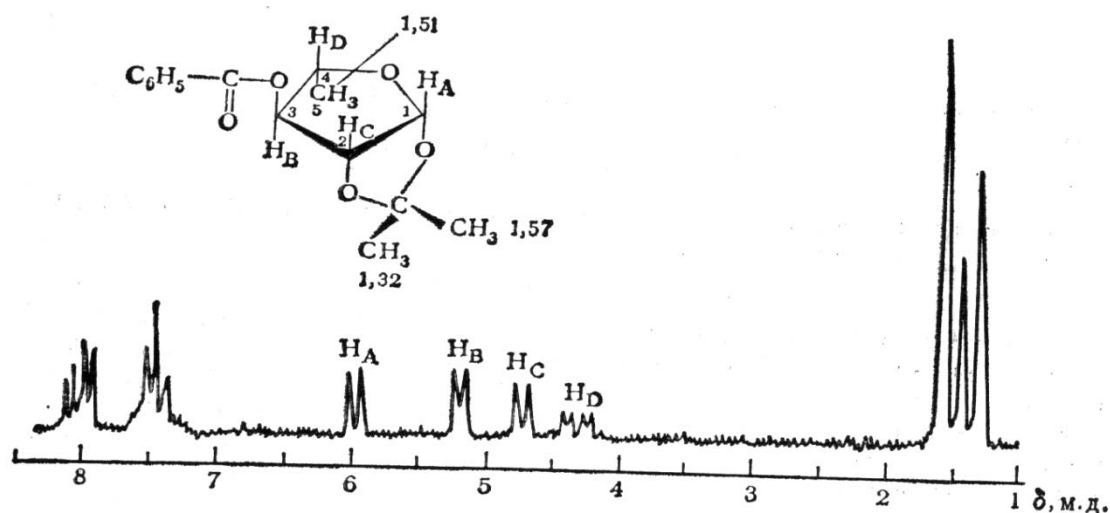
8. Monosaharidleriň hakykylygyny subut etmek usullary

Adatça, egerde häsiýetleri öwrenilýän molekulanyň düzüminde köpsanly gidroksil toparlarynyň we aldegid toparynyň bardygy ýüze çykarylan bolsa, ol birleşmäniň uglewodlar toparyna deňişlidigini uly ynam bilen aýdyp bolar. Maddanyň düzüminde aldegid toparynyň we oksitoparlaryň bardygyny adaty usullar bilen anyklap bolýar. Emma monosaharidleriň erginlerde esasan halkaly formada

bolýandyklary üçin, ýumşak şertlerde olar aldegidlere mahsus bolan birnäçe reaksiýalary bermeyärler: fuksinkükürt kislotasy bilen reňklenmeyärler we natriý gidrosulfitini NaHSO_3 örän haýal birleşdirýärler. Aldozalar hem, ketozalar hem kümüş aýnasy reaksiýasyny ýüze çykarýarlar hem-de feling suwuklygyndan mis (I) oksidini bñlup çykarýarlar. Reaksiýanyň ketozalar bilen geçýändiginiň sebäbi, bu şertlerde bolup geçýän *epimerleşme* prosesi bilen düşündirilýär. Aldozany Feling reaktivi – segnet duzunyň $\text{NaOCOCH(OH)CH(OH)COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aşgarly ergini we mis (II) sulfaty, bilen işlenende – ol degişli aldion kislotasyna çenli okislenýär:



Infragyzyly- we ultramelewşe spektroskopiýa (ИК- и УФ-спектроскопия) usullary hem spirtler klasyna we aldegidler klasyna degişli berýän maglumatlaryny berýärler. Bu ugurda hromatografiýa, esasan-da, kagyzdaky hromatografiýa usuly giňden ulanylýar.



Surat. 1,2-izopropilen-3-benzoil-5-dezoksi- β -L-arabinozanyň PMR-spektri ($J_{AC}=4,2$ Gers; $J_{BC}=0,5$ Gers; $J_{BD}=1,8$ Gers).

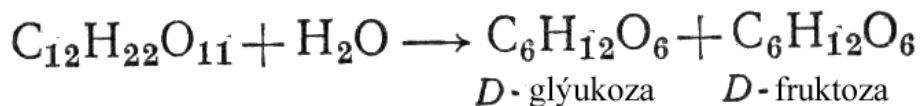
Ýokardaky suratda 1,2-izopropilen-3-benzoil-5-dezoksi- β -L-arabinozafuranozanyň PMR-spektri getirilen. Onda güýçli meýdanlarda izopropiliden goragynyň ekwiwalent bolmadyk metil toparlarynyň singletleri ýerleşendir; hut şol ýerde-de molekulanyň 5-nji ýagdaýyndaky metil CH_3 -toparlarynyň gowşak meýdanly signaly 1,57 m.p. (million paýdaky) metiliň singletiniň üstüne düşýän dubleti ýerleşen. 5-nji ýagdaýdaky CH_3 -toparyň wodorodynyň signalynyň bölünmesi netijesinde 4,33 m.p. oblastynda kwadruplet emele getirýär. Halkanyň galan protonlarynyň her haýsy suratda görkezilişi ýaly, degişli oblastlarda dublet emele getirýär. 7,5 – 8,2 m.p.-däki multipleri fenil topary şertlendirýär.

9. Çylşyrymly gantlar. Oligosaharidler. Disaharidler

Çylşyrymly gantlar diýlip molekulalaryna suwy birleşdirip, monosaharidlere ýa-da has sada polisaharidlere dargaýan gantlara aýdylýar. Olar iki topara: pes molekulalylara – *oligosaharidlere* hem-de ýokary molekulalylara – *polisaharidlere* bölünýärler. Häsiýetleri boýunça şugundyr gandyna meňzeş bolan gantlary birinji topara degişli edýärler. Olaryň aglabasy oňat kristallaşýarlar, suwda aňsat ereýärler, süýji tagama we takyk molekulýar massa eýedirler.

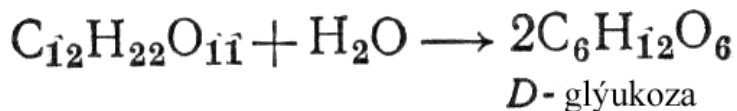
Iň ýönekeý tebigy disaharidlere şugundyr ýa-da şeker çişriginiň gandy – adaty *saharoza*; iri üwelen arpa dänesiniň (solod) gandy – *maltoza*; süýt gandy – *laktoza* we *sellobioza* degişlidir. Bu gantlaryň hemmesi şol bir brutto-formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ eýedirler.

Köplenç ýagdaýlarda disaharidleriň düzümini kislotalaryň ýa-da fermentleriň gatnaşmagynda olaryň gidrolizini geçirip anyklaýarlar. Saharoza D-glýukoza we D-fruktoza gidrolizleşýär:



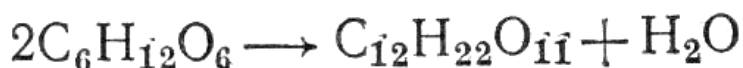
Saharoza

Maltoza we sellobioza gidroliz netijesinde D-glýukozanyň iki molekulasyňy emele getirýärler:



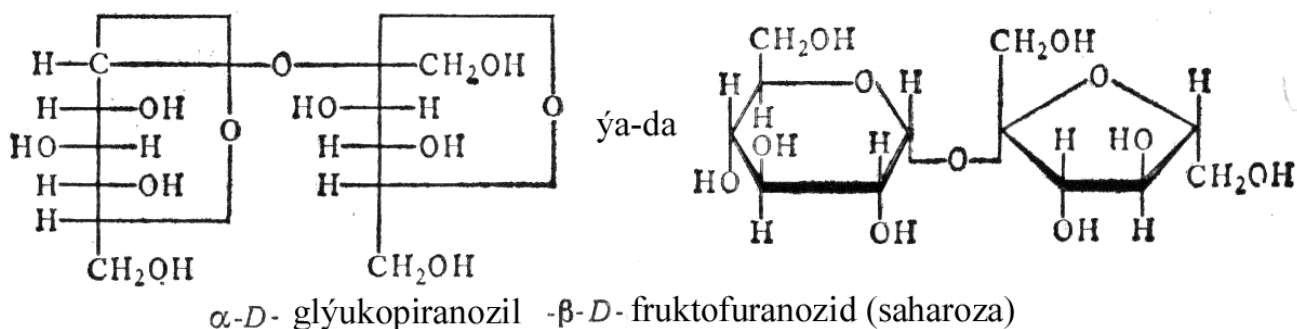
Maltoza

Disaharidler monosaharidleriň iki molekulasyndan suwuň molekulasyňy bölünip aýrylmagy netijesinde emele gelýärler:



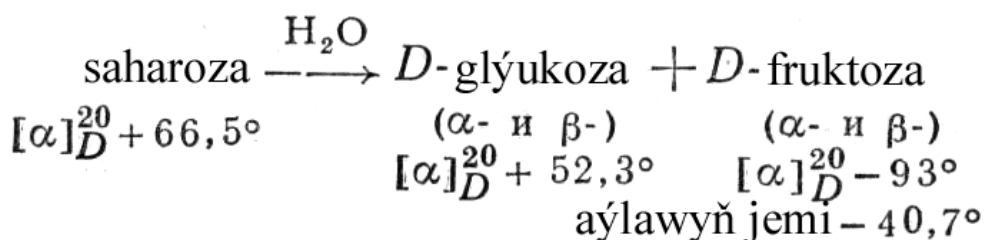
Monosaharidleriň arasyndaky himiki baglanyşygy emele getirmäge bir molekuladan hökmany ýagdaýda glikozid gidroksili, ikinjisinden bolsa – ýa glikozid gidroksili, ýa-da spirt gidroksili (glikoz gidroksili) gatnaşýar. Suwuň molekulasyňy haýsy gidroksilleriň hasabyna emele gelýändigine we monosaharid galyndylarynyň arasyndaky baglanyşygyň amala aşyrylýandygyna baglylykda emele gelen monosaharidler baglanyşygyň häsiýetlerine laýyklykda glikozid-glikozidlere we glikozid-glikozlara, häsiýetleri boýunça bolsa – degişlilikde gaýtaryjylara (dikeldijilere) we gaýtarmaýanlara (dikeltmeýänlere) bölünýärler.

Eger-de reaksiýada glikozid (poluasetal) gidroksilleriň ikisi-de gatnaşýan bolsa we monozalaryň iki galyndysy *glikozid-glikozid baglanyşygy* arkaly birleşse, g a ý t a r m a ý a n d i s a h a r i d (mysal üçin, *saharoza*) emele gelýär:

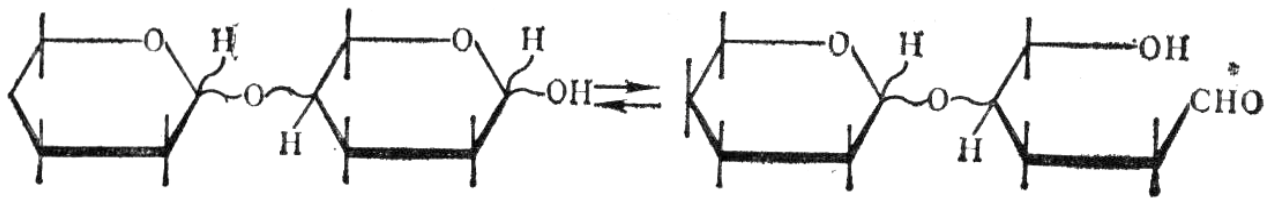


Saharozada erkin glikozid gidroksiliniň ýokdugy sebäpli, ol açyk karbonil forma geçip bilmeýär we şonuň üçin metallaryň oksidlerini $[\text{Ag}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ gaýtaryp bilmeýär. Gaýtarmaýan disaharidlerde mutarotasiýa bolup geçmeýär, şonuň üçin olar karbonil toparyna mahsus bolan reaksiýalary bermeýärler.

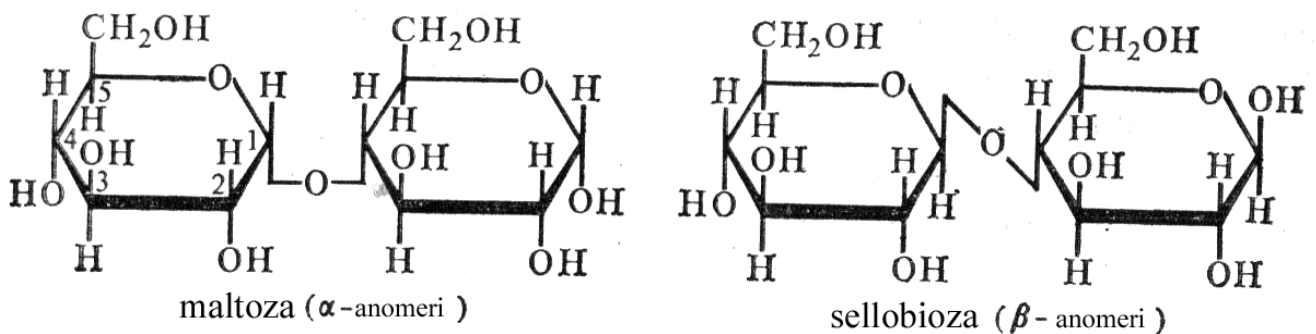
Saharozanyň gidrolizi netijesinde D-glýukozanyň we D-fruktozanyň molekulalary emele gelyärler, netijede ergin polýarlanan şöhläniň tekizliginiň aýlanma burçynyň ugruny üýtgedyär, ýagny *inwersiýa* bolup geçýär:



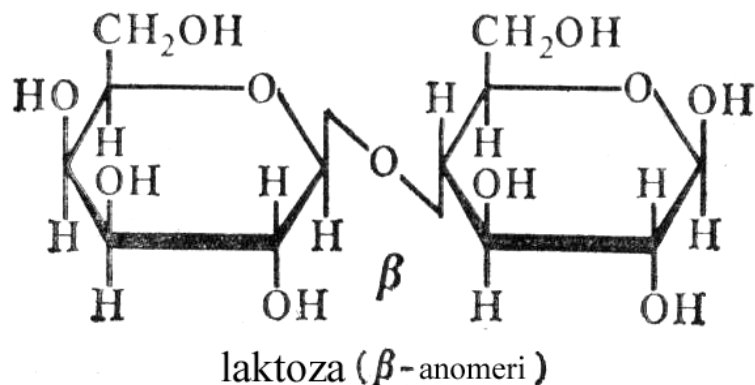
Eger-de disaharidi emele getirmekde glikozidiň we spirtiň (glikozyň) gidroksidi gatnaşýan bolsa, ýagny monozalaryň galyndylary *glikozid-glikoz* baglanyşygy arkaly birleşýän bolsalar, g a ý t a r y j y d i s a h a r i d (mysal üçin, maltoza we sellobioza) emele gelyär. Gaýtaryjy disaharidler bir sany erkin gidrozid gidroksilini saklaýarlar, şonuň hasabyna olar suwly erginlerde mis (II) - Cu^{2+} ionlaryny gaýtaryp bilýän we monosaharidleriň hemme reaksiýalaryny berýän açyk aldegid formalary emele getirip bilýärler. Şol sebäplere görä gaýtaryjy gantlarda mutarotasiýa bolup geçýär:



Maltozanyň we sellobiozanyň molekulalarynda D-glýukozanyň iki sany galyndysy biri-biri bilen birindäki glikozid gidroksiliniň ikinji glýukozanyň molekulasyň 4-nji uglerod atomyndaky gidroksiliň hasabyna baglanyşandyrlar: olaryň tapawudy diňe maltozada α -, sellobiozada bolsa β -glikozid baglanyşygynyň bardygynyndadyr:



α -glikozid baglanyşykly disaharidler monosaharidlere *maltaza* fermentiniň täsirinde, β -glikozid baglanyşykly monosaharidlere bolsa *emulsin* fermentiniň täsirinde gidrolizleşýärler. Süýdemdirijileriň süýdi öz düzüminde ýeketäk gandy – *laktozany* saklaýar. Laktozada D-galaktozanyň β -glikozid gidroksili D-glýukozanyň C⁴-glikoza gidroksili bilen efirleşeip, β -glikozid baglanyşygyny emele getirýär:



Laktozanyň fermentleriň ýa-da kislotalaryň täsirindäki gidrolizi netijesinde D-glýukoza we D-galaktoza emele gelýär.

10. Polisaharidler

Polisaharidler monosaharidleriň molekulalarynyň örän köp sanynyň (onlarçadan ýüz müňlerçä çenli) biri-biri bilen birleşip, emele getiren ägirt uly molekulalarydyr. Polisaharidlerde monosaharidleriň galyndylary biri-biri bilen kislorod–kislorod köprüjikleri arkaly uzyn şahalanmadyk ýa-da şahalanan zynjyrlara birleşendirler. Zynjyr emele gelende monosaharidiň bir molekulasyň glikozid gidroksili beýleki molekulanyň spirt gidroksili (köplenç dördünji, seýregräk – altynjy we örän seýrek – üçünji) bilen täsirleşýär.

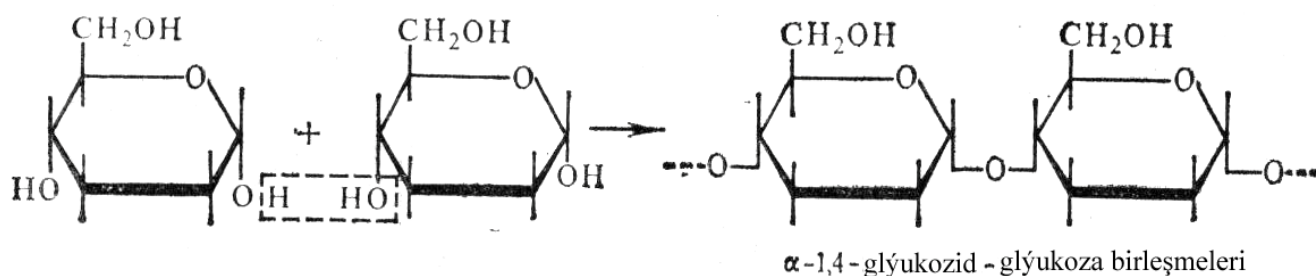
Şeýlelik bilen, polisaharidlerde monosaharidleriň galyndylary biri-biri bilen glikozid-glikoza baglanyşygy bilen baglaşan ýagdaýda bolýarlar. Şonuň üçin olary poliglikozidler ýaly hasaplaýarlar. Glikozidler (asetallar) ýaly, poliglikozidler hem fermentleriň we kislotalaryň täsirinde has ýönekeý gantlara, tä ilkibaşdaky monozalara çenli gidrolizleşip bilýärler. Polisaharidleri emele getirmekde pentozalar hem, geksozalar hem gatnaşyp bilýärler. Birinji ýagdaýda pentozanlar: arabinozadan arabanlar, ksilozadan ksilanlar we ş.m. emele gelýärler. Ikinji ýagdaýda – geksozanlar: glýukozadan krahmal, glikogen, kletçatka, fruktozadan inulin emele gelýärler.

11. Krahmal. Glikogen

Krahmal ösümlükleriň in esasy ätiýaç iýmit maddasydyr. Düzümi boýunça ol endigan däldir we birnäçe polisaharidleriň garyndysyndan ybaratdyr. Olaryň ählisi α -D-glýukozadan emele gelendir we zynjyryň gurluşy, düzümine girýän glýukoza galyndylary we fosfor kislötasy bilen tapawutlanarlar.

Krahmalyň polisaharidlerini iki fraksiya bölýärler: *amiloza*, onuň mukdary krahmalyň dürli görnüşlerinde 15%-den 25%-e çenli bolýar, we *amilopektin*, onuň paýyna krahmalyň umumy massasynyň 75%-inden 85%-ine çenlisi düşýär.

Amiloza $(C_6H_{10}O_4)_n$. Amilozanyň polisaharidleri özünde glýukozanyň galyndysynyň 200-e golaýyny we fosfor kislotasynyň 0,05%-ni saklaýan şahalanmadyk ýa-da az şahalanan zynjyrjyklardan ybarat bolan birleşmedir. Molekuladaky glýukozanyň galyndylary biri-biri bilen 4-nji ýagdaýdaky α -glýukozid we glýukoza gidroksilleriniň gatnaşmagynda kislorod köprüjikleri arkaly birleşendirler:



Amiloza kristal gurluşa eýedir. Ony tebigy ýagdaýdaky (natiwnyý) krahmaly gyzgyn suw bilen işläp (krahmalyň gyzgyn suwda ereýjiligi aram) alýarlar. Munda suwda oňat ereýän amilopektin tebigy krahmalyň däneleri öz üstünden amilozanyň molekularyny goýberýän, emma amilopektiniň molekularyny goýbermeýän belogyň gabygy bilen gurşalandygy sebäpli ergine geçip bilmeýär.

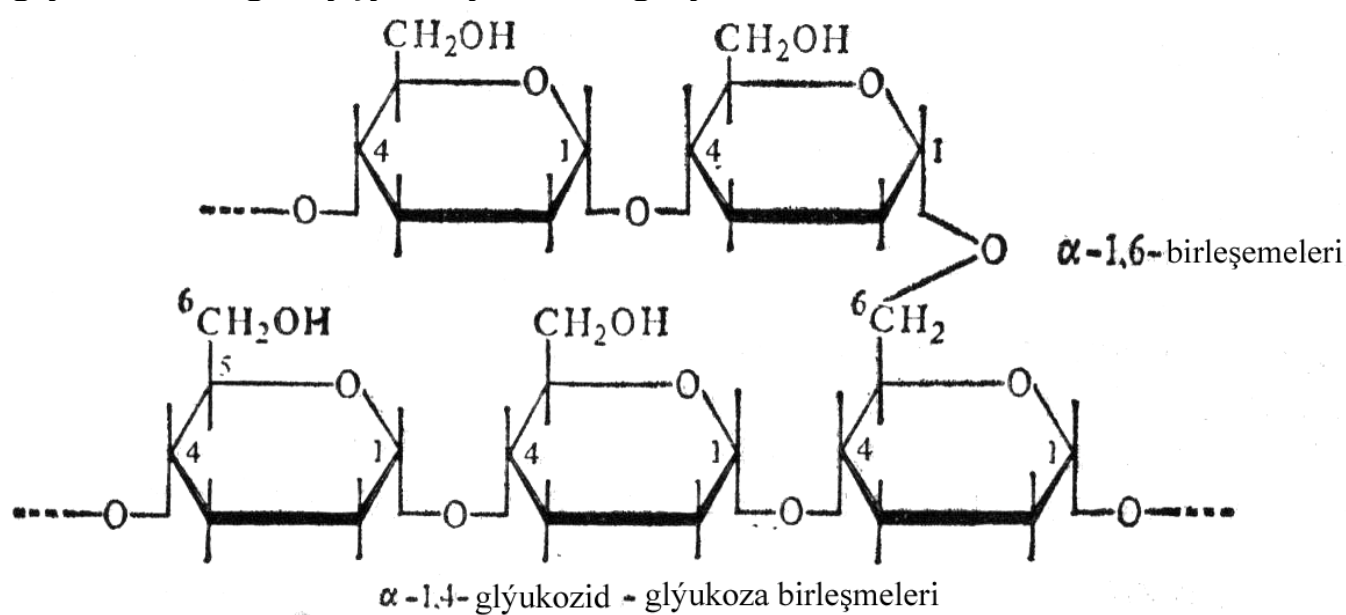
Amiloza ýodyň ergini bilen gök reňke boýalýar. Fermentler we kislotalar bilen ýeňil gidrolizleşip, maltozany we glýukozany emele getirýär.

Amilozanyň molekularyndaky poluasetal gidroksili glýukozanyň diňe soňlaýjy galyndysynda saklanyp galýandygy sebäpli, hakykatda olar metallaryň oksidlerini gaýtarmaýarlar.

Amilopektin $(C_6H_{10}O_5)_n$. Amilopektiniň molekulary amilozanyňka garanynda has çylşyrymlydyr. Olar

glýukozanyň galyndylarynyň 4000 golaýyny we fosfor kislotasynyň galyndysynyň bolsa 0,4%-ini saklaýan örän güýçli şahalanan zynjyrdan ybaratdyr. Fosfor kislotasy spirt gidroksilleri bilen çylşyrymly efir baglanyşygy bilen baglanyşandyr.

Amilopektiniň zynjyrynyň şahalanmadyk bölegindäki glýukozanyň galyndylary, amilozalar ýaly, biri-biri bilen α -glýukozid-glýukoza baglanyşyklarynyň emele getiren kislorod köprüjikleri arkaly baglaşandyrlar. Zynjyryň şahalanýan ýerlerinde, ýagny şahalanmanyň başlanýan ýeri bolan glýukozanyň galyndylarynyň ýanynda goşmaça α -glýukozid-glýukoza baglanyşyklary emele gelýärler:



Soňky ýyllarda geçirilen barlaglarda amilopektinde α -1,3-glýukozid-glýukoza baglanyşyklarynyň bardygy hem anyklanyldy.

Arassa amilopektin gyzgyn suwda amilozadan gowy ereýär. Iod ony benewşe reňk bilen reňkleýär. Metal oksidlerini gaýtarmaýar. Krahmalyň ähli polisaharidleri polýarlanan şöhläniň tekizligini saga aýlaýarlar. Kislotalar bilen gyzdyrylanda krahmalda glýukozid-glýukoza baglanyşyklary boýunça gidroliz prosesi bolup geçýär, netijede yzygiderlilikde dekstrinler, maltoza we glýukoza emele gelýär.

Glikogen. Haýwan organizmleri glýukozany ätiýaç ýagdaýda haýwan krahmaly bolan *glikogen* görnüşinde saklaýar, ol esasan bagyrda we myşsalarda toplanýar. Amilopektinden tapawutlylykda onuň molekulalary ýokary derejede şahalanandyr. Käbir ösümlüklerde (topinambur) ätiýaç iýmit maddanyň roluny inulin ($C_6H_{10}O_5$)_n ýerine ýetirýär. Ol suwda oňat ereýär, gidroliz netijesinde tutuşlygyna diýen ýaly D-fruktoza öwrülýär. Inuliniň esasy β -D-fruktofuranozadyr.

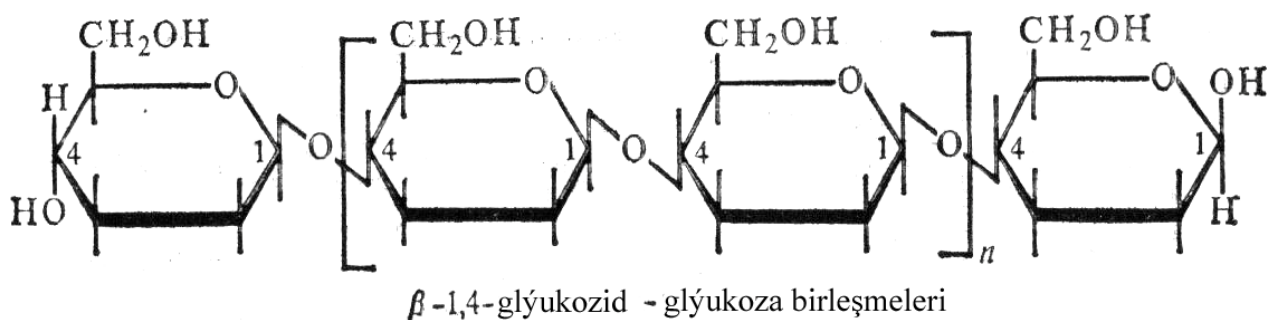
Miwe şireleriniň köpüsünde aýratyn häsiýetli doňmaga ukyply maddalar – *pektin maddalary* adyny alan tebigy birleşmeler mälimdir. Olaryň esasy bolup sellýuloza meňzeş göni polikondensirlenen zynjyr emele getirýän D-galakturon kislotasy hyzmat edýär. Käbir ganda meňzeş bolmadyk polisaharidler geksozalardan däl-de pentozalardan düzülendir. Olar *pentozanlar* ady bilen bellidirler. Pentozanlar köp bolmadyk mukdarda agaçlarda bolýar, ösümlükleriň agaja öwrülen böleklerinde: sypalda, däne gabygynda, lişáýniklerde olar has köp bolýarlar.

12. Sellýuloza (kletçatka)

Kletçatka ösümlük öýjügiň gabygynyň esasy düzümi bölegidir. Iň arassa tebigy sellýuloza – pagta süýümidir (90%-den ýokary); pürli agaçlarda sellýulozanyň mukdary 50%-e golaýdyr.

Sellýulozany arassa görnüşde ägirt uly möçberlerde kagyz öndürilende bölüp alýarlar. Ony almagyň iň giňden ýaýran usuly *sulfit usulydyr*. Sellýulozany bu usul bilen almak üçin maýdalanyp çapylan ýel agajyny ägirt uly awtoklawlarda kalsiý gidrosulfiti $Ca(HSO_3)_2$ bilen gyzdýrýarlar. Agajy baglap berkidýän lignin ereýär, sellýuloza bolsa süýümlü massa görnüşinde galýar, ony bölüp aýryp, kagyza öwürýärler. Galan ergin (sulfit şşelogy) örän köp mukdarda gantpisint maddalary saklaýar, şonuň üçin ony drožžileriň täsirinde ajadyp, etil spirtini (gidroliz spirti) alýarlar.

Sellýulozanyň molekulasy biri-biri bilen β -1,4-glýukozid-glýukoza baglanyşygy bilen baglaşan β -D-glýukozanyň birnäçe müň galyndysyndan durýar:



Sellýulozanyň zynjyrjygy öz okunyň daşynda spiral şekilinde towlanan we şeýle ýagdaýda glýukoza galyndysynyň gidroksilleriniň wodorod baglanyşyklary arkaly saklanýan ýüplük şekilli molekuladyr.

Aýry-aýry sapaklar molekulalar arasyndaky wodorod baglanyşygy arkaly birleşip, süýüm häsiýetli dessejikleri emele getirýärler. Bu ýagdaý sellýulozany aýratyn mehaniki häsiýetler – ýokary berklik bilen üpjün edýär.

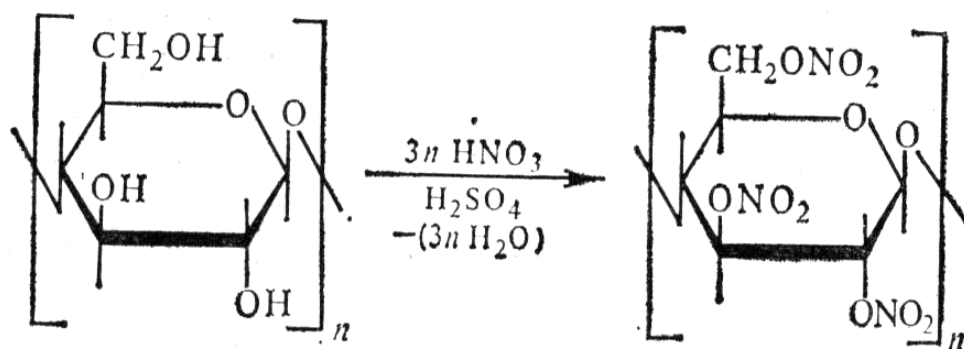
Sellýuloza organiki eredijilerde, aşgarlaryň suwly erginlerinde we mineral kislotalaryň suwuklandyrylan erginlerinde eremeýär. Ol diňe konsentirlenen duz HCl we fosfor H_3PO_4 kislotalarynda hem-de 72%-li kükürt kislotasynyda H_2SO_4 , Şweýseriň reaktiwinde (iki walentli misiň Cu^{2+} ammoniý gidroksidindäki NH_4OH ergini) we käbir dördülenji organiki esaslaryň erginlerinde ereýär.

Sellýuloza kislotalar bilen ýeňil gidrolizleşýär. Gidroliziň netijesinde sellodekstrinler, sellobioza we glýukoza emele gelýärler.

Sellýulozanyň çylşyrymly we sada efirleri. Sellýulozanyň molekulasynda gidroksil toparlary bardyr, has takygy onuň her bir $C_6H_{10}O_5$ zwenosynda üç sany gidroksili bardyr. Sellýulozanyň iň sadaja fragmenti $C_6H_7O_2(OH)_3$ formula eýedir. Şonuň üçin sellýulozanyň bir zwenosyna $C_6H_{10}O_5$ üç sany kislota galyndysy düşer ýaly edip onuň çylşyrymly efirlerini sintezläp bolýar. Çylşyrymly efirlerinden iň ähmiýetlileri azot, uksus we ksantogen kislotalar bilen emele getiren efirleridir.

Sellýulozanyň azotturşy efirlerini sellýulozany azot we kükürt kislotalarynyň garyndysy bilen täsirleşdirip alýarlar. Egerde hasaby $C_6H_{10}O_5$ –iň bir toparyna ýöredilse, onda bolup

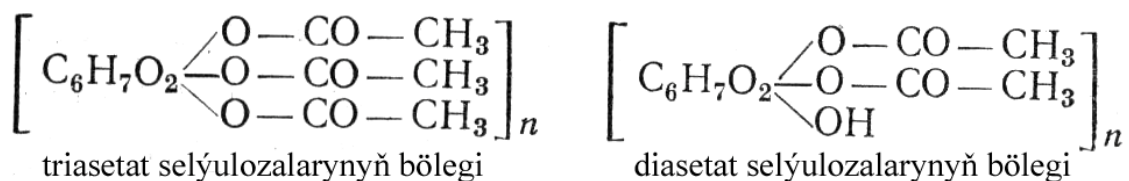
geçýän reaksiýalary şu aşakdaky deňlemeler bilen suratlandyryp bolar:



Bu reaksiýada adatça azotturşyly efirleriň garyndylary emele gelýärler. Sellýulozany nitrolama netijesinde alnan azotyň ýokary mukdaryny (13%-e çenli) saklaýan garyndyny *piroksilin* diýip atlandyrýarlar, ol örän partlaýjy garyndydyr. Piroksilini presläp ýasalan şaşkalar partlaýjy işlerde giňden ulanylýar. Partlama tizligini haýallatmak üçin piroksilini plastifikatorlar bilen garýarlar, alnan plastmassadan tüssesiz däriniň lentalaryny we turbajyklaryny ýasaýarlar.

Düzüminde azotyň 11%-ni saklaýan sellýuloza nitratyny kolloksilin diýip atlandyrýarlar. Kolloksiliniň etil spirit we dietil efiri bilen garyndysynyň ergini – *kollodiý* medisnada ulanylýar. Nitrolaklar ýörite goşundylar (suwuklandyryjylar, plastifikatorlar) goşulan kolloksiliniň organiki eredijilerdäki erginleridir. Olary ýorka zerur bolan häsiýetleri (reňklenýän üste adgeziýa, berklik, maýyşgaklyk) bermek üçin goşýarlar. Nitrolaklaryň düzümine mineral we organiki pigmentleri goşup, dürli nitroboýaglary we emallary alýarlar.

Sellýulozanyň uksus kislotasy bilen emele getiren çylşyrymly efirlerine sellýulozanyň asetatlary diýilýär:



Sellýulozanyň asetatynyň asetondaky ergininden asetat süýümini taýýarlaýarlar. Plastifisirlenen sellýuloza asetaty hem-de sellýulozanyň asetobutiraty (sellýulozanyň uksus we ýag kislotalary bilen emele getiren efirleriniň garyndylaryny) plastmassalary öndürmekde ulanýarlar.

Emeli süýüm. Sellýulozanyň himiki gaýtadan işlenilişi emeli süýümleri senagatynyň ösmegi bilen baglylykda giň gerime eýe boldy. Dürli usullary ulanyp, sellýulozadan emeli süýümleriň birnäçe görnüşleri öndürilýär.

Wiskoz süýümi. Wiskoz süýümini wiskoz usuly bilen öndürilende sellýulozany natriý gidroksidi NaOH bilen işleýärler we aşgarly sellýuloza öwürýärler. Aşgarly sellýulozany haýal aýlanan barabanlarda kükürtli uglerod CS_2 bilen garyşdyrýarlar. Netijede narynç (mämişi) reňkli massa – sellýulozanyň we ksantogen kislotasynyň $(C_6H_9O_4O-CS-SNa)_n$ çylşyrymly efiri – ksantogenat emele gelýär. Ksantogenaty aşgaryň NaOH gowşak ergininde eredip, *wiskoza* atlandyrylýan şepbeşik ergin alýarlar. Wiskoza güýçli basyşyň täsirinde filýerleriň inçejik deşiklerinden kislota erginine geçirilende natriý aşgarynyň neýtrallaşmasy we kükürtli uglerodyň CS_2 ksantogenatdan bölünip aýrylmasy bolup geçýär.

Asetat süýümi. Asetat süýümini sellýuloza asetatyndan öndürýärler. Munuň üçin ony asetonda eredýärler. Emele gelen goýy ergini filýerleriň inçejik deşiklerinden uly basyşyň täsirinde geçirýärler, ýüplük dessesine garşydaş ýyly howany goýberýärler. Ýyly howa eredijiniň buguny alyp gidýär. Bu prosese gury egirmek ýoly diýilýär.

Mis-ammiak süýümi. Sellýulozanyň Şweýseriň reaktiwinde taýýarlanylýan ergininden alýarlar. Sellýulozanyň erginini güýçli basyş astynda filýerleriň inçejik deşiklerinden geçirip, içi ýyly suwly we gowşak kislotaly wanna goýberýärler, bu wannada sellýuloza erginden ýüplük görnüşinde bölünip çykýar.

Häzirki wagtda sellýulozanyň esasynda alynýan emeli süýümler öz ähmiýetini barha ýitirýärler, olary terilen, naýlon we başg. tipli sintetiki süýümler gysyp çykarýarlar.

13. Lignin

Agaçda 25%-e golaý lignin saklanýar. Bu düzümi boýunça diýseň çylşyrymly polimer bolup, onuň molekulýar massasy 10 000-e golaýdyr. Lignin diňe üç elementden, ýagny C, H we O ybaratdyr, ol köp sanly metoksil $-OCH_3$ we erkin gidroksil toparlaryny saklaýar. Ligniniň gurluşy häzire çenli näbellidir. Ony gidrolizläp ýa-da ýumşak şertlerde okisläp polioksobenzaldegidleri we polioksibenzoý kislotalaryny bölüp alypdyrlar. Iň ähtimal gipotezalaryň birine görä, lignin pürli agaçlaryň şiresinde koniferin glikozidi görnüşinde bolýan koniferil spirtiniň (şu bapyň 7-nji “Glikozidler” bölümüne seret) polimerleşmegi, okislenmegi we kondensasiýasy netijesinde emele gelýär.

Lignin – örän durnukly polimerdir, ol toprakdaky mikroorganizmleriň täsirinde haýal dargaýar. Alymlaryň pikrine görä, ol janly organizmleriň düzümine girýän maddalar – beloklar, uglewodlar, lipidler, eýleýji maddalar bilen bir hatarda topragyň gumus emele getiriji iň wajyp komponentleriniň biri hasaplanylýar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Organiki maddanyň molekulasynyň düzümine kislorod atomynyň girmegi bilen onuň häsiýetlerinde nähili üýtgeşmeler bolup geçýär?
2. Spirtler diýip nähili maddalara aýdylýar?
3. Spirtler haýsy toparlara bölünýärler?
4. Spirtleri almakda haýsy maddalar çig mal bolup hyzmat edýärler? Spirtleri sintezlemek üçin geçirilýän reaksiýalaryň deňlemelerini ýazyň.
5. Spirtleriň himiki häsiýetlerini haýsy reaksiýalar kesgitleýärler? Reaksiýalaryň deňlemelerini ýazyň.

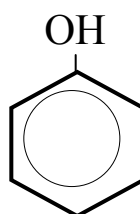
6. In gińden ulanylýan spirtler haýsylar?
7. Uglewodlar nähili toparlara bölünýärler?
8. Mutarotasiýa diýip nämä aýdylýar?
9. Glikozidler diýip nähili maddalara aýdylýar?
10. Çylşyrymly gantlar haýsy toparlara bölünýärler?

TEMA 11

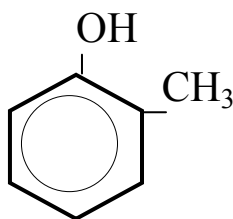
FENOLLAR, MERKAPTANLAR WE SADA EFIRLER

1. Fenollar: gurluşy, izomeriýasy, nomenklaturasy, alynş usullary we himiki häsiýetleri

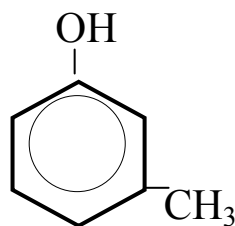
Fenollarda OH-topary gönüden-göni aromatiki halkada ýerleşen bolýar.



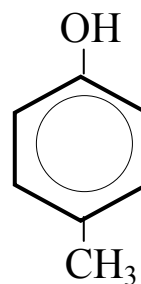
C_6H_5-OH formula eýe bolan madda fenol (gidroksibenzol ýa-da oksibenzol) diýip atlandyrylar. Fenol we onuň metil gomologlaryny (o-, m- we p-krezollar) daşkömür smolalaryndan bölüp alýarlar:



orto-krezol

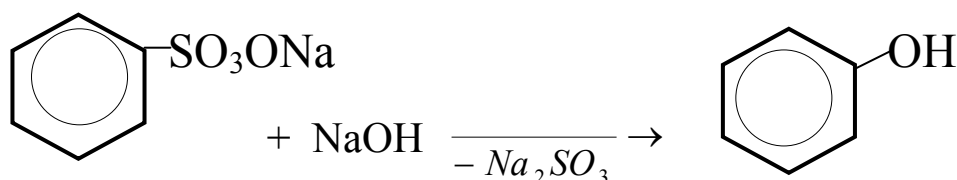


meta-krezol

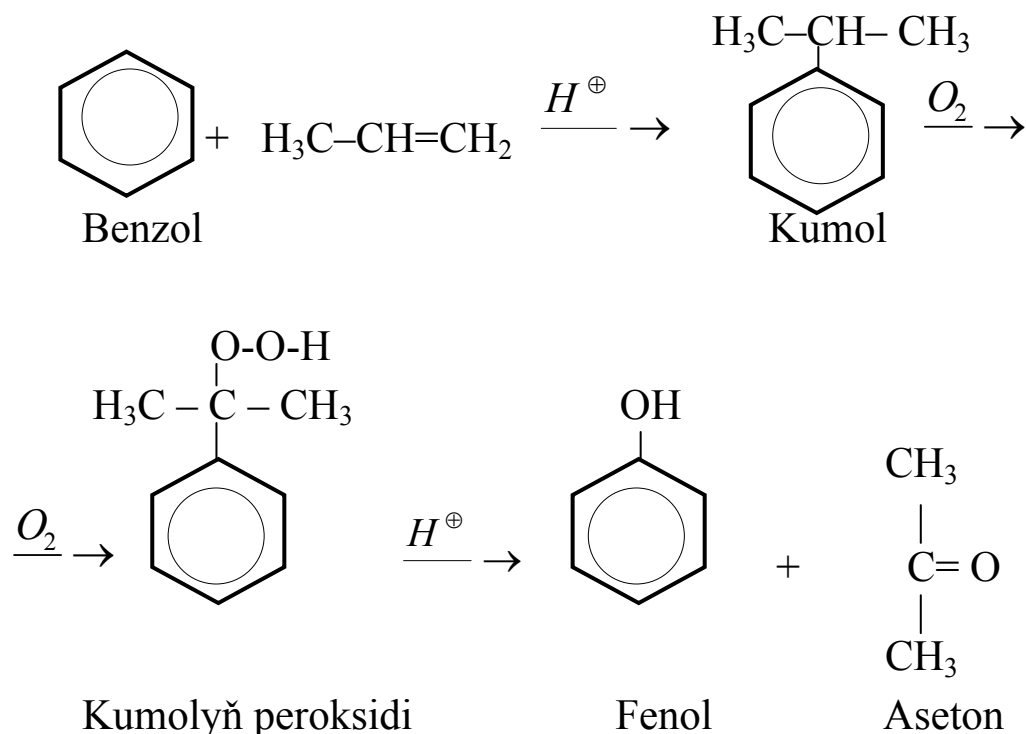


para-krezol

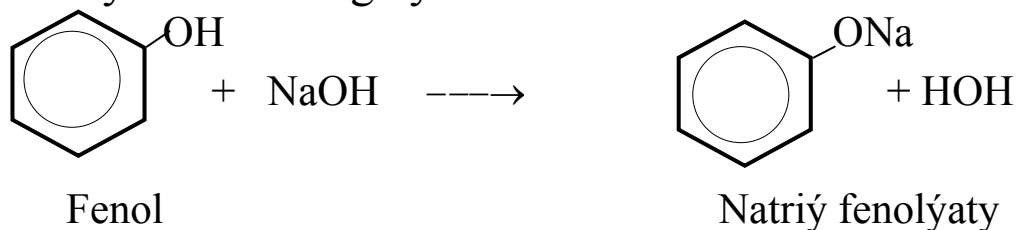
Fenoly benzolsulfokislotanyň natriý duzuny natriý aşgary bilen gaýnadyp hem alýarlar:



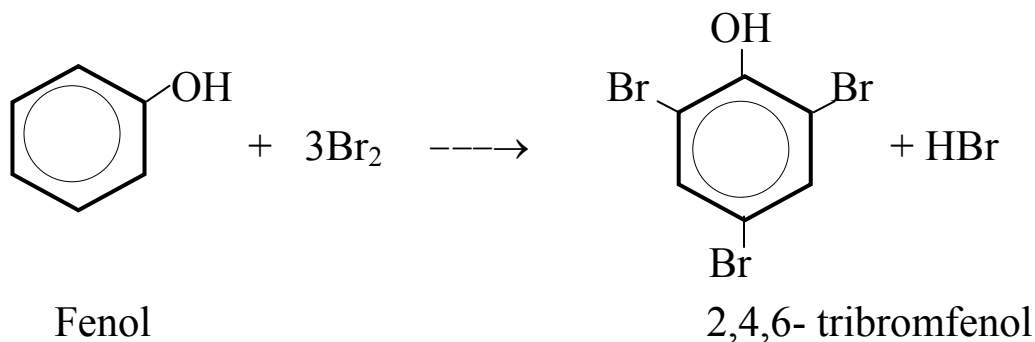
Senagat möçberinde fenoly esasan kumolyň (izopropilbenzolyň) gidroperekisini dargadyp alýarlar:



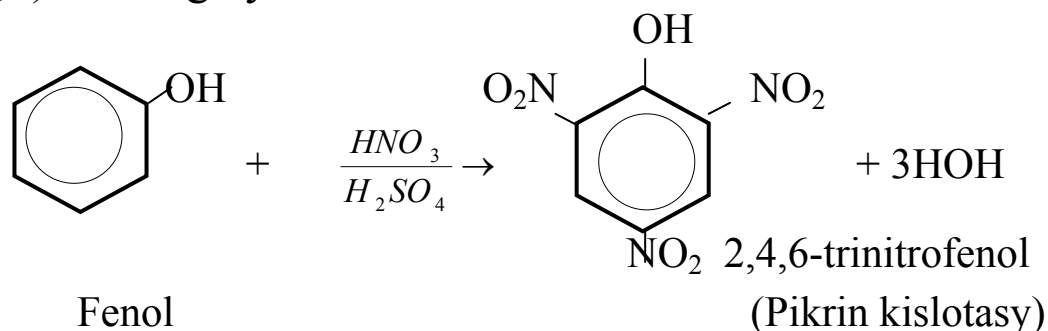
Fenollar tebigatda giňden ýaýran organiki maddalaryň hataryny düzýär. Fenollar kislota häsiýetine eýedirler. Şonuň üçin fenollaryň OH-toparyndaky wodorod öz ornuny ýeňillik bile metala çalyşyp bilýar, netijede duzlar klasyna degişli bolan fenolýatlar emele gelýärler:



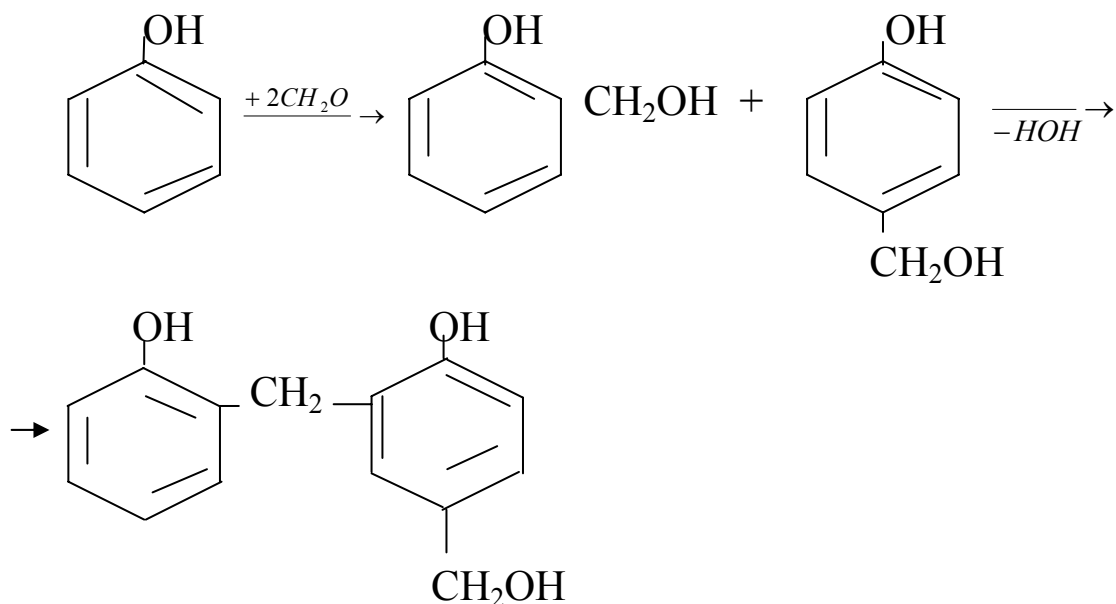
Gidroksil toparynyň +M effekti fenol molekulasyň orto- we para-uglerod atomlarynda elektron dykzlygynyň ýokarlanmagyna sebäp bolýar, bu bolsa elektrofil orun tutma reaksiýalarynyň ýeňilleşmegine getirýär:



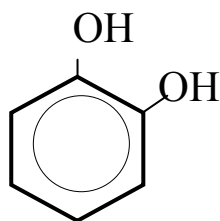
Fenolýň molekulasyňa elektrootrisatel toparynyň girmegi gidroksil toparynyň kislotalyk häsiýetlerini güýçlendirýär. Meselem, fenol molekulasy ($pK_a=9,7$) konsentriirlenen azot we kükürt kislotalarynyň garyndysy (1:3 gatnaşykda) bilen nitrolama täsirleşmesi geçirilende güýji boýunça duz kislotasyna ýakyn bolan 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislotasy, $pK\approx 1,5$) emele gelýär:



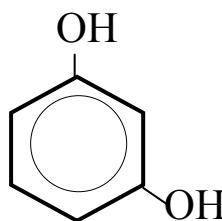
Fenollar elektrofil oruntutma reaksiýalaryna örän ýeňillik bilen girýärler, meselem, kislotalaryň gatnaşmagynda formaldegid fenol bilen örän aňsatlyk bilen fenolformaldegid smolalaryny emele getirýär:



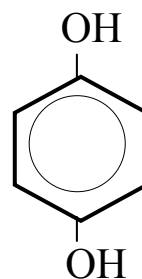
Ýönekeý molekulaly iki atomly fenollar dioksibenzollar diýip atlandyrylýarlar, olar özlerini iki esasly kislotalar ýaly alyp barýarlar:



Pirokehin
(o-dioksibenzol)



Rezorsin
(m-dioksibenzol)

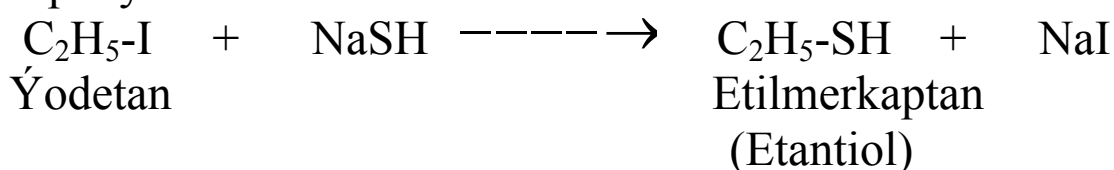


Gidrohinon
(p-dioksibenzol)

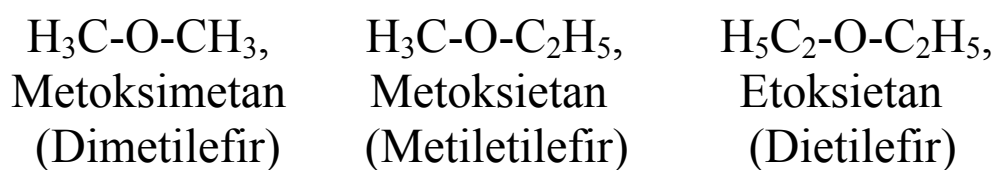
4. Merkaptanlar. Sada efirler.

Spirtleriň kükürtli analoglaryna, ýagny uglewodorod radikalyna birleşen bir ýa-da birnäçe SH-toparyny saklaýan maddalara merkaptanlar diýilýar: $\text{CH}_3\text{-SH}$ (metilmerkaptan), $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH}$ (etilmerkaptan).

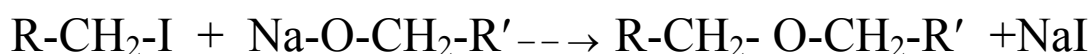
Merkaptanlar alkangalogenidlere natriý sulfidini täsir etdirip alýarlar:



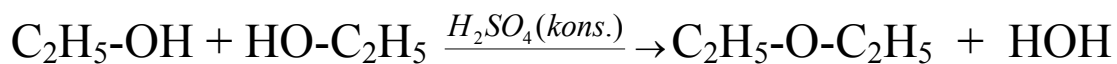
Sada efirler - uglewodorod radikallarynyň kislorod arkaly birleşip emele getiren maddalarydyr:



Sada efirleri alkangalogenidlere natriý alkagolýatlaryny täsir etdirip alýarlar:



Dietil efirini etil spirtini konsentirlenen kükürt kislotasy bilen gyzdyryp alýarlar:



Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Fenollar diýip nähili gurluşly maddalara aýdylýar?
2. Fenollaryň spirlere garanynda has güýçli kislota häsiýetlerini ýüze çykarýandygyny näme bilen düşündirmeli?
3. Fenolyň alnyşynyň haýsy usullaryny bilýärsiňiz? Şol reaksiýalaryň deňlemelerini ýazyň.
4. Fenollaryň himiki häsiýetlerini haýsy reaksiýalar kesgitleýär? Olaryň deňlemelerini ýazyň.
5. Merkaptanlar we sada efirler diýip nähili maddalara aýdylýar? Olaryň alnyşy we himiki häsiýetleri.

TEMA 12

AMINLER WE AMINOSPIRTLER.

OKSOBIRLEŞMELER (ALDEGİDLER, KETONLAR)

WE HINONLAR

1. Ammiagyň organiki önümleri bolan aminleriň nomenklaturasy, alnyşy we häsiýetleri. Aminokislotalar, beloklar

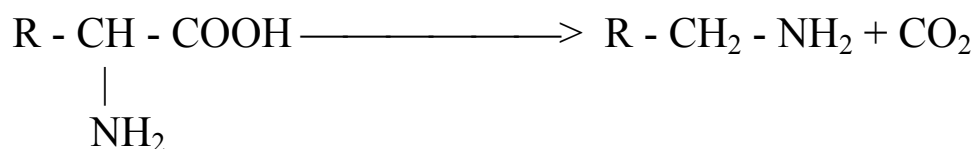
Aminler ammiagyň önümleri bolup, onuň molekulasyndaky wodorod atomlarynyň uglewodorod radikallary bilen çalyşmagy netijesinde emele gelýärler. Olar birlenji, ikilenji we üçülenji aminlere bölünýärler:

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ -metilamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ -etilamin, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ - 1,2 diaminoetan - ***birlenji aminler***.

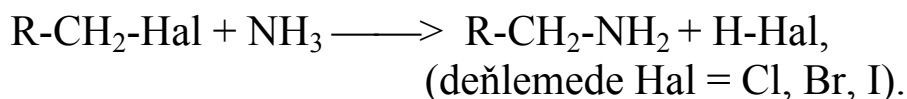
$(\text{CH}_3)_2\text{-NH}$ - dimetilamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NH}$ - dietilamin - ***ikilenji aminler***.

$(\text{CH}_3)_3\text{-N}$ - trimetilamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-N}$ - trietilamin - ***üçülenji aminler***.

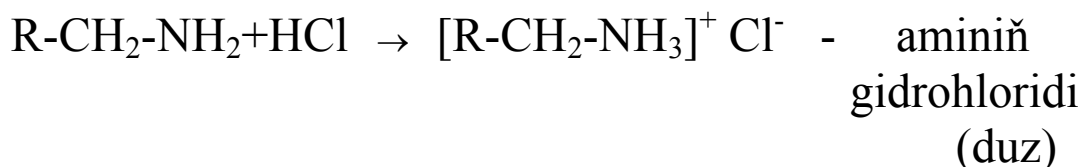
Aminotoparyň sanyna görä monoaminler, diaminler, triaminler... we poliaminler bolýarlar. Haýwanlaryň we adamlaryň maslygynda aminler köp mukdarda emele gelýärler, çünki jesetleriň mikroorganizmler täsirinde çüýremegi netijesinde beloklaryň dargamagyndan emele gelen aminokislotalar dekarboksilirlenme (CO_2 -niň bölünip çykmagy) täsirleşmesine duçar bolýarlar we aminleri emele getirýärler:



Aminleri almagyň iň giňden ulanylýan usuly - galogenorganiki maddalara ammiagy täsir etdirmek reaksiýasydyr.

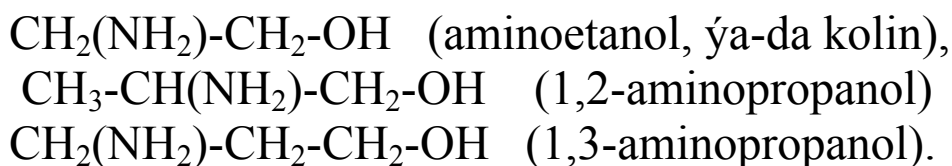


Aminleriň himiki häsiýetleri öwrenilende olaryň esaslar toparyna degişlidigini unutmaly däldir. Şol sebäpli olar kislotalar bilen täsirleşip, duz we suw emele getirýärler:



2. Aminospirtler: etanolamin, holin, asetilholiň, olaryň janly organizmlerde ýerine ýetirýän wezipesi we ähmiýeti. Sintetiki emeli süýümler. Aminleri we aminospirtleri tanama usullary

Aminospirtler diýip hem aminotoparyny -NH₂, hem-de -OH toparyny saklaýan organiki maddalara aýdylýar.

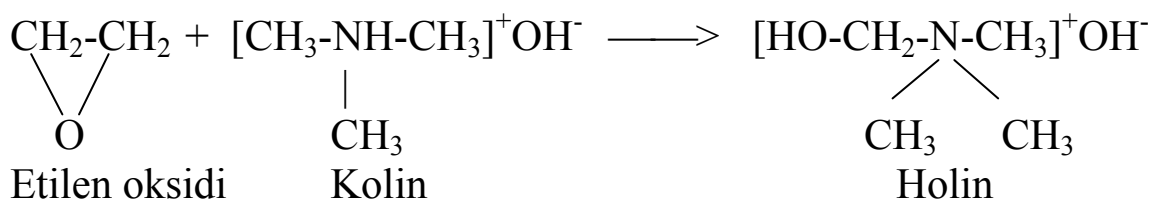


Aminospirtleriň tebigatda iň köp ýaýrany we iň ähmiýetlisi aminoetanoldyr, ýagny kolindir. Kolin üstki aktiw maddalara degişli bolup, ol güýçli emulgatordyr, ýagny ýaglar bilen garyp çaykalanda kolin emulsiýa emele getirýär. Ondan başga-da, kolin CO₂-gazyny güýçli siňdiriji (soruji) häsiýetine eýedir, şonuň üçin ony «gury buz», ýagny gaty halatyndaky kömür kislotasy öndürilende giňden ulanýarlar.

Kolin özüne üç sany metil radikalyny birleşdirip, haýwan we ösümlik organizmlerinde örän giňden ýaýran ýaga meňzeş

maddalaryň - lesitinleriň düzümine girýän **holin** molekulasyňy emele getirýär.

Holini etilenoksidine trimetilaminiň gidroksidini täsir etdirip alýarlar:



Alifatiki aminler fenolftalein erginlerini malina reňkine öwürýärler. Aminleriň ählisi pikrin kislotasy bilen kristal halyndaky pikrat emele getirýärler. PMR-, IG-, UM-spektrlerinde NH_2 -, -NH- we $>\text{N}$ - toparlara häsiýetli bolan zolaklar bardyr.

3. Karbonil toparynyň gurluşy. Aldegidleriň we ketonlaryň kesgitlenilişi, nomenklaturasy, alnyşy we himiki häsiýetleri

Oksobirleşmeler diýlip uglewodorod radikallary bilen baglanyşan aldegid karbonil toparyny

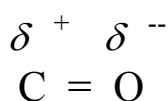
($\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \end{array} \text{-H}$) ýa-da keton karbonil toparyny ($>\text{C=O}$) saklaýan organiki maddalara aýdylýar.

Aldegidlerde karbonil topary wodorod hem-de uglewodorod radikaly bilen baglanyşandyr (formaldegidde ol iki sany wodorod atomy bilen baglanyşandyr), ketonlarda bolsa karbonil topary iki sany birmeňzeş ýa-da dürli uglewodorod radikallary bilen baglanyşandyr.

Karbonil toparyndaky uglerod atomy sp^2 -gibridleşme halynda bolýar; onuň gibrid orbitallarynyň biri kislorod atomy bilen σ -(sigma) baglanyşygyny emele getirýär, beýleki iki sany gibrid orbitaly bolsa wodorod atomlary ýa-da uglewodorod radikallary bilen σ -baglanyşyklaryny emele getirýärler; σ (sigma)-baglanyşyklarynyň arasyndaky burç takmynan 120° deň bolup, olaryň ählisi bir tekizlikde

ýatýarlar. Uglerodyň «arassa» p-orbitaly kislorod atomynyň p-orbitaly bilen gapdallaýyn örtülmäniň hasabyna π (pi)-baglanyşygyny emele getirýär. π -baglanyşygynyň tekizligi, alkenlerdäki ýaly, σ -baglanyşyklaryň tekizliklerine perpendikulýar ýerleşendir.

Kislorodyň atomy has elektrootrisatel bolany üçin σ -baglanyşyklarynyň hem, π -baglanyşygynyň hem elektron dykzlyklaryny özüne tarap çekýär. π -baglanyşygynyň elektronlary güýçli süýşýärler, sebäbi olaryň hereket edip bilijiligi ýokarydyr. Bularyň netijesinde karbonil toparyndaky uglerod atomynda belli bir derejede položitel zarýad peýda bolýar.

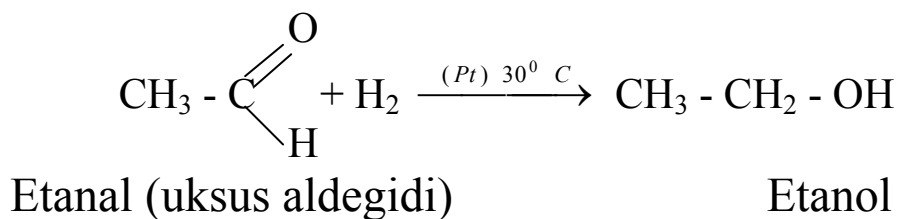


Energetiki taýdan amatly bolmandygy sebäpli, şunuň ýaly ýagdaý uglerod atomy üçin häsiýetli däldir. Şuňa görä hem karbonil toparyndaky δ^+ (delta položitel) zarýadly uglerod atomy molekulanyň reaksiýa girmäge iň bir aktiw nokadydyr; ol esasan aldegidleriň we ketonlaryň himiki häsiýetlerini kesgitleýär.

Aldegidlere we ketonlara $\text{C}=\text{O}$ toparyndaky ikili baglanyşygyň hasabyna geçýän **birleşme reaksiýalary** mahsusdyr (alkenlerde boluşy ýaly). Bu reaksiýalaryň köpüsi **nukleofil birleşdirilme** görnüşinde geçýär, bu uglerod atomynyň δ^+ zarýadynyň bar bolmagy sebäplidir.

Aldegidler aňsatlyk bilen okislenýärler, netijede olar degişli karbon kislotalaryny emele getirýärler. Ketonlaryň okislenmegi ep-esli kynlyk bilen amala aşýar, netijede karbonil toparyna gelip birigýan C-C baglanyşygynyň üzülmegi bolup geçýär.

Oksobirleşmeleriň himiki häsiýetleri. Oksobirleşmeler katalizatoryň gatnaşmagynda wodorody özlerine birleşdirip, degişli spirlere öwürülýärler:



Laboratoriya praktikasynda oksobirlleşmeleri gaýtarmak (dikeltmek) üçin adatça wodorod molekulasyňyň däl-de, eýsem gidridleriň toplumlaryny, ýagny litiýniň alýumogidridini LiAlH_4 we natriniň bor gidridini NaBH_4 ulanýarlar.

Formaldegidniň fenol bilen (katalizatoryň, ýagny kislotalaryň ýa-da aşgarlaryň, gatnaşmagynda) özara täsirleşmegi **fenolformaldegid smolasy** diýen polimeriň emele gelmegine getirýar. Bu reaksiya formaldegide görä garanyňda nukleofil birleşme täsirleşmesidir, fenola görä garanyňda bolsa bu reaksiya elektrofily oruntutma täsirleşmesidir; şol sebäpden bu reaksiya fenolyň **orta** - we **para** - uglerod atomlaryndaky wodorodyň hasabyna amala aşýar. Şu reaksiýada fenol artykmaç mukdarda alnyp, garyndy aram temperaturada gyzdýrylanda fenolyň formaldegid bilen gönüçyzykly polimer emele gelýär.

Pes molekulýar maddalaryň (meselem, H_2O , NH_3 , HCl) bölünip çykmagy bilen amala aşýan polimeriň emele gelmek täsirleşmesine **polikondensasiya reaksiýalary** diýilýär.

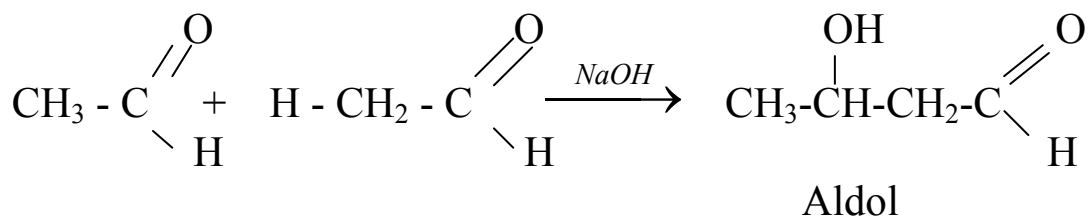
Fenolformaldegid smolasyndan elektrik enjamlaryny (meselem, öçürip ýakyjylaryny), elektrotehniki önümleri, maşynlaryň käbir şaýlaryny, äpişgedir gapylaryň tutawaçlaryny, gyzdýrylýan gap-gaçlaryň tutawaçlaryny we ş.m. ýasaýarlar.

Formaldegid bilen ammiak maddasy özara täsirleşende urotropin diýen derman maddasy emele gelýär (urotropiniň kaliý hloridi bilen emele getirýan duzuna *kalseks* diýilýar, ol derman serişdesi hökmünde ulanylýar).

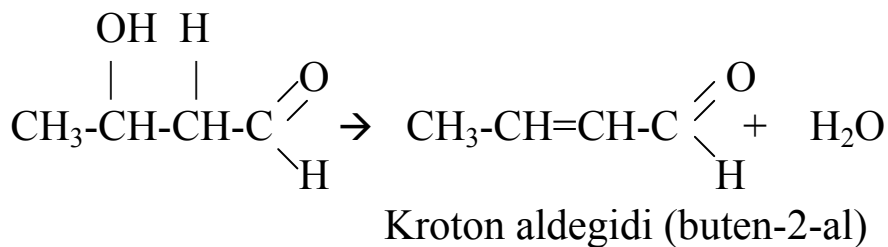
Urotropini konsentirlenen azot kislotasynyň täsirinde nitrolap, *geksogen* diýen güýçli partlaýjy madda alýarlar.

Uksus aldegidini aşgar gurşawynda gyzdýrylanda molekulalaryň özara kondensasiya täsirleşmesi bolup geçýär.

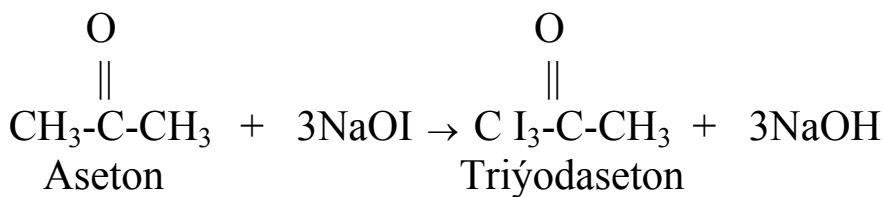
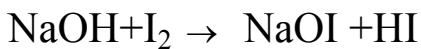
Uksus aldegidiniň iki molekulasyňyň özara täsir etmekleri netijesinde aldegidospirt (aldol) emele gelyär. Reaksiýanyň bu görnüşine **aldol kondensasiýasy** diýilýär (Borodiniň reaksiýasy):

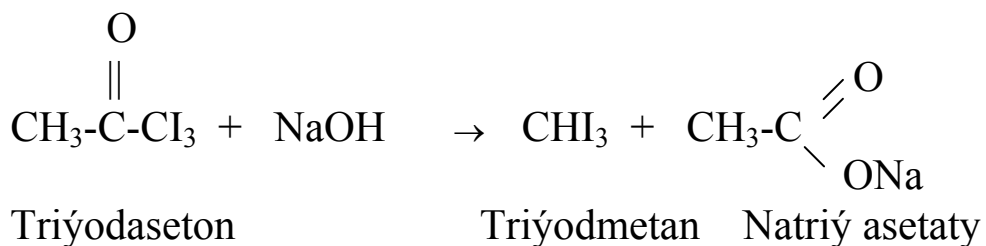


Ýene-de gyzdyrylan ýagdaýynda aldol özünden suwy bölüp çykarmak bilen, kroton aldegidine (buten-2-al) öwrülýar. Bu reaksiýa **kroton kondensasiýasy** diýilýär.



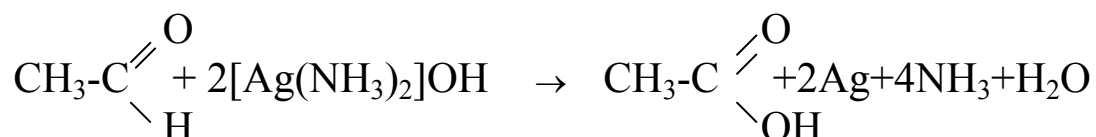
Oksobirleşmelerdeki karbonil toparynyň ýanynda ýerleşen α - ugleroddaky wodorod atomlary karbonil toparynyň täsiri netijesinde galogenler bilen elektrofil oruntutma reaksiýalaryna gatnaşmaga ukyplydyr. Aşgaryň gatnaşmagynda bu reaksiýa tizleşýär. Meselem, propanon (aseton) natriý gidroksidiniň gatnaşmagynda aňsatlyk bilen ýod bilen özara täsirleşýär we triýodasetony emele getirýär. Triýodaseton bolsa natriý gidroksidiniň artykmaç mukdarynyň täsirinde triýodmetany (ýodoformy) we natriý asetatyny emele getirmek bilen dargaýar:



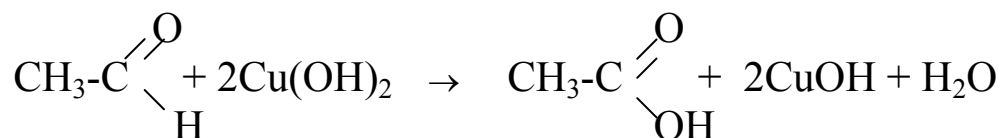


Bu reaksiýany asetonyň hil täsirleşmesi hökmünde ulanýarlar.

Aldegidler örän gowşak okislendirijiler bolan kümüş (I) oksidiniň ammiakly ergini bilen hem, mis (II) gidroksidi bilen hem okislenýärler. Bu okislenme reaksiýalry aldegidler üçin hil reaksiýalarydyr. Aldegidleriň kümüş oksidiniň ammiakly ergini bilen täsirleşmesini çala gyzdyrmak arkaly geçirýärler, reaksiýanyň netijesinde probirkanyň diwarlarynda kümüşüň ýüz görülyän aýnanyň ýüzündäki meňzeş ýokundysy peýda bolýar (“kümüş aýnasy” täsirleşmesi):



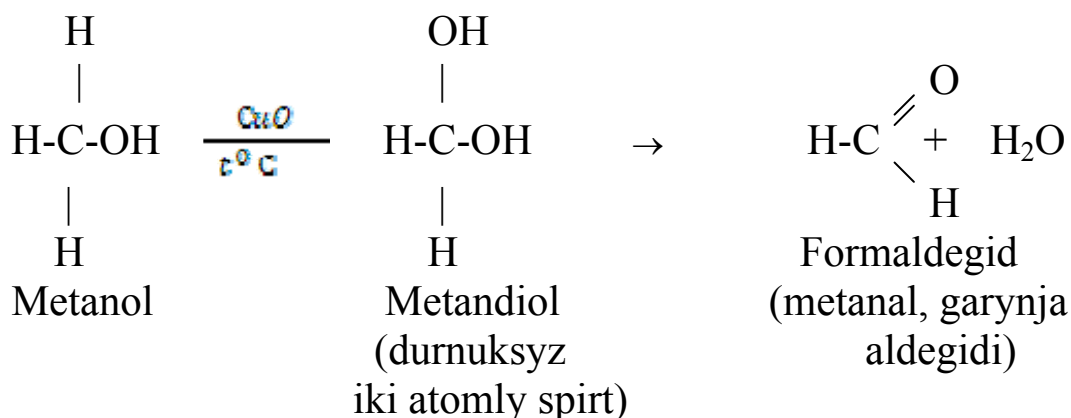
Aldegidleriň mis (II) gidroksidi bilen täsirleşmesi has güýçli gyzdyrmaklygy talap edýär. Gidroksidiň $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökündisiniň mawy reňki ilki bada ýaşyl reňke üýtgeýär (mawy bilen sary reňkiň garyndysy), soňra sary reňke [mis (I) gidroksidiniň CuOH reňki] geçýär, reaksiýanyň ahyrynda bolsa mis (I) oksidiniň Cu_2O gyzyň reňkli çökündisi emele gelýär:



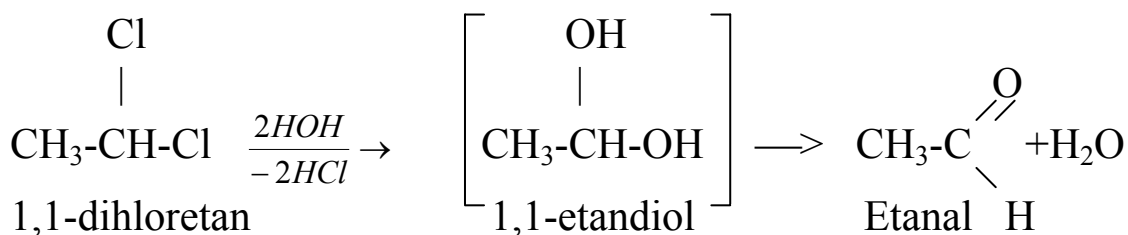
Oksobirleşmeleriň alnyşy

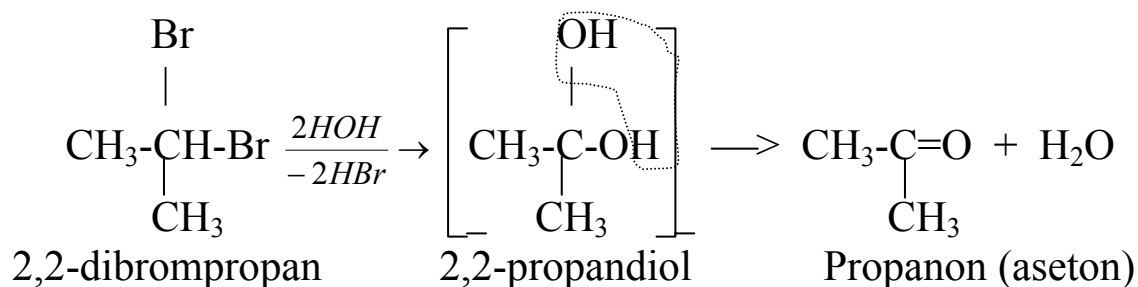
1. Spirtleriň okislendirilmegi bilen. Spirtleriň molekulasynda kislorod atomynyň (ýa-da atomlarynyň) bolmaklygy olaryň aňsatlyk bilen okislenmeklerine sebäp bolýar. İlkilenji spirtler okislendirilende aldegidler emele gelýärler, ikilenji spirtler okislenenlerinde bolsa ketonlar emele gelýärler. Üçülenji spirtler bu şertlerde okislenmeýärler, çünki olaryň molekulasyndaky gidroksil toparyny saklaýan uglerodda wodorod atomy ýokdur. Şol sebäpli üçülenji spirtler ep-esli kynlyk bilen okislenýärler, okislenmeklik olarda molekulanyň bölünmegi bilen bolup geçýär.

Bu reaksiýalarda okislendiriji hökmünde mis (II) oksidini, hrom garyndysyny, kaliý permanganatyny we beýlekileri ulanýarlar:

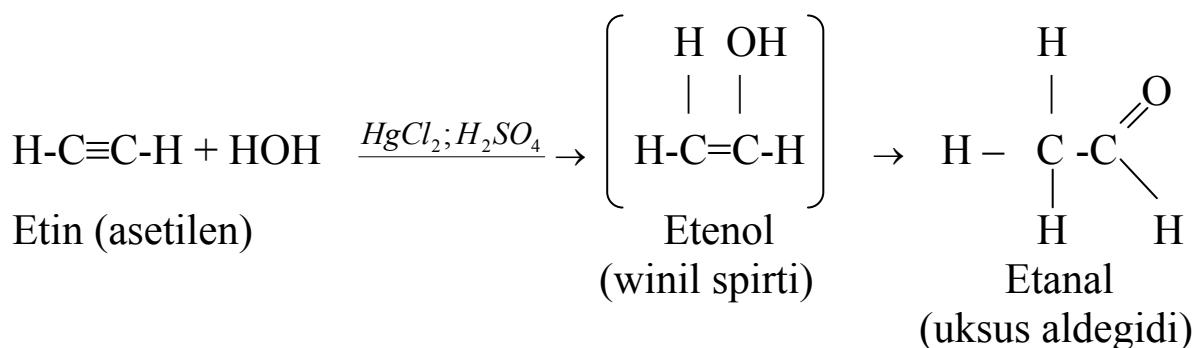


2. Şol bir uglerod atomynda galogeniň iki atomyny saklaýan digalogenalkanlary gidrolizläp alýarlar. Bu reaksiýa aşgarlar gatnaşan ýagdaýynda tizleşýär

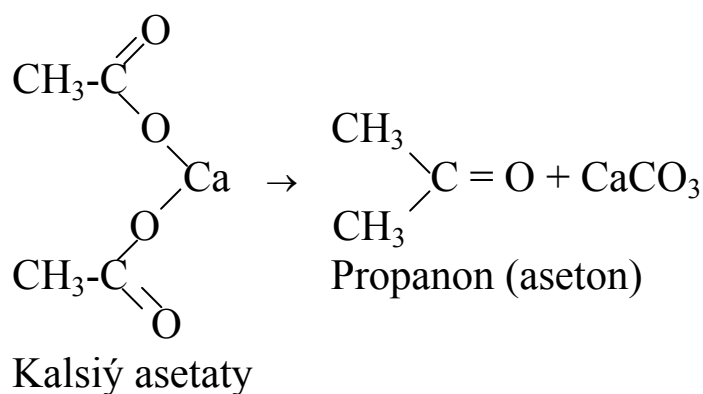




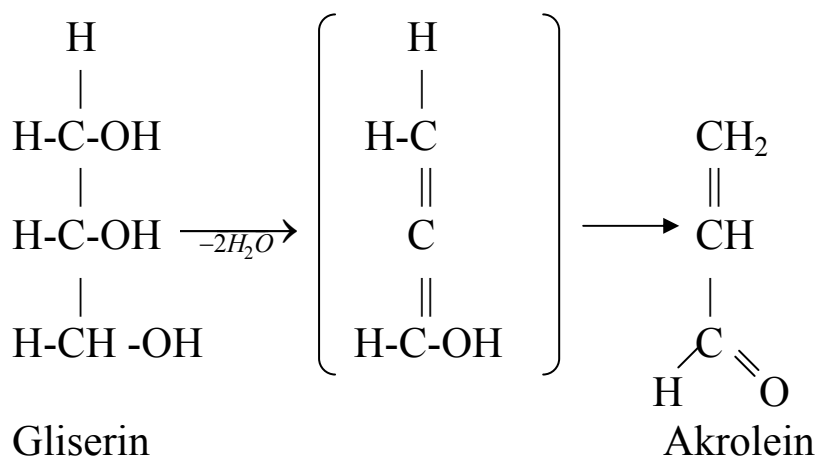
3. Alkinleri gidratlaşdyrmak arkaly alýarlar. Alkinlere suwy birleşdirmek täsirleşmesi, ýagny Kuçerowyň täsirleşmesi, kislotaly gurşawda simap (II) duzlarynyň täsir etmegi bilen bolup geçýär:



4. Karbon kislotasynyň kalsiý duzlaryny gury peregonka arkaly dargatmak bilen alýarlar. Bu reaksiýada aldegid ýa-da keton bilen bir hatarda kalsiý karbonaty hem emele gelýär:

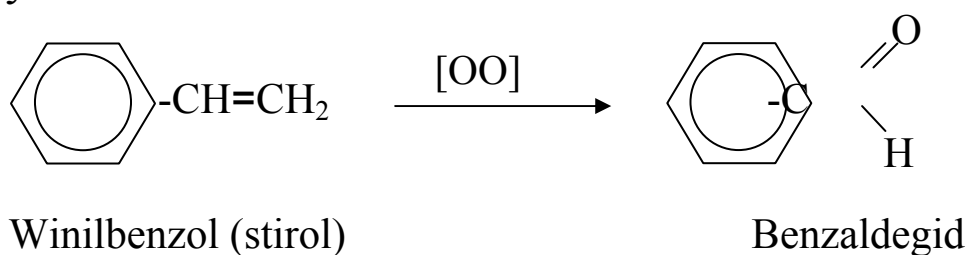


5. Predel däl aldegid bolan akroleini (propenaly) suwsyz natriý (ýa-da kaliý) gidrosulfatyny gliserin (propantriol-1,2,3) bilen bilelikde gyzdymak arkaly alýarlar:



Akrolein - bu suwda gowy ereýän suwuklyk ($T_{\text{gaýn.}}=52,5^{\circ}\text{C}$) bolmak bilen, ol ýiti ysly hem-de göz ýaşardyjy maddadyr (*lakrimator*).

6. Aldegidleriň käbirini, meselem, benzaldegidi degişli alkenleriň önümlerini ýeňiljek okislendirmek ýoly bilen almak bolýar.



Oksobirleşmeleriň ulanylyşy

Formaldegidi plastmassa, meselem, bakelit plastmassasyny almak üçin, deri eýlemek üçin, dezinfeksiýa etmek, anatomiki preparatlary konserwirlemek, tohumlary dermanlamak üçin ulanýarlar. Soňky wagtlarda ýokary himiki we termiki durnuklylyga eýe bolan **poliformaldegid** diýen polimeri almak usuly işlenip düzüldi. Poliformaldegid $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ plasmassasy köplenç ýagdaýda metallaryň ornuny tutup biljek gymmatly konstruksiýa materialydyr. Asetaldegidi (etanaly) uksus kislotasyny almakda, etanoly, etilasetaty (çylşyrymly efir), 1,3-butadiýeni (sintetiki kauçugy öndürmek üçin başlangyç önüm), käbir plastmassalary hem-de beýleki köp sanly önümleri öndürmek üçin ulanýarlar. Asetony başlangyç madda hökmünde dürli birleşmeleri sintezlemek üçin (meselem, hloroformy, metilmetakrilaty (bu maddany polimerleşme täsirleşmesine sezewar edip, «organiki aýna»

alýarlar) ulanýarlar, şeýle hem aseton epoksid smolasyny almak üçin ulanylýar. Asetony erediji hökmünde (meselem, tüssesiz дәri ýasalanda) hem ulanýarlar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Aminokislotalar diýip haýsy maddalara aýdylýar?
2. Aminokislotalardan polipeptidleriň alnyş täsirleşmesiniň deňlemesini ýazyň?
3. Beloklar näme? Olaryň gurluşy, häsiýetleri we ähmiýeti barada aýdyp beriň.
4. Formaldegidiň nirede ulanylýandygyny aýdyp beriň. Onuň suwly ergininiň ady näme?
5. Asetaldegidiň ähmiýeti barada aýdyp beriň.
6. Kalsiý asetaty dargadylanda nähili maddalar alynýar? Reaksiýanyň deňlemesini ýazyň.
7. Propanon (aseton) nirelerde ulanylýar?
8. Uksus aldegidiniň kondensasiýasy haýsy deňleme boýunça bolup geçýär?
9. Kroton kondensasiýasy aldol kondensasiýasyndan nähili tapawutlanýar?
10. Kondensasiýa reaksiýalarynda karbonil toparynyň oňa ýanaşyk ýerleşen α -uglerod atomyna täsiri nämeden ybarat?
11. Formaldegidiň we asetaldegidiň kümüş oksidi bilen geçýän täsirleşmesiniň deňlemelerini ýazyň. Şol reaksiýada haýsy maddanyň okisleýji, haýsynyň bolsa gaýtaryjydygyny anyklaň.

TEMA 13

KARBON KISLOTALARY

1. Karbon kislotalary: kesgitlenilişi, nomenklaturasy, izomeriýasy, karboksil toparynyň gurluşy

Karbon kislotalary tebigatda iň giňden ýaýran we ähmiýeti boýunça iň wajyp organiki maddalar toparyny düzýärler. Karbon kislotalary öz düzüminde karboksil (-CO-OH) toparyny saklaýan organiki maddalar bolup, olar düzümleri we gurluşlary boýunça birnäçe toparlara bölünýärler. Karboksil toparynyň sanyna görä bir esasly, iki esasly, üç esasly... we köp esasly kislotalar bardyr, uglewodorod radikalynyň düzümine we gurluşyna görä olar şu aşakdaky toparlary düzýärler:

- bir esasly doýan karbon kislotalary;
- bir esasly doýmadyk karbon kislotalary;
- iki esasly karbon kislotalary;
- oksikarbon kislotalary;
- oksokarbon kislotalary;
- aminokarbon kislotalary;
- aromatiki karbon kislotalary we ş.m.

Bir esasly karbon kislotalarynyň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{-CO-OH}$ bolup, olaryň gomologiki hatary şulardan ybaratdyr:

- H-CO-OH - metan (garynja) kislotasy
- $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$ - etan (uksus) kislotasy
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-OH}$ - propan (propion) kislotasy
- $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO-OH}$ - butan (ýag) kislotasy
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-OH}$ - metilbutan (izoýag) kislotasy
- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CO-OH}$ - heksan (kapron) kislotasy
- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{14}\text{-CO-OH}$ - heksadekan (palmitin) kislotasy
- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{16}\text{-CO-OH}$ - oktadekan (stearin) kislotasy

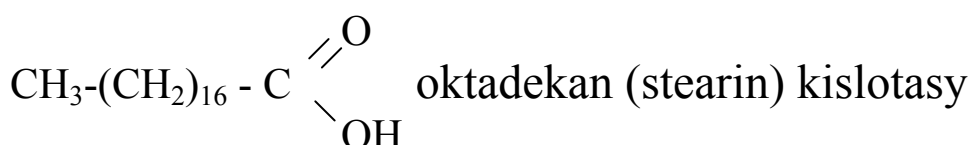
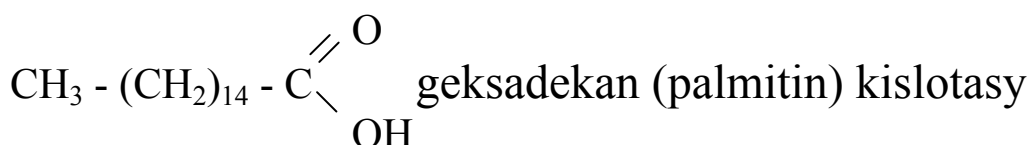
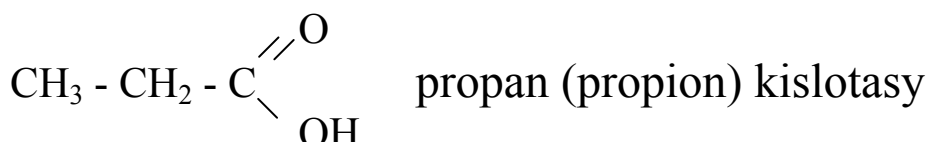
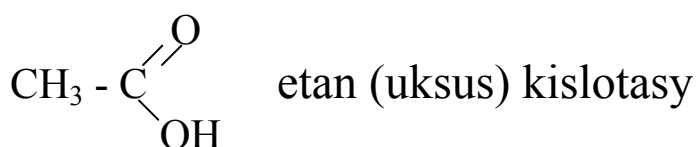
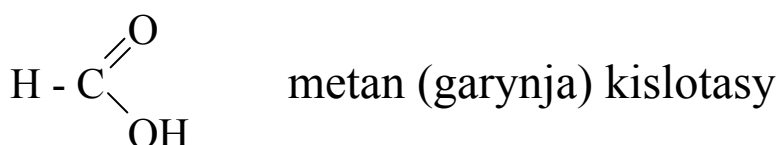
Karbon kislotalary diýip uglewodorod radikaly (garynja kislotasynda wodorod atomy) bilen baglanyşan bir ýa-da

birnäçe karboksil toparyny saklaýan organiki birleşmelere aýdylýar.

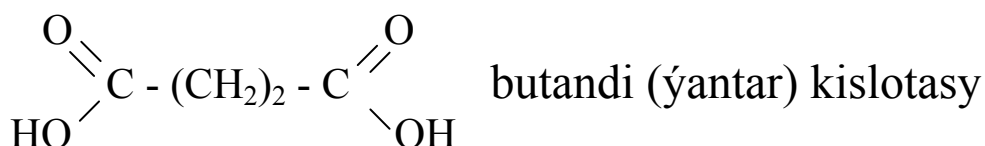
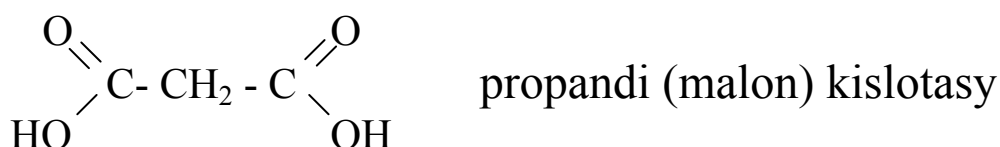
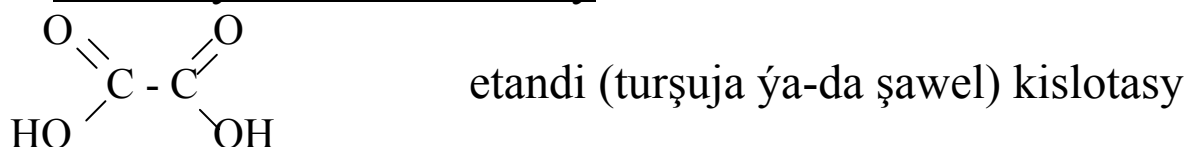


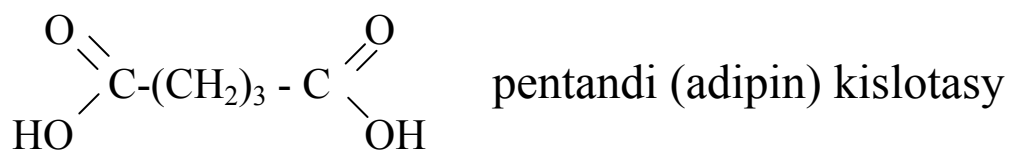
Molekulalarynyň düzümi we gurluşy boýunça karbon kislotalary aşakdaky toparlara bölünýärler:

1. Bir esasly karbon kislotalary

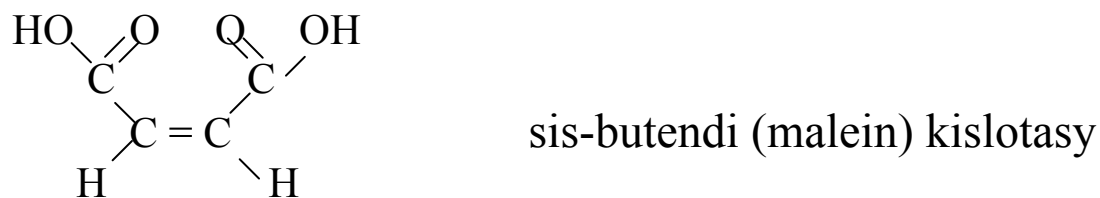
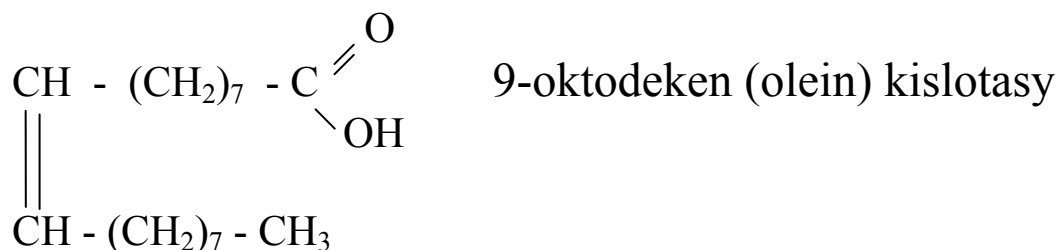
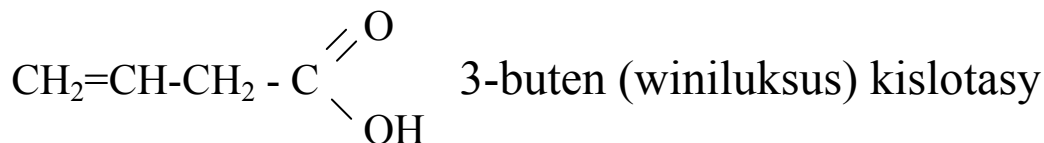
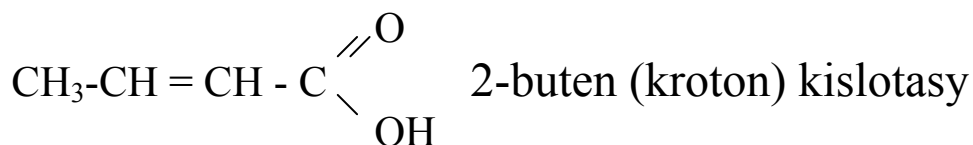
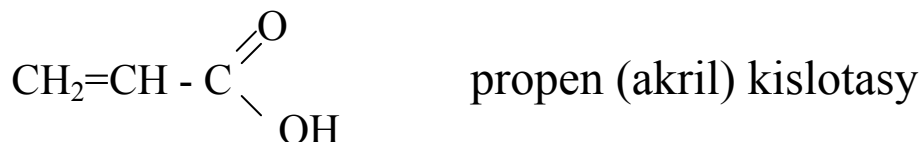


2. Iki esasly karbon kislotalary

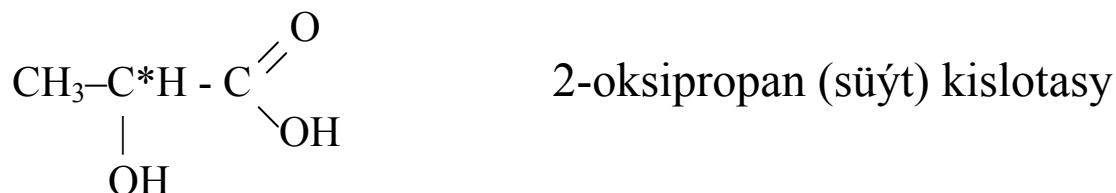
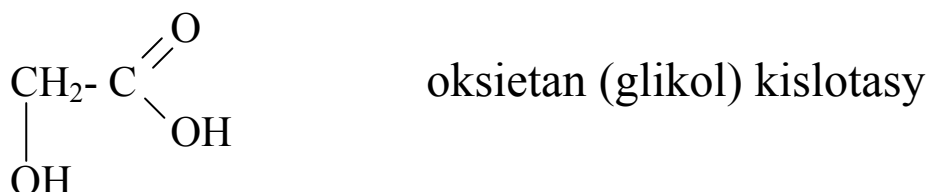


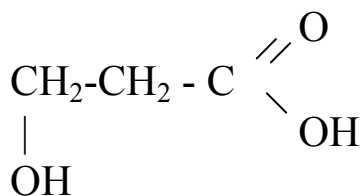


3. Predel däl karbon kislotalary

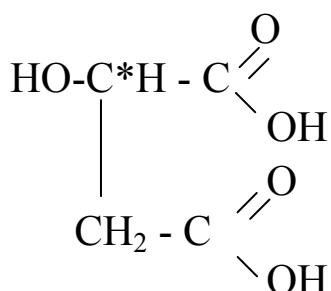


4. Oksikarbon kislotalary

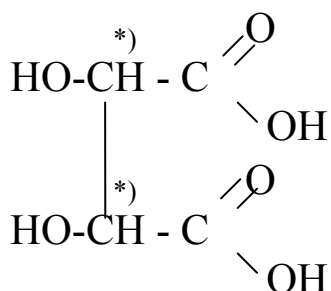




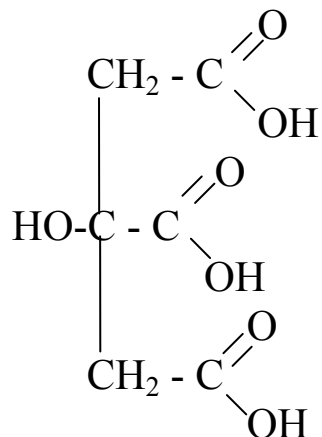
2-oksipropan (β-oksipropion) kislotalary



oksibutandi (alma) kislotalary

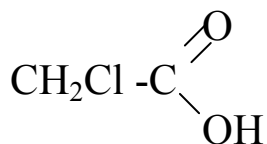


dioksibutandi (çakyr) kislotalary

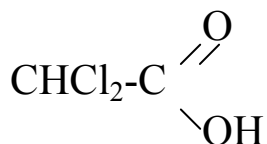


2-karboksi-2-oksipentandi(limon) kislotalary

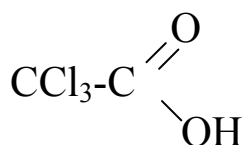
5. Galogenkarbon kislotalary



hloretan (hloruksus) kislotalary

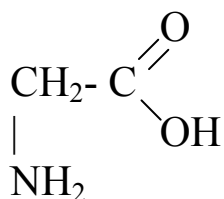


dihloretan (dihloruksus) kislotalary

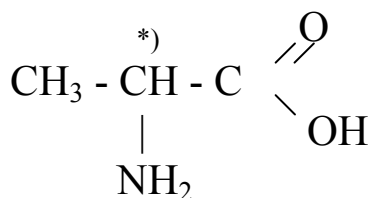


trihloretan (trihloruksus) kislotalary

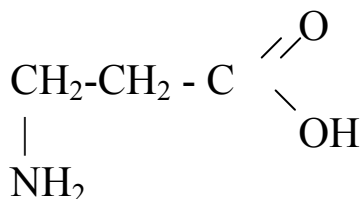
6. Aminokislotalar



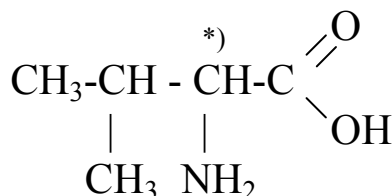
aminoetan kislotalary (glisin)



2-aminopropan kislotalary (alanin)



3-aminopropan (β -aminopropion) kislotalary



3-metil-2-aminobutan kislotalary (walin)

2. Karbon kislotalarynyň alnyş usullary, himiki häsiýetleri, olaryň funksional önümleri. Aromatiki kislotalar

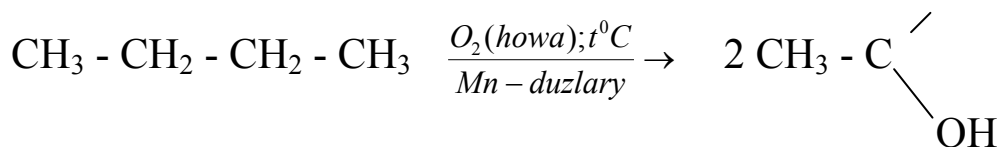
Karbon kislotalarynyň alnyşy. Karbon kislotalaryny degişli aldegidä ýa-da spirti okislendirmek arkaly almak bolýar.

1. Howada uglewodorodlary katalizatoryň (marganesiň ýa-da kobaltýň duzlary) gatnaşmagynda okislendirilende karbon kislotalary

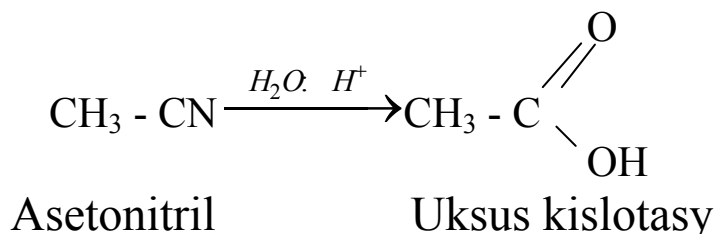
emele gelýär. Bu usul bilen butandan uksus kislotalaryny, parafinlerden bolsa ýokarymolekulaly kislotalary alýarlar, olardan soňra sabyn öndürýärler:

C - bu hiral uglerod atomydyr, ýagny ol molekulanyň optiki izomerleriniň emele gelmegini kesgitleýär.*

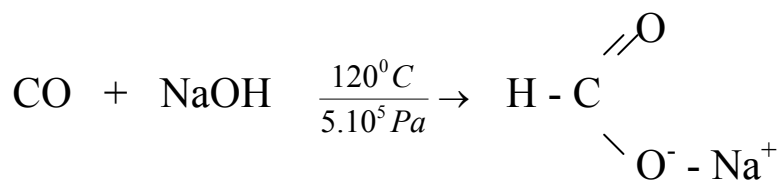




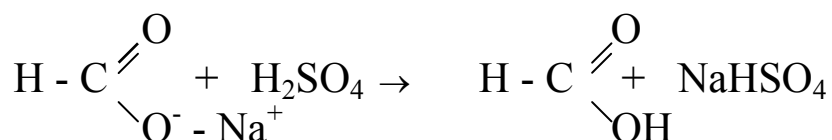
2. Kislotaly sredada nitrilleri (sianly organiki birleşmeleri) gidrolize sezewar etmek bilen degişli karbon kislotalaryny almak bolýar:



3. Garynja kislotasynyň duzlaryny almak üçin uglerod (II) oksidini natriý gidroksidiniň konsentirlenen ergini bilen basyş astynda gyzdyrýarlar:



Alnan duza güýçli mineral kislota (meselem, kükürt kislotasy) täsir etdirilende, garynja kislotasy emele gelýär:



Karbon kislotalarynyň ulanylyşy. Garynja kislotasyny a) dokma senagatynda ýüň we nah matalar reňklenende soldurmaýan serişde hökmünde; b) derini eýlemezden önünçä dekalsilemek (kalsisini aýyrmak) üçin; çakyr senagatynda çelekleri ýokançsyzlandyrmak (dezinfeksiýa etmek) üçin; medisnada dikeldiji (gaýtaryjy) hökmünde ulanýarlar.

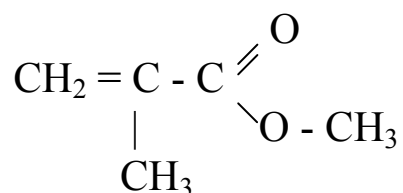
Uksus kislotasy tebigatda giň ýaýrandyr, ol peşewde, haýwanlaryň dersinde, ösümlik organizmlerinde bardyr; ol ajama prosessinde, süýt önümleri turşanda, ýaglar ajanda we beýlekilerde emele gelýär. Uksus kislotasy senagatyň dürli

pudaklarynda ulanylýar: iýmit senagatynda tagam serişdesi hökmünde uksus (sirke) görnüşinde (çişlik bişirilende), miwe we gök-önümleri konserwirlenende (ýapylanda) hem-de marinada ýatyrylanda; dokma senagatynda asetat süýümini almakda, nah matalary almakda; deri önümçiliginde; parfýumeriýada (hoşboý ysly maddalary öndürmekde) hem-de medisnada; plastmassa öndürmekde, himiýa senagatynda bolsa dürli sintezleri amala aşyrmakda ulanylýar.

Uksus kislotasynyň duzlary (asetatlar) örän giňden ulanylýan maddalardyr, meselem, demir we alýuminiý asetatlaryny süýümler reňklenende soldurmaýan serişde hökmünde; gurşun asetaty bolsa gurşun belilasyny (ak reňkli); mis asetatlaryny bolsa gerbisid hökmünde (hapa-haşal ösümlüklere garşy göreş serişdeleri) ulanylýar.

Ýokary karbon kislotalarynyň natriý hem-de kaliý duzlary sabyn hökmünde bellidir. Palmitin bilen stearin kislotalarynyň garyndysy şemleri öndürmekde ulanylýar.

Metakril (2-metilpropen) kislotasynyň metil efirini (metilmetakrilaty) «organiki aýna» almak üçin başlangyç madda hökmünde ulanylýarlar.



Metilmetakrilat

Ýokary molekulaly karbon kislotalary bolan palmitin, stearin, olein, linol, linolen kislotalary tebigy gaty (haýwan) we suwuk (ösümlik) ýaglarynyň düzümine girýärler.

Şawel (turşuja) kislotasyny matalary we sypallary reňklemezden önünçä agartmak üçin, olardan **syýa (çernil) tegmillerini we poslary** aýyrmak üçin; reňk önümçiliginde, deri senagatynda, ağaç işläp bejerýän senagatda agajy agartmak üçin ulanylýarlar.

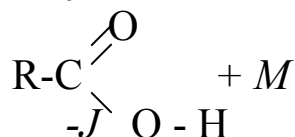
Çakyr kislotasyny medisnada, limonad önümçiliginde, onuň natriý gidrokarbonaty bilen garyndysyny bolsa hamyr aldyrýan we köpürjiklediji külke (poroşok) taýýarlamak üçin peýdalanýarlar.

Limon kislotasyny medisnada, matalary reňklemekde, iýmit senagatynda limonad öndürmek üçin, miwe, ir-iýmiş içgilerini hem-de siroplary taýýarlamak üçin; konditer (süýji-köke) önümlerini öndürmek üçin ulanýarlar.

Karbon kislotalarynyň häsiýetleri barasynda umumy maglumat

Karboksil $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$ topary- karbonil- $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ toparyndan hem-de gidroksil-OH

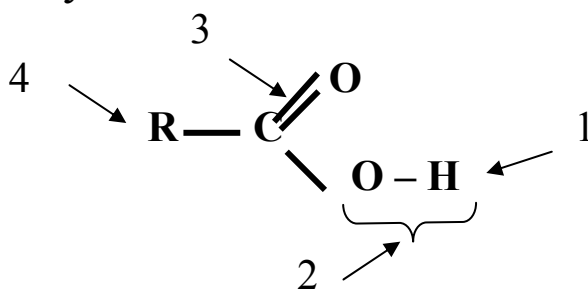
toparyndan durýar, emma onuň häsiýetleri bu toparlaryň (-C=O we -OH) häsiýetleriniň ýönekeý jemi däl. Munuň sebäbi şeýle düşündirilýar: özünde bölünmedik elektron jübütini saklaýan gidroksil toparyndaky kislorodyň p-orbitaly goňşy karbonil topardaky π -baglanyşyk bilen bitewi π -ulgamyny emele getirýär. π -ulgamynda elektronlaryň dykzlyklarynyň deňleşmäge bolan ymtymaklary -OH toparyndaky kislorodyň p-elektron jübütiniň karbonil toparyna tarap süýşmekligine getirýär. Bu -OH toparynyň + M - täsiridir (effektidir). Karbon kislotalarynda bu täsir fenollaryňka garanynda has güýçli ýüze çykýandyr, munuň sebäbi elektronlaryň uglerod atomyna tarap däl-de, kislorod atomyna tarap süýşýändiglerindedir. -OH toparynyň gapma-garşylykly tarapa ugrukdyrylan -J - effekti +M - efektine garanynda ep-esli gowşakdyr:



Netijede gidroksil toparyndaky kislorod atomynyň elektron dykzlygy azalýar, şonuň üçin hem ol O-H baglanyşykda elektronlary özüne güýçli çekýar. Bu bolsa berlen baglanyşygyň (O-H) polýarlylygynyň artmagyna getirýär. Karbonil toparynyň (-C=O) elektron dykzlygy

artýar: uglerod atomyndaky δ^+ (delta položitel) zarýad azalýar, karbonil toparynyň kislorod atomyndaky δ^- (delta otrisatel) zarýad bolsa artýar. Şeýle ýagdaýda, ýagny bir-birine baglanyşykly, täsirli ýagdaýda bolanlary sebäpli karboksil topar bitewilikde alanynda stabil, durnukly ýagdaýda bolýar.

Himiki häsiýetleriniň özboluşlydygyna düşünmek üçin karbon kislotalarynyň molekulalarynda reaksiýanyň geçip bilmek mümkinçiligi bolan aşakdaky baglanyşyklar we toparlanmalar bardyr:

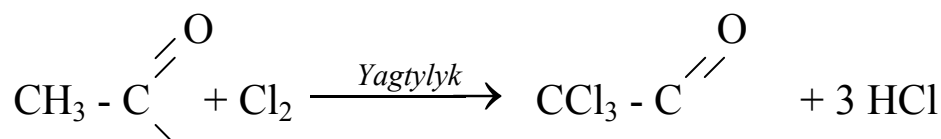


1. O-H (kislorod-wodorod) baglanyşygynyň ýokary polýarlylygy karbon kislotalarynyň kislota häsiýetleriniň fenollaryň kislota häsiýetleri bilen deňeşdirilende has güýçlidiginiň sebäbidir. Bu karbon kislotalarynyň himiki häsiýetleriniň esasy aýratynlygydyr.

2. Nukleofilleriň täsir etmegi - OH (gidroksil) toparynyň ornunyň çalyşylmagyna hem-de kislotalaryň funksional önümleriniň, meselem, çylşyrymly efirleriň, emele gelmegine getirýär.

3. Karbon kislotalary üçin $C=O$ baglanyşyk boýunça birleşme täsirleşmesi häsiýetli däldir, sebäbi munuň özi bir-birine özara täsirli ýagdaýdaky π -ulgamy bozmak üçin goşmaça energiýa sarp etmekligi talap edýär.

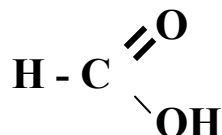
4. Radikal boýunça orun tutma reaksiýalarynyň, meselem, hlirlama täsirleşmesiniň geçmegi mümkündür. Bu reaksiýada wodorod atomynyň elektrofil bölejik (H^+ proton) görnüşinde bölünip aýrylmagy α -uglerod atomynda beýleki uglerod atomlaryna garanynda ep-esli aňsat geçýär:



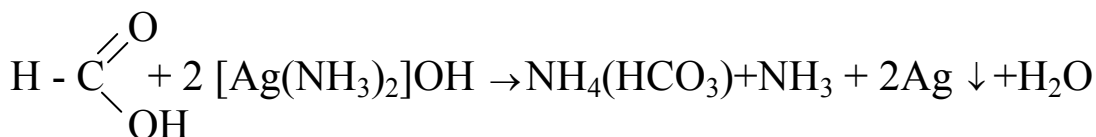
OH
Etan (uksus) kislotasy

OH
Trihloretan (trihloruksus)
kislotasy

Metan (garynja) kislotasy özüniň molekulasynda karboksil toparyny hem-de aldegid toparyny saklaýar:



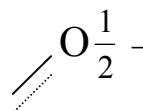
Şuňa görä garynja kislotasy beýleki kislotalara garanyňda örän aňsatlyk bilen okislenýär, şonda ol kömir kislotasyna ýada onuň duzlaryna öwrülýär:

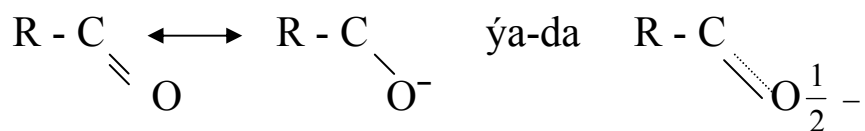


Karbon kislotalarynyň himiki häsiýetleri

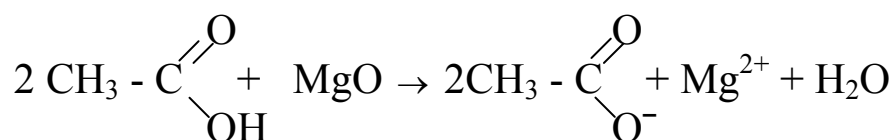
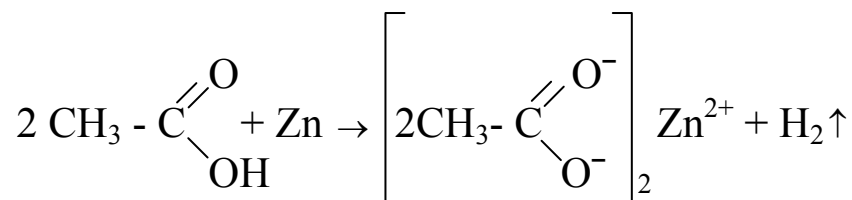
Karbon kislotalary gowşak kislotalara degişlidir, ýöne şeýle hem bolsa olaryň kislota häsiýetleri suwly erginlerinde ýüze çykýar, ýagny olar turşy tagama eýedirler, lakmus indikatoryny gyzyň reňke boýaýarlar. Güýçleri boýunça bu kislotalar fosfor kislotasyndan (onuň birinji basgançak boýunça bolup geçýän dissosiasiasyndan) gowşakdyr, kömür kislotasyndan bolsa güýçlidir.

Karbon kislotalarynyň anionlary, ony düzýän atomlaryň bir-birine özara täsirli ýagdaýda bolandyklary sebäpli, durnuklaşandyr (stabilleşendirler) we şonuň üçin ol anionlar aňsatlyk bilen emele gelýärler. Şu ýagdaý karbon kislotalarynyň kislota häsiýetleriniň spirtleriňki bilen deňeşdireniňde has güýçlidiginiň ikinji sebäbini düşündirilýär. Karbon kislotalarynyň gurluşyny aşakdaky usulda aňlatmak mümkindir:



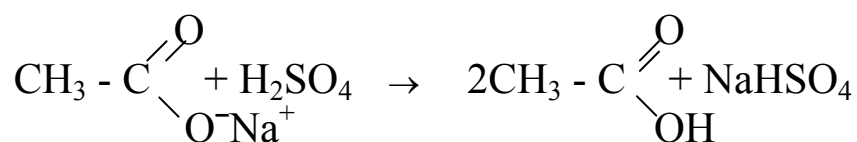


Mineral (organiki däl) kislotalar bilen geçýän reaksiýalar karbon kislotalary bilen hem geçýär; ýagny karbon kislotalary-da metallar, esas oksidleri, esaslar, has gowşak kislotalaryň duzlary bilen özara täsirleşýärler:



Oraginiki madda natriý gidrokarbonatynyň doýan ergini bilen özara täsir etdirilende gazyň bölünip çykmagy - **karbon kislotalary üçin hil** täsirleşmesidir, bu reaksiýa olary fenollardan tapawutlandyrmaga mümkinçilik berýär.

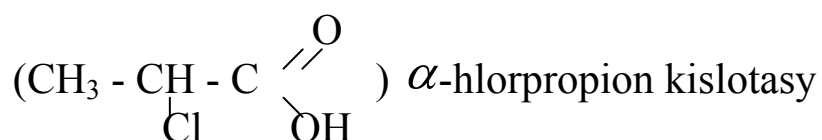
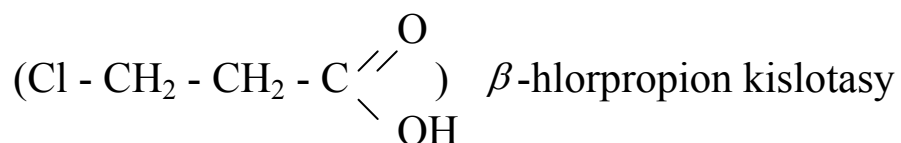
Has güýçli kislotalar karbon kislotalaryny olaryň duzlaryndan gysyp çykarýarlar:



Uglewodorod radikalyndaky wodorod atomynyň ornunda oturan element (meselem, hlor, brom, iod) atomy karbon kislotasynyň güýjüne täsir edýar. Meselem, hloruksus kislotasynyň dissosiasiýa derejesi uksus kislotasynyňkydan takmynan 10 esse uludyr. Bu ýagdaý hlor atomynyň σ -baglanyşykdaýy elektronlary wodorod atomyna garanynda özüne güýçli çekýandigi bilen şertlenendir. Şeýlelikde goňşy uglerod atomynda bölekleyin položitel (δ^+ - delta plýus) zarýad ýüze çykýar, ol bolsa indiki σ -baglanyşykdaýy elektronlaryň süýşmegine getirýär, ýagny hlor atomynyň

elektron-akseptor täsiri zynjyrdaky σ -baglanyşyklary boýunça induksiýa görä geçirilýär. Şonuň üçin bu täsir **induktiv täsir** diýip atlandyrylýar. Netijede α -hloruksus kislotasynyň molekulasyndaky O-H baglanyşygynyň polýarlylygy uksus kislotasynyňka garanýnda ýokary bolup galýar; edil şunuň ýaly-da, onuň kislotalylygy hem ýokarydyr.

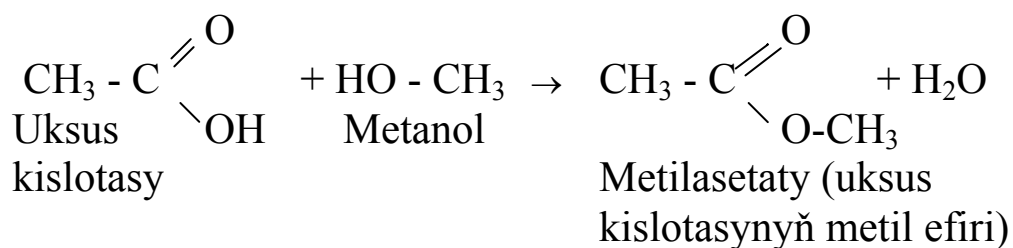
Induktiv täsir σ -baglanyşyklarynyň uglerodlar zynjyry boýunça berilişi (geçirilişi) kem-kemden gowşamak bilen amala aşýar. Şu sebäbe görä, meselem, β - hlorpropion kislotasynyň güýji α -hlorpropion kislotasynyňkydan ep-esli gowşakdyr



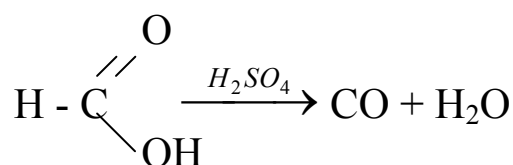
(ýöne, β -hlorpropion kislotasyny propion kislotasynydan birneme güýçliräkdir). «Induktiv täsir» diýlen düşünje ylyma uksus kislotasynyň dürli önümleriniň güýçleri öwrenilende girizildi.

Karbon kislotalary spirtler bilen güýçli mineral kislotanyň (meselem, goýulandyryulan kükürt kislotasynyň) gatnaşmagynda gyzdyrylanda **çylşyrymly efiri** we suw emele getirmek bilen täsirleşýärler (**eterifikasiýa täsirleşmesi**). Bu reaksiýa öwrülişiklidir, ony ahyryna çenli ýetirmek üçin suwy baglanyşdyrmak (meselem, konsentrirlenen kükürt kislotasyny bilen) talap edilýär ýa-da çylşyrymly efiri peregonka etmek (bugardyp sowatmak) arkaly başga gaba ýygnamak talap edilýär.

Çylşyrymly efiriň düzümine spirtiň kislorod atomy girýär (ýagny, kislotanyň molekulasynda gidroksil toparynyň hasabyna orun tutma täsirleşmesi bolup geçýär). Ony alymlar öz düzüminde kislorodyň agyr izotopyny (^{18}O) saklaýan karbon kislotasyny we degişli spirti ulanyp subut etdiler:

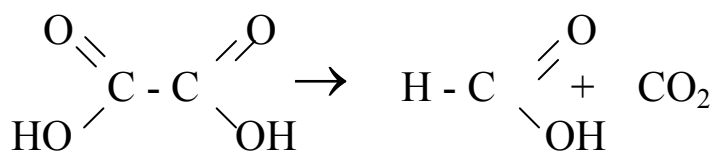


Garynja kislotasy konsentrlenen kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda aňsatlyk bilen öz molekulasyndaky suwy ýitirýär:

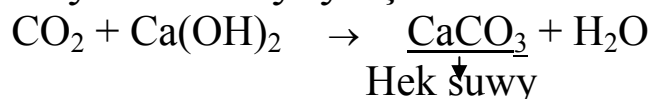


Bu reaksiýada uglerod (II) oksidiniň (CO) emele gelmegini täsirleşmäniň gaz görnüşinde emele gelýän önümini ýakmak arkaly görkezmek mümkindir; CO gök reňkli ýalyn bilen ýanýar.

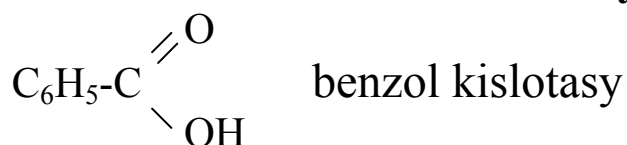
Iki esasly şawel (turşuja) kislotasy gyzdyrylanda aňsatlyk bilen dekarboksilleşýär (CO₂-niň molekulasy bölünip aýrylýar), netijede garynja kislotasy emele gelýär:



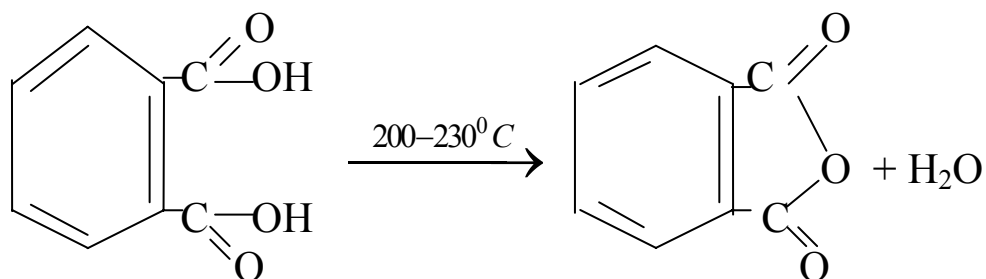
CO₂-niň emele gelýändigini hek suwy bilen görkezmek mümkindir (kalsiý karbonatynyň çökündisi emele gelýär):



Aromatiki karbon kislotalary



Ftal kislotasy gyzdyrylanda dekarboksilleşmä (karboksil toparynyň bölünip aýrylmagyna) sezewar bolmaýär, ol anhidrid hem-de suw emele getirýär:



Ftal kislotasy

Ftal kislotasynyň angidridi

Ftal andigidini kristal görnüşli fenolyň artykmaç mukdary bilen konsentirlenen kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda gyzdyrylanda indikator hökmünde ulanylýan **fenolftalein** (reňkiň peýda bolmagy pH 8,2-10,0 aralygynda bolup geçýär) emele gelýär. Medisinada fenolftalein maddasy *purgen* diýip atlandyrylýan iç geçiriji derman serişdesi hökmünde ulanylýar.

Fenolftalein ergininiň üstüne aşgar ergini goşulanda ol iki zarýadly bir-biri bilen özara täsirli ýagdaýda bolan aniona öwrülýär. Ol anion gyzyl reňke boýalandyr.

Flýuoressein maddasy fenolftaleiniň ýakyn analogydyr (meňzeş maddasydyr). Flýuoressein almak üçin ftal kislotasyndan, rezorsinden (1,2-dioksibenzoldan) hem-de kükürt kislotasyndan ybarat bolan garyndy gyzdyrylýar.

Fenolftaleini we flýuoresseini süýümleri reňklemek üçin ulanyp bolmaýar, çünki olaryň reňkleri sredaýň kislotalylygy bilen baglanyşyklykda üýtgeýär. Süýümleri reňklemek üçin ýokardakylar bilen ugurdaş madda bolan **eozin** reňkleýji maddasyny ulanýarlar (bularyň üçüsi hem trifenilmetanly reňkleýji maddalara degişlidir).

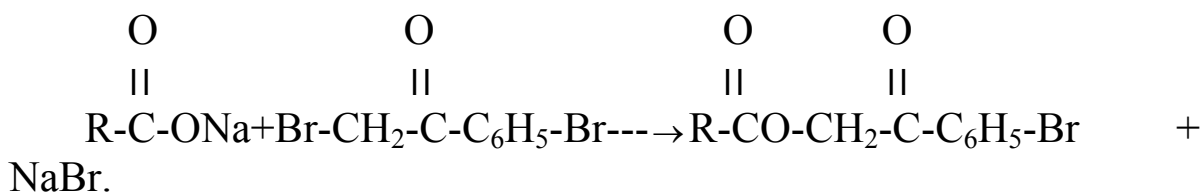
Eozin öz adyny «ýeos» (*irki şapak*) diýen grek sözünden alypdyr. Eoziniň garamtyl-gyzyl kristallary bolup, olar suwda eremek bilen, açyk bägül reňkini emele getirýär. Ol ýünden, pagtadan hem-de ýüpekden alynýan matalary reňklemek üçin giňden ulanylýar. Ony gelin-gyzlaryň dodaga çalynýan serişdesine; howplulygyň belgileri hökmünde ulanylýan reňkiň düzümine; süýji-köke önümlerine reňk bermek üçin goşýarlar; biologiýada bolsa eozini mikroblary reňklemek üçin ulanýarlar.

Eozini flýuoresseini bromlamak arkaly alýarlar.

3. Organiki kislotalary tanama (identifikasiýa etme) usullary

1. Karbon kislotalarynyň aglaba köpüsi suwly spirtde eredilende lakmus bilen kislota täsirleşmesini ýüze çykarýar.

2. ω-Bromfenasilbromid karbon kislotalaryň duzlary bilen oňat kristallaşýan efirleri emele getirýärler:



3. Karbon kislotalary şöhläniň infragyzy (IG) böleginde 3000 cm^{-1} we $1700\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$ zolaklary emele getirýärler, proton magnit rezonans (PMR) spektrinde bolsa 12 m.ü. karboksiliň protony ýüze çykýar.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Karboksil toparynyň gurluşyna seredip, karbon kislotalarynyň näme sebäpden fenolýatlardan fenoly gysyp çykarýandygyny düşündiriň.
2. Näme üçin garynja kislotaýe ýeňil okislenýär? Okislenme täsirleşmesiniň deňlemesini ýazyň.
3. Garynja kislotaýynyň kümüş oksidiniň ammiakly ergini bilen geçýän (kümüş aýnasy) täsirleşmesiniň deňlemesini ýazyň.
4. Garynja kislotaýynyň dargama täsirleşmesinde konsentrirenen kükürt kislotaýynyň roly nämeden ybarat?

TEMA 14

IKI ESASLY WE DOÝMADYK KARBON KISLOTALARY

1. Dikarbon kislotalarynyň umumy alnyş usullary, himiki häsiýetleri, angidridleriniň alnyşy. Tereftal kislotasy, lawsan, kapron, naýlon.

Dikarbon kislotalary öz düzüminde iki sany karboksil toparlaryny saklaýarlar. Şonuň üçin olaryň kislota häsiýetleri degişli monokarbon kislotalaryňka görä ep-esli güýçlidir.

Dikarbon kislotalaryň iň ýönekeýi etandi (şawel) kislotasydyr HOOC-COOH ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Olaryň gomologik hatary şulardan ybarat:

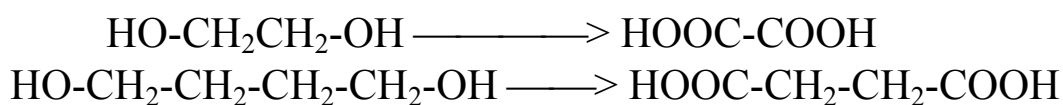
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) - propandi (malon) kislotasy

$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - butandi (ýantar) kislotasy

$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$) - pentandi (glutar) kisl.

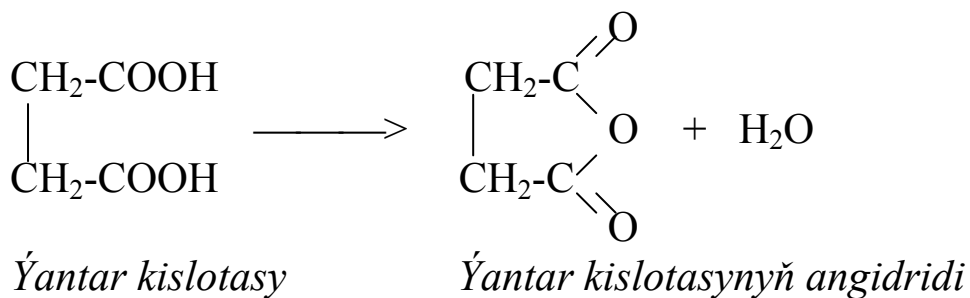
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$)-
geksandi(adipin)kisl.

Dikarbon kislotalaryny almagyň iň esasy usuly degişli iki atomly spirtleri oksidleş usulydyr. Mysal üçin,

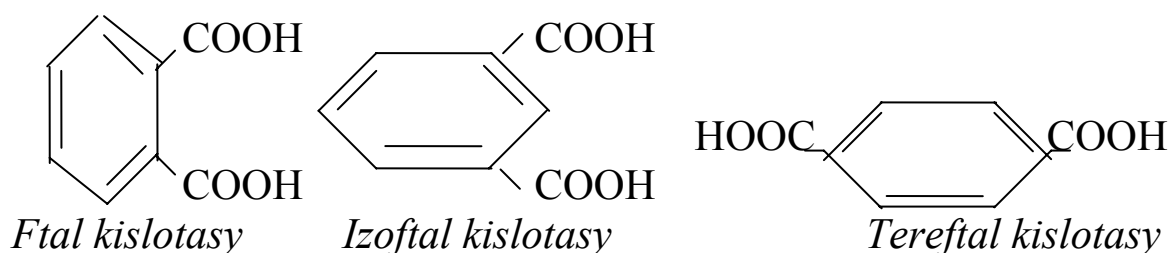


Bu reaksiýalar köplenç kaliý permanganatynyň (KMnO_4) suwly erginlerinde amala aşyrylýar.

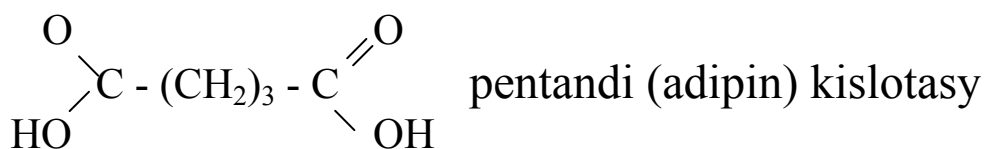
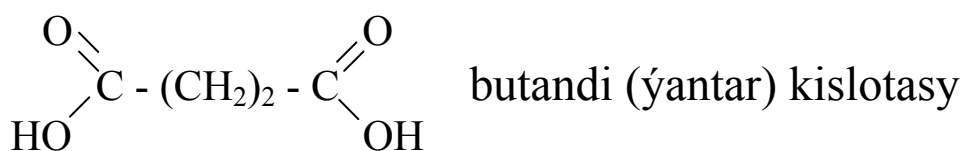
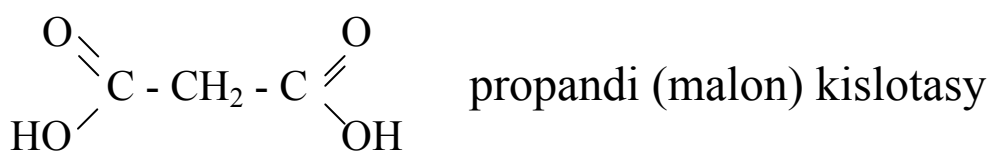
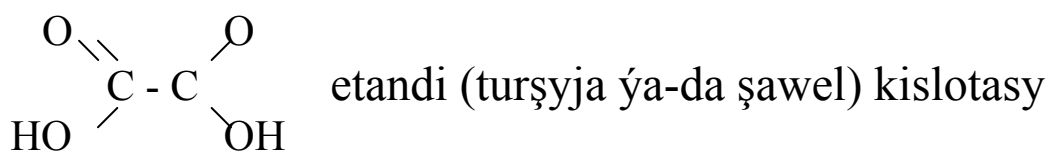
Dikarbon kislotalarynyň himiki häsiýetleri monokarbon kislotalarynyňky ýalydyr. Olaryň himiki häsiýetlerindäki diňe bir tapawut, ol hem bolsa dikarbon kislotalary (şawel kislotasyndan özgesi) öz karboksil toparlarynyň hasabyna içki angidridleri emele getirýärler. Mysal üçin,



Benzol hatarynyň hem dikarbon kislotalary bardyr, mysal üçin, ftal kislotasy, tereftal kislotasy, izoftal kislotasy we ş.m.

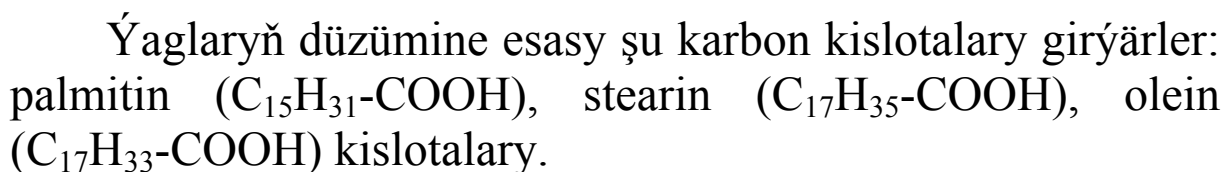
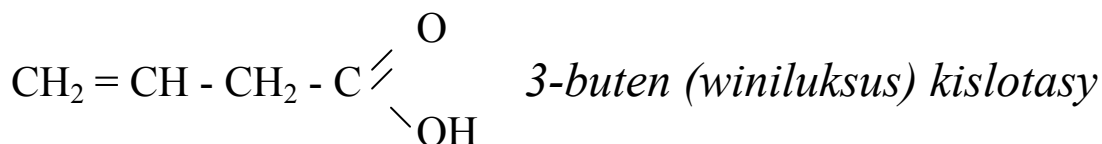


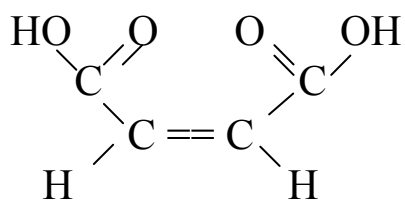
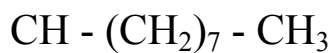
Iki esasly karbon kislotalaryna mysallar.



2. Doýmadyk karbon kislotalary: akril we metakril kislotalary, olaryň esasynda alynýan plastmassalar. Ýaglaryň düzümine girýän karbon kislotalary

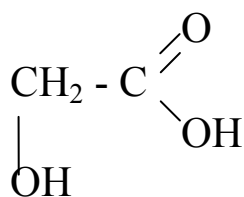
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$
Akril we metakril kislotalaryny suwuk we gaty organiki aýna (polimetilakrillat we polimetilmetakrilat) almak üçin ulanýarlar:


$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \quad \textit{propen (akril) kislotasy}$$


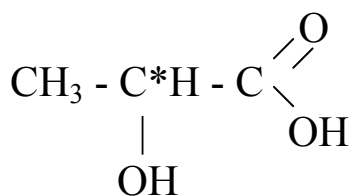


sis-butendi (malein) kislotalary

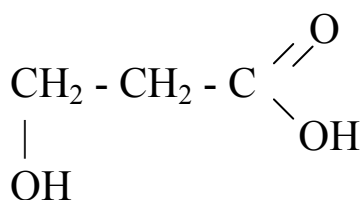
Oksikarbon kislotalaryna mysallar



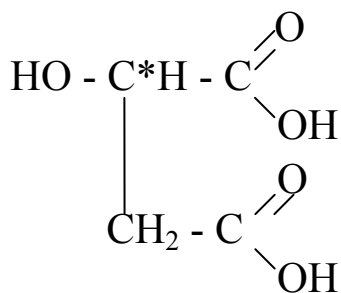
oksietan (glikol) kislotalary



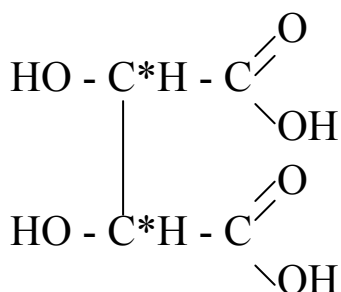
2-oksipropan (süýt) kislotalary



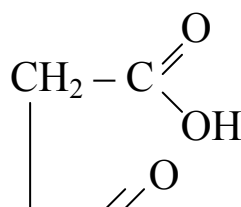
2-oksipropan (β -oksipropion) kislotalary



oksibutandi (alma) kislotalary

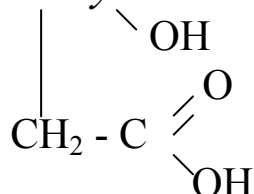


dioksibutandi (cakyr) kislotalary



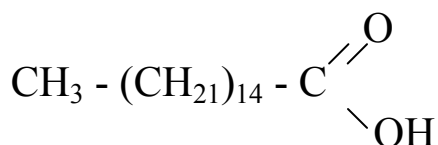


kislotalasy

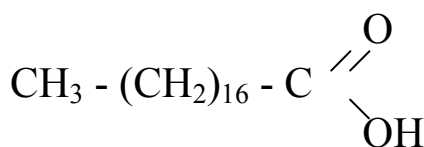


2-karboksi-3-oksipentandi(limon)

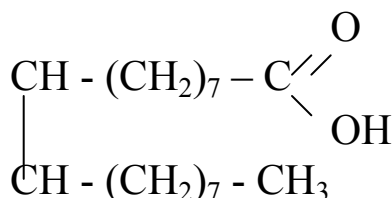
Ýaglaryň düzümine girýän karbon kislotalaryna mysallar



geksadekan (palmitin) kislotalasy



oktadekan (stearin) kislotalasy



9-oktadeken (olein) kislotalasy

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Karboksil toparynyň gurluşyna seredip, näme sebäpden karbon kislotalarynyň fenolýatlardan fenoly gysyp çykarýandygyny düşündiriň.
2. Şawel kislotalasy gyzdyrylanda nähili prosess bolup geçýär? Reaksiýanyň deňlemesini ýazyň.
3. Şawel kislotalasy gyzdyrylanda emele gelýän madda näme sebäpden hekli suwy bulandyrýar? Reaksiýanyň deňlemesini ýazyň.

TEMA 15

ÇYLŞYRMYLY EFIRLER. LIPIDLER (ÝAGLAR)

1. Ýaglaryň düzümine girýän karbon kislotalary. Lipidleriň toparlara bölünişi



Himiki gurluşy boýunça ýaglar üç atomly spirt bolan gliseriniň (1,2,3-trioksipropantriolyň) uzynmolekulaly karbon kislotalary (palmitin, stearin, olein we başg.) bilen emele getiren çylşyrymly efirleridir.

Lipidler – ýaglaryň umumy ylmy ady bolup, olar öz molekulalaryna girýän karbon kislotalarynyň düzümine görä birnäçe toparlara bölünýärler. Lipidler esasan gaty we suwuk ýaglara bölünýärler. Suwuk ýaglaryň düzüminde doýmadyk häsiýetli karbon kislotalarynyň galyndylary agdyklyk edýärler, gaty ýaglarda bolsa – doýan häsiýetli karbon kislotalarynyň galyndylary köp bolýarlar.

2. Ýaglar: tebigatda ýaýraýşy we orny, düzümi, gurluşy, fiziki we himiki häsiýetleri. Türkmenistanyň ýaga baý ösümlükleri we ýurtda azyklyk ýagyny öndürmegiň meseleleri

Lipidler (grekçe “lipos” – ýag) – haýwan, ösümlik we mikroorganizmleriň öýjüklerinden tetrahlormetan, dietil efiri, benzol ýaly organiki eredijiler bilen bölünip alynýan polýar bolmadyk kiçi molekulýar organiki maddalar. Uzak döwrüň dowamynda lipidler öýjükleriň ýaşaýşy üçin zerur bolan metabolitleriň ýangyç gorlary, käbir gorap saklaýjy reaksiýalara gatnaşmak ýaly we ş.m. ýönekeý funksiýalara eýedirler diýen düşünje saklanyp gelipdir. Emma soňky ýyllarda geçirilen düýpli barlaglaryň netijesinde lipidlere biologiki membranalaryň aktiw komponentleriniň rolunyň degişlidigi subut edildi.

Taryhy maglumat. Haýwan we ösümlik ýaglary hökmünde lipidler bilen adamzat gadymy zamanlardan bäri iş salyşyp gelipdir. Gadymy Müsürde (biziň eramyzdan öň 4-3 – nji müňýyllyklar) sygyr süýdünden ýag almany başarypdyrlar, Assiriýada (biziň eramyzdan öň 14-19-njy asyrlarda) üwelen çigidi gyzgyn suw bilen çaykap ýag alypdyrlar. Köp ýurtlaryň halklary ýaglary asyrlaryň dowamynda diňe iýmit serişdesi däl-de, eýsem yşyk çeşmesi hökmünde (şemlerde), hem-de derman we kosmetiki serişde hökmünde ulanyp gelipdirler. Ortaýer deňziniň töweregindäki ýaşaýjylar üçin ýaglaryň esasy çeşmesi görnüşinde zeýtun agajy, Demirgazyk Ýewropa ýurtlarynda bolsa zygyr we süýt ulanylyp gelnipdir.

Ýaglaryň tehniki täzeden işlenilmegi XVIII asyrda, esasan-da, sabyn önümçiliginiň giňelmegi bilen başlandy. Soňky ýüzýyllyklarda ýaglaryň giňden ulanylmagy ýuwujy serişdeleriň, azyk emulgatorlarynyň, çalgý materiallarynyň, reňkleýji-laklaýjy örtgüleriň we ş.m. öndürilmegi bilen düşündirilýär. Mysal üçin, ýaglaryň tiz guraýan ýag reňklerini taýýarlamakda giňden ulanylmagy suratkeşlik sungatynyň taryhynda örän uly rol oýnady, çünki ol dünýäniň genial suratkeşleriniň deňi-taýy bolmadyk eserleriniň geljek nesiller üçin saklanyp galmagyna mümkinçilik döretdi.

Ýaglaryň ilkinji element seljermesini belli fransuz himigi A.Lawuazýe (1743-1794) geçirip, olaryň esasan ugleroddan,

wodoroddan we kisloroddan ybaratdygyny subut edipdir. Onuň pikirine görä, gantlar we krahmal “ýaglaryň okisleri” bolup, ösümlüklerde kömürturşy gazy CO_2 suwuň molekulasy bilen birleşip ýaglary emele getirýär, şol bir wagtyň özünde bolsa kislorody bölüp çykarýar. Lipidleriň himiýasy boýunça ilkinji tejribeleri Şwed himigi Karl Wilgelm Şeýele (1742-1786) amala aşyrypdyr, şu işlerde ol gliserini açypdyr we onuň hem haýwan, hem-de ösümlük ýaglarynyň hökmany düzüm bölegidigini subut edipdir. 1811-nji ýylda fransuz himigi M.Şewrýol (1786-1889) doňuz ýagyndan alnan sabyny kislotalar bilen işläp, ýag, stearin, palmitin, olein we ýaglaryň düzümine girýän beýleki kislotalary, 1812-nji ýylda bolsa adamlaryň öt haltasynda döreýän daşlarynyň düzüminden holesterini bölüp alypdyr, ýaglary iki topara, ýagny aşgarlaryň täsirinde gidrolizlenýän we gidrolizlenmeýän ýaglara bölüp, gliserinden we ýag kislotalaryndan emele gelen ýaglaryň gidrolizlenýän ýaglara degişlidigini görkezipdir. M.Şewrýol organiki eredijilerde ereýjiligine baglylykda ýag kislotalaryny bölüp almagyň täze usulyny ylyma girizipdir. Bu işleriň netijelerini ol 1823-nji ýylda çykan “Ýagly maddalaryň himiki öwrenilişi” atly kitabynda beýan edipdir.

Bertlo Pýer Ežen Marselen (1827-1907) atly belli fransuz alymy M.Şewrýolyň işlerini dowam etdirip, gliserinden we ýagyň düzümine girýän kislotalardan 1854-nji ýylda ilkinji bolup ýag molekulasyny sintezläp alypdyr. Ol holesteriniň spirtler klasyna degişlidigini subut edipdir. Şol döwürde nemis wraçy Ýu.Fogel adamyň arteriýasynyň ateromatoz blýaşkalarynda holesteriniň toplanýandygyna göz ýetiripdir. Şundan kän wagt geçmänkä (1859) fransuz himigi Wýurs Adolf Şarl (1817-1884) ýagyň düzümine girýän karbon kislotalarynyň kümüş duzlaryny 1,2,3-tribrompropan bilen gyzdyp ýag molekulalaryny sintezläp alypdyr.

Takmynan şol döwürde tebigy çeşmeleriň düzüminden ilkinji fosfolipidler we glikolipidler bölünip alnypdyr. Ilkinji nobatda M.Gobli (1847), soňra F.A. Hoppe-Zaýler (1877) towuk ýumurtgasynyň sarysyndan we adam beýnisinden

lesitin (grekçe “lekitos” – ýumurtga sarysy) atly lipidi bölüp alypdyrlar. 1884-nji ýylda inlis wraçy J.Tudikum özüniň “Beýniniň himiki düzümi boýunça gollanma” atly kitabynda fosfolipidleriň uniwersal biologiki ähmiýeti baradaky düşüňjäni öňe sürýär. Ol “fosfatidler haýwan bioplazmasy bolsun, ösümlik bioplazmasy bolsun – islendik bioplazmanyň himiki ruhunyň esasyny düzmek bilen, özlerinde birbirlerinden düýpli tapawutlanýan häsiýetleri jemländigikleri üçin örän dürli funksiýalary ýerine ýetirip bilýärler. Olaryň fiziki häsiýetleriniň arasynda öwrenmäge in mynasyby – kolloidleri emele getirmäge bolan ukybydyr. Şunuň ýaly häsiýeti bolmadyk bolsa beýni ýaşap we öz funksiýasyny ýerine ýetirip bilmezdi, umuman, islendik bioplazma kolloid halatyna baglydyr” – diýip belleýär. J. Tudikum beýniden düzüminde azot we fosfor saklaýan lipid fraksiýasyny bölüp alyp, ony kefalini diýip atlandyrypdyr hem-de kefaliniň gidroliziniň netijesinde etanolaminiň emele gelyändigine göz ýetiripdir. Ol ilkinji bolup iki sany sfingolipidiň – sfingomiýeliniň we serebrozidiň häsiýetlerini jikme-jik öwrenipdir.

Mundan soňra lipidleriň himiýasynyň ösüşi örän haýallaýar, çünki lipidleri bölüp almak we arassalamak işi himiýada örän kyn amala aşyrylýan işleriň biridir. Şonuň üçin şol döwürde lipidleriň himiýasy Schmierchemie (“hapa himiýa”) adyny alypdyr. Diňe XX asyryň 50-nji ýyllaryndan başlap hromatografiýa usulynyň açylmagy bilen lipid himiýasy ýaglaryň gurluşyny kesgitlemäge we olary tanamaga doly girişdi. Galyberse-de, 1960-1964 ýý. R.Kunyň we E.Klenkiň laboratoriyalarynda sfingolipidoz keseli bilen kesellän adamlaryň beýnisiniň düzüminden E.Klenk tarapyndan baryp-ha 30-njy ýyllaryň ahyrlarynda bölünip alnan beýni gangliozydleriniň esasy dördüsiniň (G_{M1} , G_{D1a} , G_{D1b} , G_{T1b}) gurluşy doly subut edildi. Lipidleriň himiýasynyň häzirki döwri biologiki membranalary öwrenmeklik bilen baglanyşyklydyr.

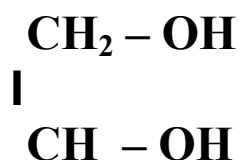
Lipid molekularynyň düzülişiniň umumy prinsipleri

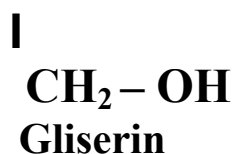
Himiki gurluşy boýunça lipidler iňňän köpdürlidirler. Olaryň düzümine spirtler, ýag kislotalary, azotly esaslar, fosfor kislotalary, uglewodorlar we ş.m. girýärler.

Emma, gurluşynyň şunuň ýaly köpdürliligine garamazdan, biologiki membrananyň lipidleri ýeke-täk prinsip boýunça düzülenidir. Lipidleriň molekularynyň düzümine, bir tarapdan, suwda eremeýän, ýagny gidrofob (lipofil) uzyn uglewodorod galyndysy, beýleki tarapdan – polýar başjagazlar adyny alan has tagaşykly ýerleşen gidrofil toparlary girýärler. Şeýle amfifil (goşalaýyn häsiýete eýe bolan) molekular toplanyma, ýa-da üýşmäge (agregasiýa) ukyply bolýarlar. Şol ýagdaýda molekularyň lipofil toparlary, gidrofob faza düşmäge ymtylyp, üznüksiz polýar däl oblastlary emele getirýärler, polýar toparlar bolsa gidrofob faza bilen suwuň arasynda bölüniş araçägini emele getirýärler. Emele gelen lipid üýşmeginiň (agregatynyň) gurluşy olaryň düzümine girýän komponentlere baglydyr.

Lipidleriň ilkilenji toparlara bölünişiniň kesgitleýji belgisi hökmünde molekularyň gidrofil we gidrofob uçastoklaryny baglaşdyryjy zwenonyň tebigaty ulanylýar. Şeýle zwenonyň roluny iki ýa-da üç sany gidroksil toparyny saklaýan köpatomly alifatiki spirtler oýnaýarlar.

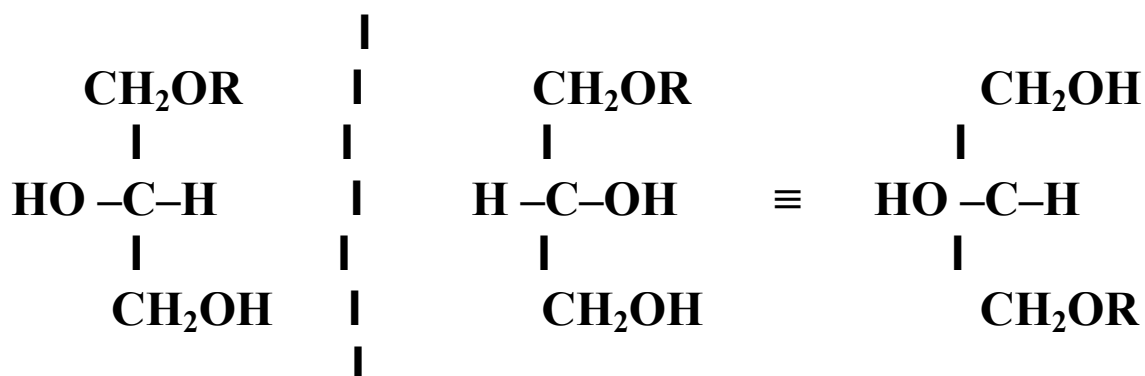
Gliseriniň esasynda emele gelen lipidler. Tebigatda duş gelýän lipidleriň ýarpysyndan gowragy gliserolipidler toparyna, ýagny gliseridlere degişlidir, olaryň ählisi üçatomly spirt – gliseriniň (1,2,3-propantriolyň) önümleridir.



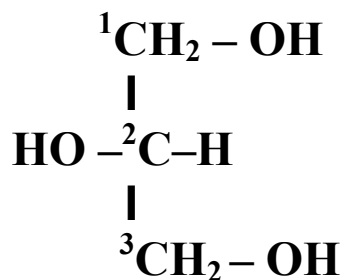


Gliserolipidlerde molekulanyň gidrofob bölegini gliseriniň iki sany gidroksil topary bilen çylşyrymly efir baglanyşygy arkaly birleşen ýag kislotalary düzýärler. Polýar gliserolipidlerde gliseriniň üçünji gidroksil topary gidrofil başjagazy (kellejigi) bilen baglanyşyklydyr.

Gliseriniň önümlerinde birinji we üçünji uglerod atomlarynyň ýagdaýy birmeňzeş däl, tapawutlydyr, çünki gliseriniň diňe bir $\text{CH}_2\text{-OH}$ -ynyň OH toparynyň ýag kislotalarynyň galyndysy bilen çalyşylmagy molekulanyň merkezi CH-OH -yndaky uglerod atomyny assimetriki ýagdaýa geçirýär, netijede bütün molekulada hiral (optiki aktiw) ýagdaýa eýe bolýar.

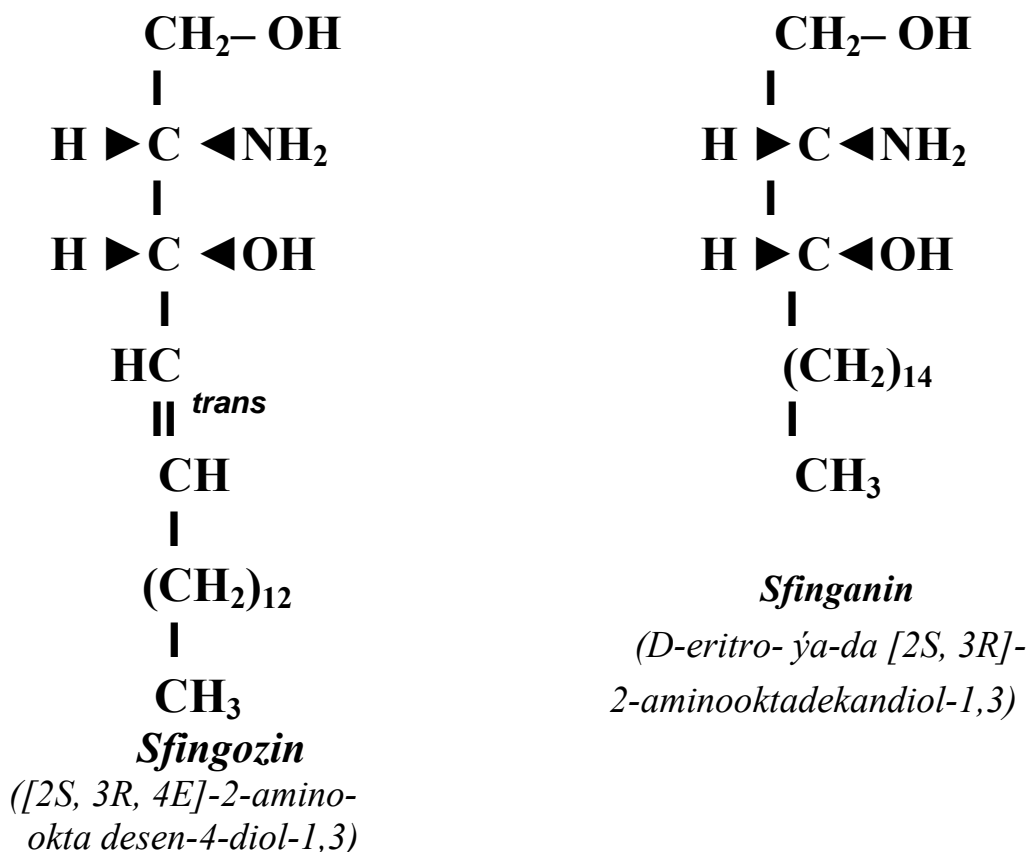


Uglerodyň asimmetriki atomyndaky toparlaryň konfigurasiýasy (D ýa-da I, R ýa-da S) gliserin aldehidi hataryna deňşililigine görä anyklanýar, ýagny gliseriniň molekulasyndaky birinji, ikinji ýa-da üçünji uglerod atomlaryndaky toparlaryň ýagdalary stereospesifikasi nomerleniş (stereospesifik numbering) sistemasyna laýyklykda tapawutlandyrylýar (sn simwoly bilen belgilenýär): haçanda Fişeriň proyeksiýasynda C-2 atomdaky gidroksil topary çep tarapda ýerleşen bolsa, onda C-2 atomynyň depesinde ýerleşen uglerod atomyna 1 tertip nomeri, C-2 atomynyň aşagynda ýerleşen uglerod atomyna bolsa 3 tertip nomeri dakylýar:



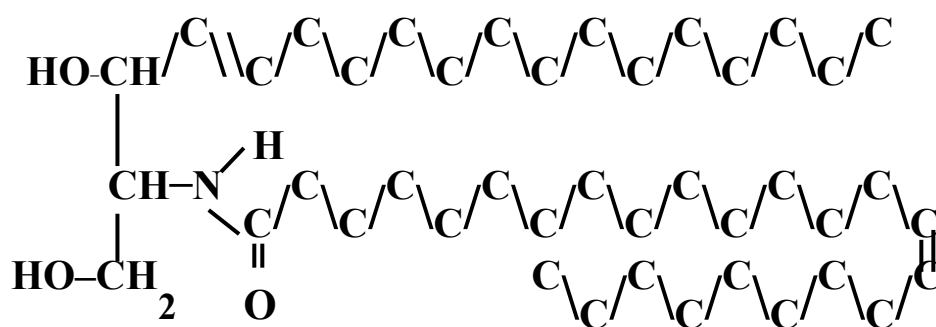
Organizmleriň öýjüklerinde gliserolipidler bilen bir hatarda diol lipidleri diýilýänleriniň hem bardygy anyklanyldy. Diol lipidlerinde spirt komponentleriniň roluny 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol we ş.m. ýerine ýetirýärler.

Organizmleriň sfingolipidlere baý uçastogy nerw dokumalarydyr, olar, esasan-da, beýnide köp duş gelýärler.



Sfingolipidleriň ählisinde sfingozin esaslary ýag kislotalary bilen amid baglanyşygy bilen sepleşendirler; emele gelen maddalar seramidler ady bilen bellidirler. Adatça olar sfingolipidleriň dargamagy netijesinde, ýa-da bolmasa

sfingolipidleriň biosintezi döwründe aralyk maddalar görnüşinde emele gelyärler.



Seramid (N-nerwonol-sfingozi)

Lipidleriň aýratyn toparlary

Ýag kislotalary. Lipidleriň gurluşynyň köpdürlüligi esasan olaryň düzümine girýän ýag kislotalarynyň dürürlügi bilen kesgitlenilýär. Häzirki döwürde uglewodorod zynjyrynyň şahalanýşynyň derejesi we häsiýeti, ikili baglanyşygynyň sany we ýagdaýy, gaýry funksional toparlarynyň tebigaty we häsiýeti, uglerod zynjyrynyň uzynlygy we ş.m. boýunça tapawutlanýan 200-den gowrak ýag kislotalary bardyr. Haýwan we ösümlik organizminiň düzümine girýän ýag kislotalarynyň molekulalary, adatça uglerod atomlarynyň jübüt sanyndan ybaratdyrlar. Olaryň aglabasy uglerod atomlarynyň 16-, 18- we 20-sanysyny saklaýarlar. Tebigy ýag kislotalarynyň ýönekeýje wekillerine umumy formulasy



bolan, şahalanmadyk uzyn zynjyrdan ybarat doýan ýag kislotalary deňlidirler. Bu görnüşli ýag kislotalary baradaky maglumat tablisada berilýär.

Iň giňden ýaýran tebigy ýag kislotalary

Tablisa

Kod bel gisi*)	Gurluşy	IUPAC-nyň kadasyna görä at berlişi	Köne (taryhy) ady
<i>Doýan ýag kislotalary</i>			
C _{12:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	n-Dodekan kislotaşy	Laurin k-tasy
C _{14:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	n-Tetradekan k-tasy	Miristin k-tasy
C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	n-Geksadekan k-tasy	Palmitin k-tasy
C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	n-Oktadekan k-tasy	Stearin k-tasy
C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	n-Eýkozan kislotaşy	Arahin k-tasy
C _{22:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	n-Dokoza kislotaşy	Begen k-tasy
C _{24:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	n-Tetrakozan k-tasy	Lignoserin k-t
<i>Monoyen (bir sany ikili baglanyşyk saklaýan) ýag kislotalary</i>			
C _{14:1}	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH	sis-Tetradesen-9-k-tasy	Miristolein k-t
C _{16:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH	sis-Geksadesen-9-k-tasy	Palmitolein k-t
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH	sis-Oktadesen-9-k-tasy	Olein k-tasy
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₉ -COOH	sis-Oktadesen-11-k-tasy	Waksen k-t
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₉ -COOH	trans-Oktadesen-11-k-ta	trans-Waksen k-t
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH(CH ₂) ₄ COOH	sis- Oktadesen-6-k-tasy	Petroselin k-t
C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	sis-Dokozen-13-k-tasy	Eruk k-tasy
<i>Poliýen (köp sanly ikili baglanyşyk saklaýan) ýag kislotalary</i>			
C _{18:2}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₂ -(CH ₂) ₆ COOH	sis, sis-Oktadekadiýen-9,12-kislotaşy	Linol k-tasy
C _{18:3}	CH ₃ CH ₂ (CH=CHCH ₂) ₃ -(CH ₂) ₆ COOH	sis, sis, sis-oktadekatriýen-9,12,15- kislotaşy	Linolen k-tasy
C _{20:3}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₃ -(CH ₂) ₅ COOH	sis, sis, sis-Eýkozatriýen-8,11,14-kislotaşy	Digomo-γ-linolen k-tasy
C _{20:4}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₄ -(CH ₂) ₂ COOH	sis, sis, sis, sis-eýkozatriýen-5,8,11,14-kislotaşy	Arahidon k-ta.

*) Sanlar ýag kislotalarynyň zynjyryndaky uglerod atomlarynyň we ikili baglanyşygyň sanyny görkezýär.

Tablisada görkezilen kislotalaryň arasynda ýag kislotalarynyň sintetazasy diýilýän fermentiň iň ilkinji emele getirýän önümi bolan palmitin kislotaşy CH₃(CH₂)₁₄COOH

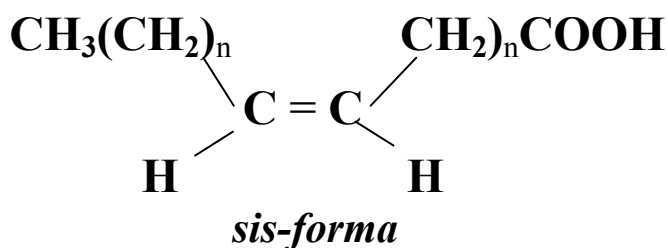
(C_{16:0}) esasy orny tutýar, çünki ol topardaky kislotalaryň iň esasylyry bolan stearin, laurin, miristin we beýleki käbir kislotalaryň emele gelmegine gatnaşýar.

Süýdemdirijilerde we bakteriýleriň birnäçesinde palmitin we stearin kislotalary monoýen kislotalarynyň iki sany giňden ýaýranlarynyň, ýagny palmitolein hem-de olein kislotalarynyň öňbaşçylarynyň (предшественник) roluny oýnaýarlar. Tebigy monoýen kislotalarynyň ählisi *sis*-izomerlerdir.

Monoýen kislotalary



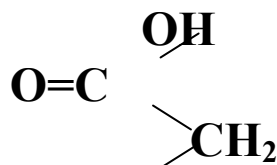
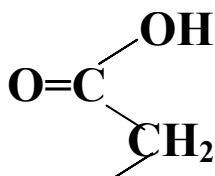
Umumy formulasy

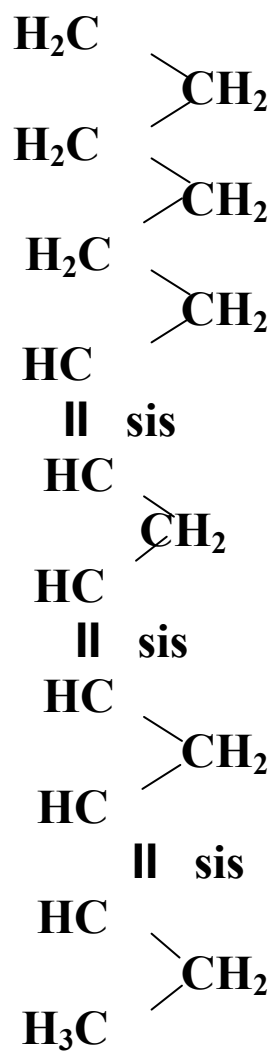
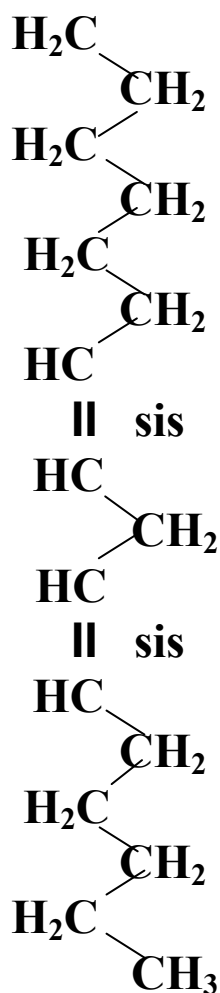


Süýdemdirijileriň ýaglarynda we ösümlikleriň lipidlerinde poliýen kislotalarynyň ep-esli mukdary bardyr. Poliýen kislotalarynyň ählisi biri-biriniň arasy metilen topary –CH₂– bilen sepleşen *sis*-ikili baglanyşyklary saklaýarlar. Netijede ýag kislotalarynyň molekulasynda bir ýa-da birnäçe gezek gaýtalanýan –CH=CH–CH₂–CH=CH– toparlary emele gelýärler, şonuň üçin ol kislotalara diwinilmetan hataryna degişli ýag kislotalary diýýärler. Olaryň ählisi şu aşakda gňrkezilen umumy formula arkaly şekillendirilip bilner:



Poliýen ýag kislotalary





Linolen (sis,sis,sis-oktadekatriýen-9,12,15) kislotalary

Linol (sis,sis-oktadekadiýen-9,12) kislotalary

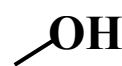
Linol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ we linolen kislotalary $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ haýwan we adam organizmlerinde emele gelip bilmeýärler, olar organizme diňe iýmit arkaly barýarlar. Bu kislotalaryň organizmiň ýag aýlanyşygynda iňňän zerurdygy sebäpli, olary çalyşyp bolmaýan ýag kislotalary diýip atlandyrýarlar. Arahidon we digomo- γ -linolen kislotalary organizmde bolup geçýän prostaglandinleriň we leýkotriýenleriň biosintezine gatnaşýarlar.

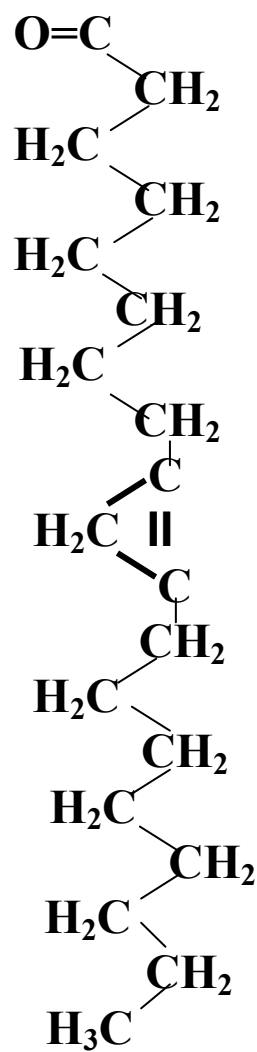
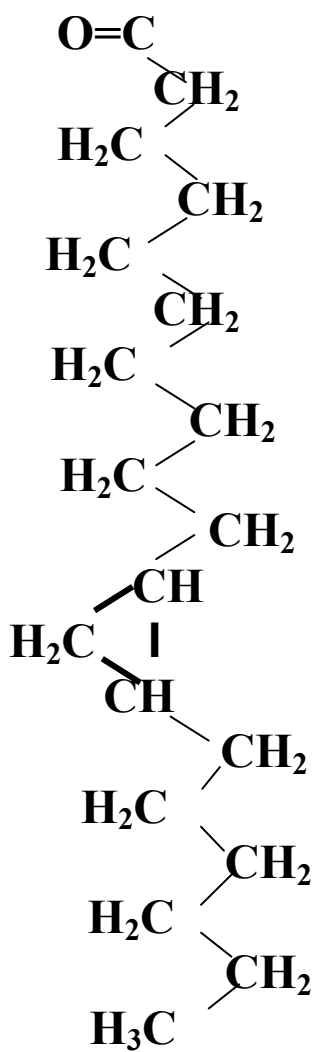
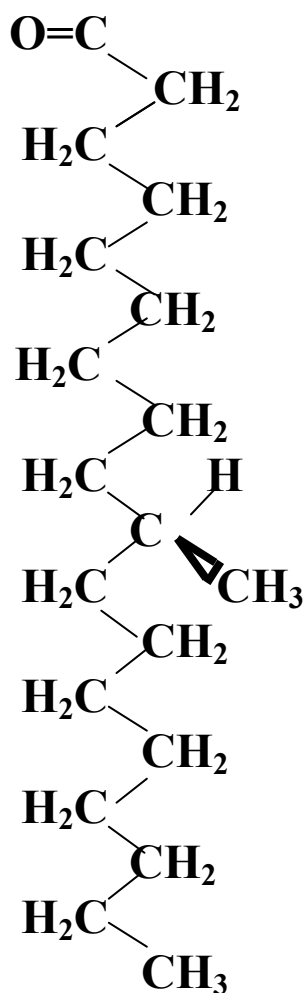
Uglerod atomlarynyň dogry zynjyrlaryndan duran doýan we doýmadyk karbon kislotalary bilen bir hatarda tebigatda uglerod atomlarynyň şahalanan zynjyryndan ybarat bolan ýag kislotalary hem duş gelýär. Hususan-da olara inçekesel bilen kesellän adamlaryň içegelerinde ýaşayan tuberkulýoz taýajygynda giňden ýaýran tebigy tuberkulostearin kislotalary degişlidir.

Käbir bakteriýalarda we ösümlüklerde siklopropan halkasyny saklaýan ýag kislotalarynyň, mysal üçin, laktobasill we strikul kislotalarynyň bardygy anyklanyldy. Bu kislotalaryň biosintezi S-adenozilmetioniniň molekulasyndaky metilen $-CH_2-$ toparynyň monoýen kislotalaryndaky ikili baglanyşygyna göçmegi netijesinde amala aşyrylýar.

Galyberse-de, tebigy lipidlerde 2(3)-gidroksipalmitin, 2(3)-gidroksistearin, 2-gidroksilignoserin (serebron) kislotalary ýaly gidroksikislotalar hem duş gelýärler, adatça olar bakteriýalaryň öýjükleriniň düzüminde bolýarlar.

Ýokary ýag kislotalarynyň sabyn diýlip atlandyrylýan duzlary ýuwujy serişdeler hökmünde giňden ulanylýar. Olaryň ýuwujylyk täsiri kiriň ýaglary emulgirlemekden we ondaky maýda gatyja bölejikleri suspendirlemekden ybaratdyr. Suwda ereýän sabynlar, ýagny ýokary ýag kislotalarynyň natriý duzlary (gaty sabynlar) we kaliý duzlary (suwuk sabynlar) kirlerden has-da gowy arassalaýarlar. Olar arak (tualet) we hojalyk sabynlarynyň esasyny tutýarlar. Sabynlar emulsiýalary, sintetiki lateksleri, köpürjikleri durnukly etmek üçin hem-de dürli tipli goşundylar görnüşinde, struktura berkidiji goşuntgy hökmünde we ş.m. ulanýarlar.





Tuberkulostearin (D-10-metiloktadekan) kislotaly

Laktobasill (sis-11,12-metilen-oktadekan) kislotsy

Strikul (sis-9,10-metilen-oktadesen-9) kislotasy

İymek üçin ulanylýan ýaglar

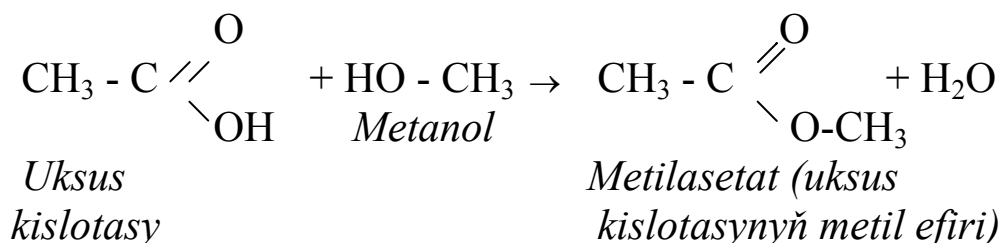
Ýaglar beloklar we polisaharidler (gantlar) bilen bir hatarda haýwanlar üçin iň esasy energiýa çeşmesi bolup hyzmat edýärler. Ondan başga-da ýaglar haýwan organizmini daşky sredanyň zyýanly täsirinden (sowukdan, yssydan, radiasiýadan, zyýan beriji mör-möjeklerden, kesel ýaýradyjy mikroorganizmlerden we ş.m.) goraýjylyk wezipesini hem ýerine ýetirýärler.

Himiki gurluşy boýunça ýaglar üç atomly spirt bolan gliseriniň (1,2,3-trioksipropantriolyň) uzyn molekulaly karbon kislotalary (palmitin, stearin, olein we başga) bilen emele getiren çylşyrymly

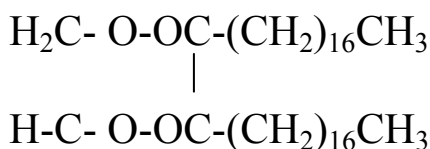
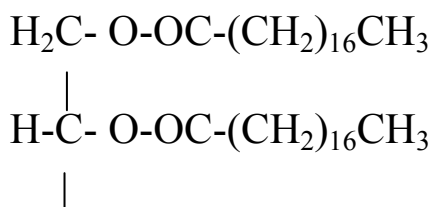
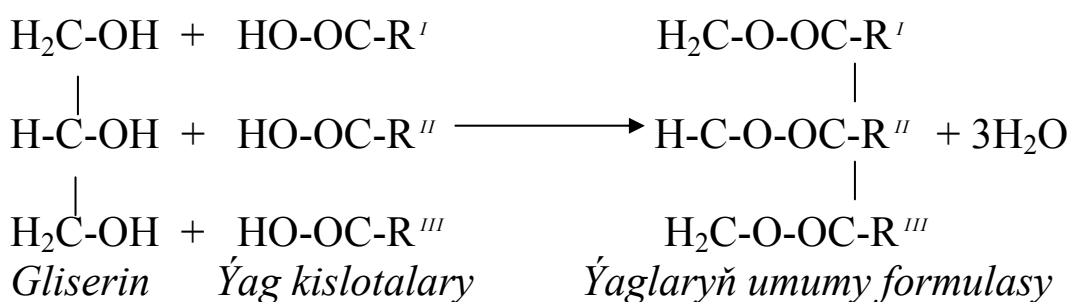
efirleridir.

Ýokarda aýdylyp geçilişi ýaly, karbon kislotalary hem-de spirtler güýçli mineral kislotanyň (meselem, kükürt kislotasynyň) gatnaşmagynda gyzdyrylanda **çylşyrymly efir** we suw emele getirmek bilen täsirleşýärler (**eterifikasiýa täsirleşmesi**). Bu reaksiýa öwrülişiklidir, ony ahyryna çenli ýetirmek üçin suwy baglanyşdyrmak (meselem, konsentrirlenen kükürt kislotasy bilen) talap edilýär ýa-da çylşyrymly efiri peregonka (bugardyp sowatmak) arkaly başga gaba ýygnamak talap edilýär.

Çylşyrymly efiriň düzümine spirtiň kislorod atomy girýär (ýagny, kislotanyň molekulasynda gidroksil toparynyň ornunyň tutulmagy bolup geçýär):



Edil şonuň ýaly, gliserinden we uzynmolekulaly karbon kislotalaryndan ýaglaryň emele gelişini şu aşakdaky ýaly göz önüne getirmek mümkin:



$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$$

Tristearin (1 asilli gliserid)

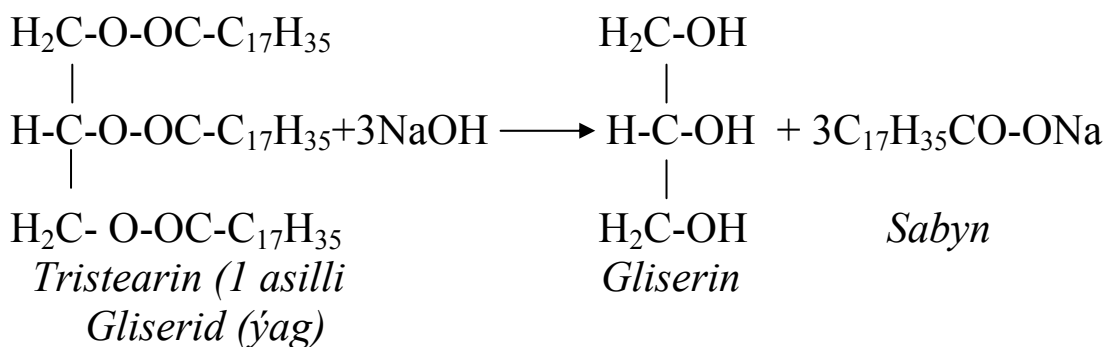
$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$$

Oleodistearin (2 asilli gliserid)

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$$

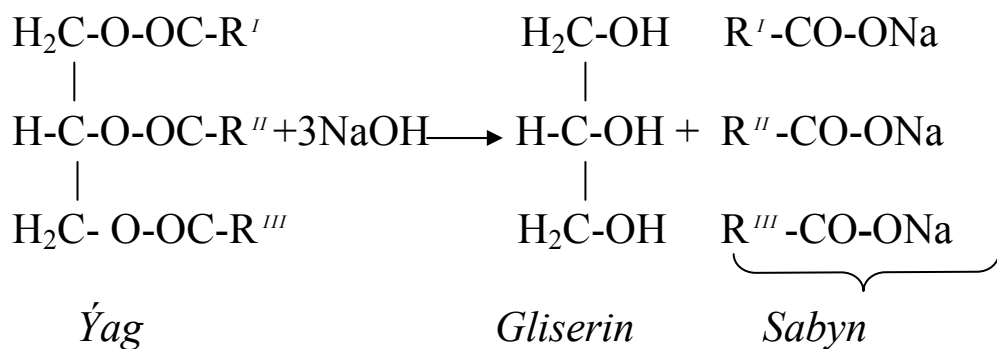
Oleopalmitostearin (3 asilli gliserid)

Ýaglaryň himiki häsiýetlerini esasan olaryň mineral kislotalar bilen gyzdyrylanda gliserin molekulasyňy we karbon kislotalaryny emele getiriş reaksiýalary, aşgarlar bilen gyzdyrylanda bolsa gliserini we sabynlary, ýagny karbon kislotalarynyň natriý duzlaryny (gaty sabyn) we kaliý duzlaryny (suwuk sabyn) emele getiriş reaksiýalary kesgitleýärler.



3. Sabynlar we detergentler (üsti aktiw maddalar). Emeli ýuwujy serişdeler

Ýokarda görkezilişi ýaly, sabynlar ýokary molekulaly karbon kislotalarynyň natriý we kaliý duzlary bolup, olary ýaglary aşgarlar bilen gaýnatmak arkaly alýarlar:

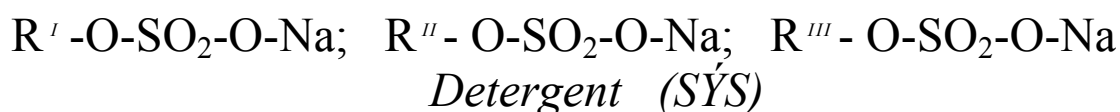


Bu ýerde R' -, R'' -, R''' - ýag kislotalarynyň galyndysy ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ -, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ -, $\text{C}_{15}\text{H}_{33}$ -).

Sabynlar geým-gejimleri we beýleki zatlary kirden arassalamak üçin ulanylýan maddalardyr, ol prosese ýuwmak diýilýär.

Sabynlaryň ýuwujylyk ukyby arassa kadaly minerallaşan suwlarda oňat ýüze çykýar, ýogyn (ýokary minerallaşan) suwlarda olaryň ýuwujylyk häsiýetleri örän peselip, käbir halatlarda kiri ýuwup aýryp hem bolmaýar. Çünki suwuň düzümindäki kalsiý we magniý ionlary (Ca^{2+} we Mg^{2+}) sabynyň düzümindäki natriý we kaliý (Na^{1+} we K^{1+}) ionlaryny gysyp çykarýarlar we ýag kislotalarynyň suwda ýaramaz ereýän kalsiý we magniý duzlaryny emele getirýärler. Netijede olar çökme emele getirýärler, sabynlaryň ýuwujylyk ukyby peselýär.

Şonuň üçin senagatda soňky döwürlerde sabyny çalyşyjy ýuwujylygy güýçli serişdeler – detergentler, ýa-da, başgaça – sintetiki ýuwujy serişdeleri (SÝS) öndürilýär. Detergentlerde sabyndaky karboksil toparynyň galyndysynyň ($-\text{CO}-\text{O}-$) ýerine culfat topary ($-\text{SO}_3-\text{O}-$) girizilendir, çünki ol topar suwdaky kalsiý we magniý ionlary bilen emele getiren duzlary suwda oňat ereýärler. Netijede detergentleriň ýuwujylygy ýogyn suwlarda hem örän ýokarydyr.



Bu ýerde R' -, R'' -, R''' - ýag kislotalarynyň galyndysy ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ -, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ -, $\text{C}_{15}\text{H}_{33}$ -).

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Lipidler näme? Olar haýsy toparlara bölünýärler?
2. Ýaglar diýip nähili düzümlü we häsiýetli maddalara aýdylýar?
3. Ýaglaryň tebigatdaky orny olaryň haýsy häsiýetleri bilen kesgitlenýär?
4. Ýaglar dürli toparlara haýsy görkezijilere görä bölünýärler?
5. Sabynlar diýip nähili düzüme eýe bolan maddalara aýdylýar?
6. Sabynlaryň ýuwujylyk häsiýetlerini nähili düşündirmeli?
7. Näme sebäpden sabynlaryň ýuwujylygy ýogyn suwlarda ep-esli derejede peselýär?
8. Detergentler diýip nähili maddalara aýdýarlar? Olaryň düzüminiň we häsiýetleriniň ýaglaryňkydan tapawudy nämelerden ybarat?
9. Türkmenistanda ýag, sabyn we sintetiki ýuwujy serişdeleri öndürmegiň geljegi barada aýdyp beriň.

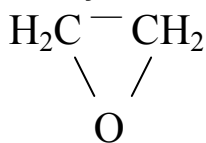
TEMA 16

GETEROHALKALYLAR WE NUKLEIN KISLOTALARY

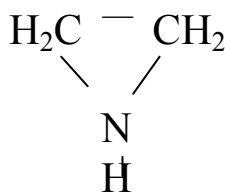
1. Geterohalkaly birleşmeler, olaryň toparlara bölünişi. Baş we alty agzaly geterohalkaly maddalar azotly, kükürtli, kislorodly geterohalkalylar. Hlorofilliň we geminiň gurluşy barada düşüňjeler

Geterohalkaly birleşmeler diýip öz düzüminde halka şekilli ulgamlary saklap, halkany emele getirmäge ugleroddan başga azot, kislorod we kükürt elementleriniň atomlary gatnaşýan maddalara aýdylýar. Şoňa görä-de bu maddalar azotly, kislorodly, kükürtli geterohalkalylara bölünýärler. Düzümindäki halkanyň ululygyna görä 3-agzaly, 4-, 5-, 6-, we köp agzaly geterohalkaly birleşmeler bolýarlar. Mundan başga-da doýan we doýmadyk geterohalkalylar hem bardyr.

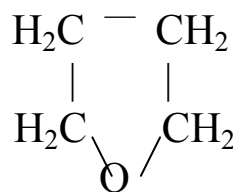
Mysal üçin:



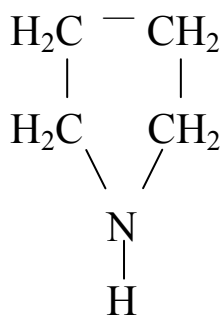
Etilenoksid



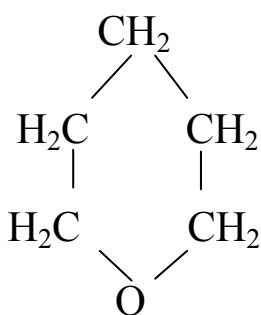
Etilenimin



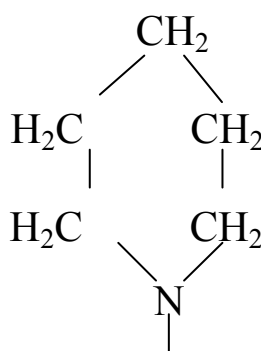
Tetragidrofuran



Pirrolidin

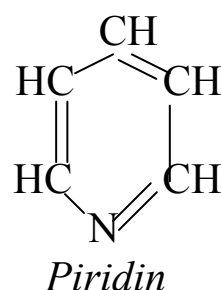
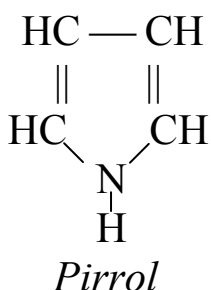
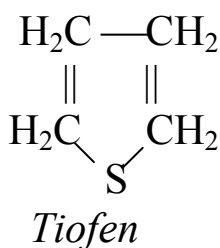


Piran

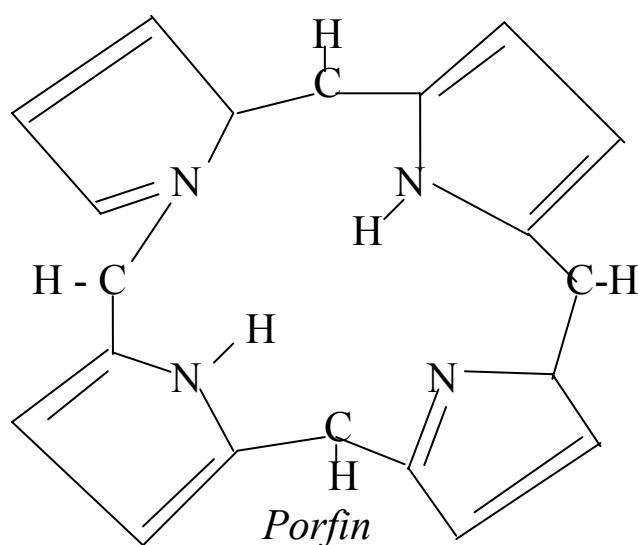


H Piperidin

Doýmadyk geterohalkaly birleşmelere mysallar:



1929-njy ýylda G.Fişer pirrolyň önümi bolan pirrol aldegidinden ilkinji bolup ganyň gemininiň esasyň düzýän porfiniň ýadrosyňyň sintezledi. Porfin ýadrosy 4 sany pirrol halkasyndan ybarat bolup, iňňän täsin häsiýetlere eýedir, ýagny ol 26 sany umumylaşan elektrony saklamak bilen, güýçli aromatik häsiýete eýedir.



Gemiň molekulasy kislorody öýkenden dokuma geçirijidir, kömürturşy gazyny bolsa dokumadan öýkene geçirip, dem alma prosesini amala aşyrýar.

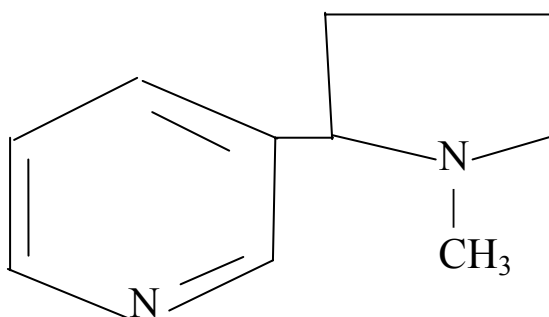
Ösümlikleriň ýapragynda fotosintez prosesini amala aşyrýan hlorofilliň molekulasyňyň esasynda hem porfin ýadrosy bardyr.

2. Alkaloidler barada umumy düşüňjeler. Türkmenistanyň alkaloidlere baý bolan ösümlikleri

Alkaloidler - azotly geterosiklikli birleşmeler bolup, olar haýwanlaryň we ösümlikleriň organizmine güýçli täsir ediji maddalardyr.

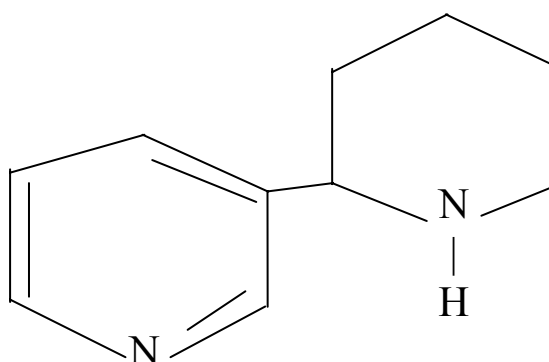
Alkaloidler köplenç ösümlüklerde emele gelyärler, şonuň üçin ösümlükler alkaloidleri almagyň iň esasy çeşmesi bolup hyzmat edýärler. Türkmenistan özünde alkaloid saklaýan ösümlüklere örän baýdyr. Oldürek, temmäki, ýüzärlük, borjak we başga ösümlükler alkaloidleri almak üçin ulanylýarlar.

Temmäkiniň iň esasy alkaloidi nikotindir, onuň molekulasy piridin hem-de pirrolidin ýadrolaryndan ybaratdyr:



Nikotin

Daşoguz welaýatynda giňden ýaýran ýabany ösümlük bolan öldürikden anabazin alkaloidi alynýar. Anabazin we nikotin zyýanly mör-möjeklere garşy ulanylýan fungisid häsiýetine eýe bolan alkaloidlerdir:

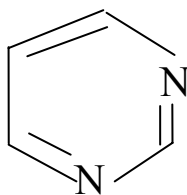


Anabazin

Bulardan başga-da, gigrin, koniin, atropin, kokain, morfîn, hinin, kolhisin we ş.m. alkaloidler ir wagtdan bäri belli bolup, olar dürli keselleri bejermek üçin giňden ulanylýarlar.

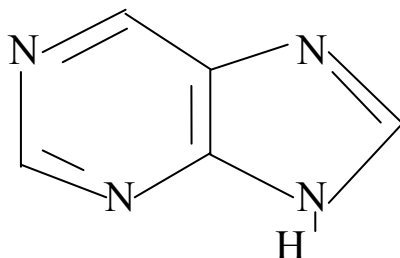
3. Purin we pirimidin esaslary. Nuklein kislotalary: toparlara bölünişi, ilkinji gurluşy, bilogik ähmiýeti. Dezoksiribonuklein (DNK) we ribonuklein (RNP) kislotalarynyň ähmiýeti. Genetiki kod barada düşünje.

Pirimidiniň ýadrosy esasan tebigy maddalar bolan vitaminleriň, kofermentleriň hem-de nuklein kislotalarynyň (urasil, timin we sitozin) düzüminde gabat gelýärler.



Pirimidin

Purin ady bilen belli bolan ýene-de bir geterosiklikli birleşme tebigi maddalaryň, esasan-da nukleýin kislotalarynyň esasyňy düzýär.



Purin

Purin we pirimidin esaslary ady bilen belli bolan sianin, guanin (purinler), sitozin, urasil, timin (pirimidinler) ähli janly-jandarlaryň nesilden nesile geçiş maksatnamasyny amala aşyryjy maddalar bolan **dezoksiribonuklein kislotalarynyň (DNK)** we **ribonuklein kislotalarynyň (RNK)** esaslary - nuklein kislotalarynyň düzümine girýärler. Şeýlelikde, ýaşayyşy goldaýjy maddalar bolan purinleriň we pirimidinleriň ähmiýeti öz-özünden düşnüklidir.

Talybyň bilimini barlamak üçin sowallar.

1. Geterohalkalylar diýip nämä aýdylýar we olar nähili toparlara bölünýärler?
2. Ganyň düzümindäki gemiň we ösümlüklerde fotosintez hadysasyny amala aşyrýan hlorofilliň esasy bolup durýan geterohalkalylar olaryň haýsy toparyna degişli?
3. Geterohalkaly birleşmeleriniň tebigatdaky ähmiýeti barada aýdyp beriň.
4. Alkaloidler nähili maddalardyr we olar haýsy häsiýetlere eýedirler?
5. Alkaloidleriň nirlerde ulanylýandygy we olaryň ähmiýeti barada aýdyp beriň.
6. Gemin we hlorofilliň esasy haýsy geterohalkaly birleşme düzýär we olaryň ähmiýeti nämeden ybarat?
7. Purin we pirimidin esaslary barada aýdyp beriň.
8. Ribonuklein kislotalarynyň (RNK) we dezoksiribonuklein kislotalarynyň (DNK) gurluşy hem-de olaryň biologiki ähmiýeti barada aýdyp beriň.

TEMA 17

FIZIOLOGIKI AKTIW MADDALARYŇ ESASY METABOLITLERI WE IŇ WAJYP TOPARLARY

Janly organizmde fermentler diýlip atlandyrylýan biologiki katalizatorlaryň gatnaşmagynda iňňän köp sanly dürli-dürli himiki reaksiýalar bolup geçýär. Şol reaksiýalary **maddalaryň çalyşmagy** ýa-da **metabolizm** diýip atlandyrýarlar. Metabolizm iki sany ugry öz içine alýar - **k a t a b o l i z m** hem-de **a n a b o l i z m**.

Katabolizm iýmit bilen bilelikde janly organizme gelip girýän maddalaryň dargamagyny öz içine alýan bolsa, anabolizm janly organizmlere zerur bolan maddalaryň düzümi we gurluşy boýunça ýönekeýräk bolan maddalardan emele gelmegine (sintezlenmegine) aýdylýar. Katabolizm prosesinde organiki maddalar kislorodyň gatnaşmagynda okislenýärler, şonuň üçin ol energiýanyň ýylylyk görnüşinde bölünip çykmagy bilen bolup geçýär. Anabolizm prosesinde bolsa janly organizmlere zerur bolan tebigy organiki maddalaryň ýönekeýräk maddalardan emele gelmegi energiýanyň siňdirilmegi (ýuwudylmagy) bilen bolup geçýär.

“Biosintez” termini janly organizmde onuň ýaşamagy üçin zerur bolan maddalaryň başga maddalardan *in vivo* emele gelmegi bilen bolup geçýän reaksiýalary öz içine alýar. Şeýlelikde, anabolizmi janly organizmlerde bolup geçýän biosintetiki prosessleriň toplumy diýip kesgitlemek bolar.

Organiki maddalaryň elektron we giňişlikdäki gurluşyna esaslanyp hem-de olaryň iň wajyp önümleriniň reaksiýa ukyplylygynyň prinsiplerini göz önünde tutup, şu bölümde metabolizmde gatnaşýan organiki maddalaryň fiziologiki häsiýetleriniň olaryň gurluşyna baglylygyna seredilýär. Şu meseläni çözmek Organiki himiýa ylymynyň esasy maksady bolup durýar. Bölümde seljerilýän organiki maddalaryň aglabasy polifunksional ýa-da geterofunksional birleşmelere degişlidir.

Janly organizmlerde gecýän proseslere gatnaşýan geterofunksional organiki maddalar

Bu bölümde ýokarda seredilen aminospirtleriň, oksikarbon kislotalarynyň, aminokislotalaryň, aldegido- we ketokislotalaryň himiki hem-de fiziologiki häsiýetleriniň olaryň gurluşy bilen baglanyşygyna seredilýär.

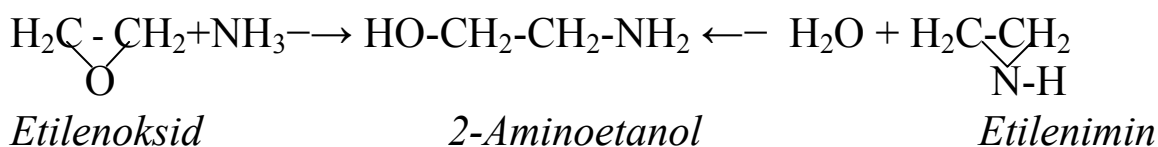
Bu maddalarayň himiki we fiziologiki häsiýetlerini olaryň monofunksional önümleriniň häsiýetleri kesgitleýär. Emma, molekulada bir wagtyň özünde birnäçe funksional toparlaryň bolmagy olaryň molekulasynda özboluşly häsiýetleriň ýüze çykmagyna getirýär. Olar bu maddalaryň organizmlerde ýüze çykarýan biologiki häsiýetlerini üpjün edýärler.

Aminospirtler.

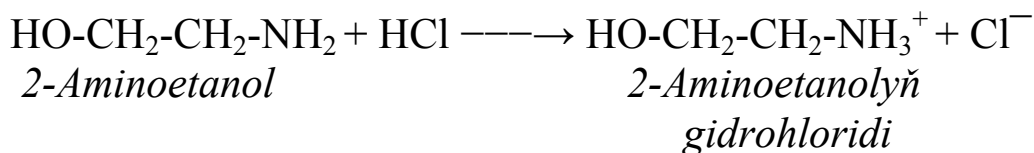
Molekulasynda şol bir wagtyň özünde hem amino- hem-de gidroksil toparyny saklaýan maddalara aminospirtler diýilýär

Uglerodyň bir atomynda bu iki topar berk saklanyp bilmeýärler (ammiagyň bölünip çykmagy netijesinde karbonil birleşmeleri, ýa-da bolmasa suwuň bölünip çykmagy netijesinde iminler emele gelýärler). Şonuň üçin aminospirtleriň iň sada wekili 2-aminoetanoldyr. Onuň molekulasyndaky iki sany dürli funksional toparyň (-NH_2 we -OH) her haýsy goňşy uglerod atomlarynda ýerleşendir.

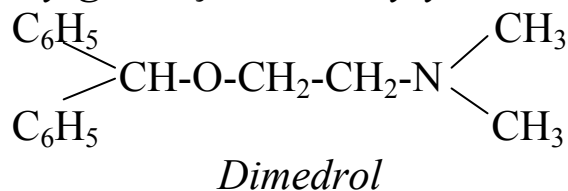
2 - a m i n o e t a n o l (β -etanolamin, kolamin) – çylşyrymly lipidleriň düzüm komponenti (15-nji tema seret) bolup, ony etilenokside ammiak ýa-da etilenimine suw täsir etdirip alýarlar:



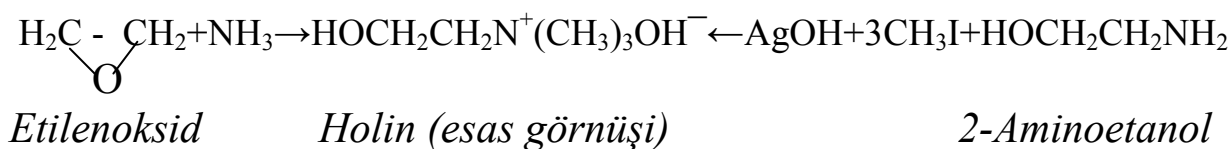
2-Aminoetanol – ýokary temperaturada gaýnaýan (171°C) goýy suwuklyk. Güýçli kislotalar bilen durnukly duzlary emele getirýär



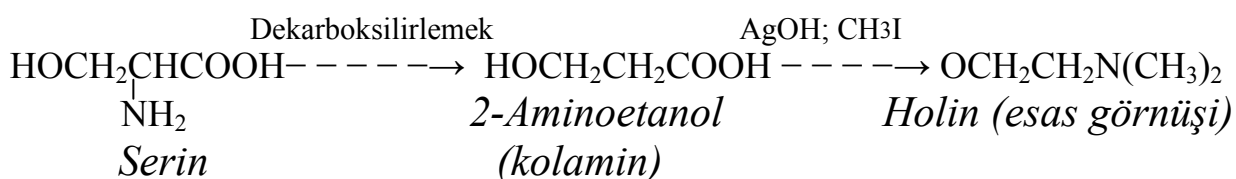
2-Aminoetanolyň önümi bolan dimedrol antiallergent serişdesi bolup, gowşak ukladyjy häsiýete hem eýedir. Adatça gidrohlorid duzy görnüşinde ulanylýar.



Etilenoksidden ýa-da 2-Etanolaminden beýleki bir ajaýyp aminospirti – holini almak mümkin:

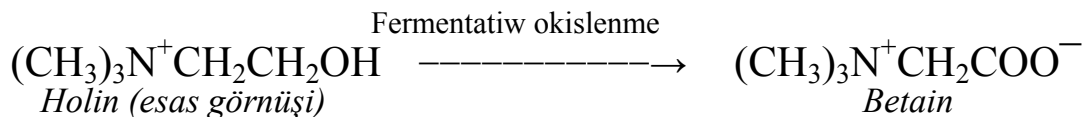


H o l i n (trimetil-2-gidroksietilammoniý gidroksidi) – çylşyrymly lipidleriň düzüm komponentidir (15-nji tema seret). Adam we haýwan organizminde ýag çalyşygyny kadalaşdyryjy maddalaryň metabolizminde ähmiýeti örän uly bolan witamine meňzeş maddadyr. Organizmde holin α-aminokislotalar hataryna degişli bolan serinden 2-etanolaminiň (kolaminiň) üsti bilen emele gelýär:



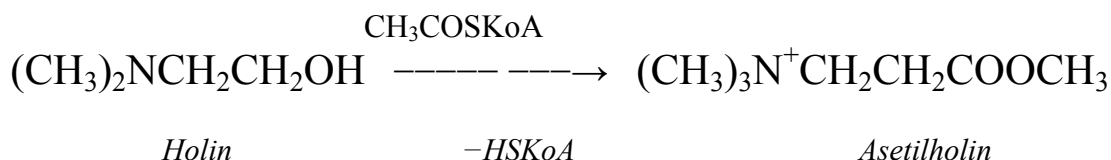
Holiniň degidratasiýasynyň netijesi bolan *neyrin* maddasy $\text{CH}_2=\text{CHN}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ iňňän zäherli madda bolup, ol beloklar çüýrände emele gelýär.

Holiniň esas görnüşi (erkin holin) *in vivo* okislenende **b e t a i n** diýlip atlandyrylan bipolar ion emele gelýär, ol organizmde giňden ýaýran transmetilleme reaksiýalarynda metil toparynyň çeşmesi bolup hyzmat edýär.

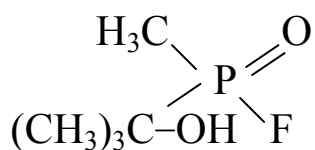


Holiniň çylşyrymly efirleri örän wajyp biologiki roly oýnaýarlar. Holiniň fosfatly önümleri organizmleriň öýjük membranalarynyň zerur gurluşyk materialy bolan fosfolipidleriň strukturasynyň esasyny düzýärler.

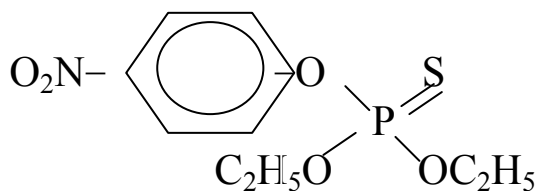
Holiniň uksus kislotasy bilen emele getiren çylşyrymly efiri – a s e t i l h o l i n nerw dokumalarynda dörän nerw heserlenmesini (nerwnoýe wozbuždeniýe) geçirmekde araçy maddanyň (neýromediatoryň) roluny oýnaýar. Ol organizmde holiniň A asetilkofermentiniň (CH_3COSKoA) gatnaşmagynda asetilirlenmegi netijesinde emele gelýär.



Asetilholinesteraza fermentiniň ingibirlenmegi (katalizatorlyk häsiýetiniň peseldilmegi) netijesinde organizmde asetilholiniň toplanmagy bolup geçýär, bu bolsa nerw impulslarynyň yzygiderli geçirmegine, netijede muskul dokumalarynyň üznüksiz işlemegine (sokraşşeniýe) getirýär. Şunuň ýaly ýagdaýlar insektisidleriň (zyýanly mör-mojeklere garşy ulanylýan maddalaryň) we nerwnoparalitiki (nerwleri hatardan çykaryjy) fosfororganiki maddalaryň – *zariniň*, *tabunyň* we *başg.* täsirinde ýüze çykýarlar. Olar asetilholinesterazanyň aktiw merkezindäki seriniň galyndysy bilen birleşip, bu fermentiň ingibirlenmegine (täsiriniň peselmegine) sebäp bolýarlar.



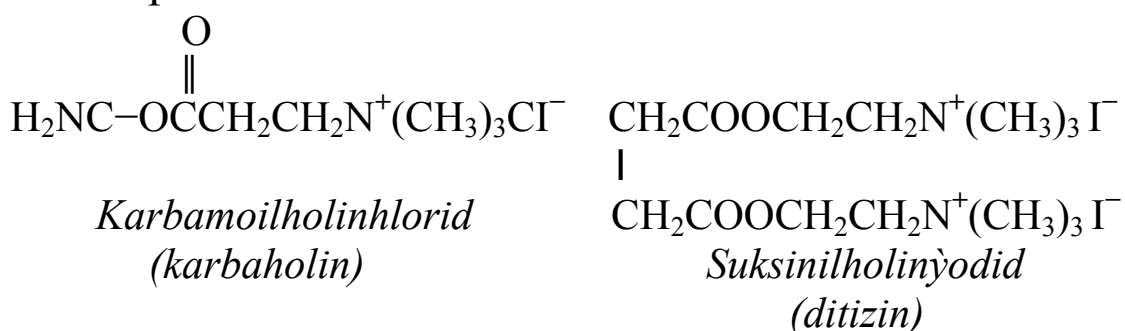
Zarin (“nerw gazy”)



Tiofos (insektisid)

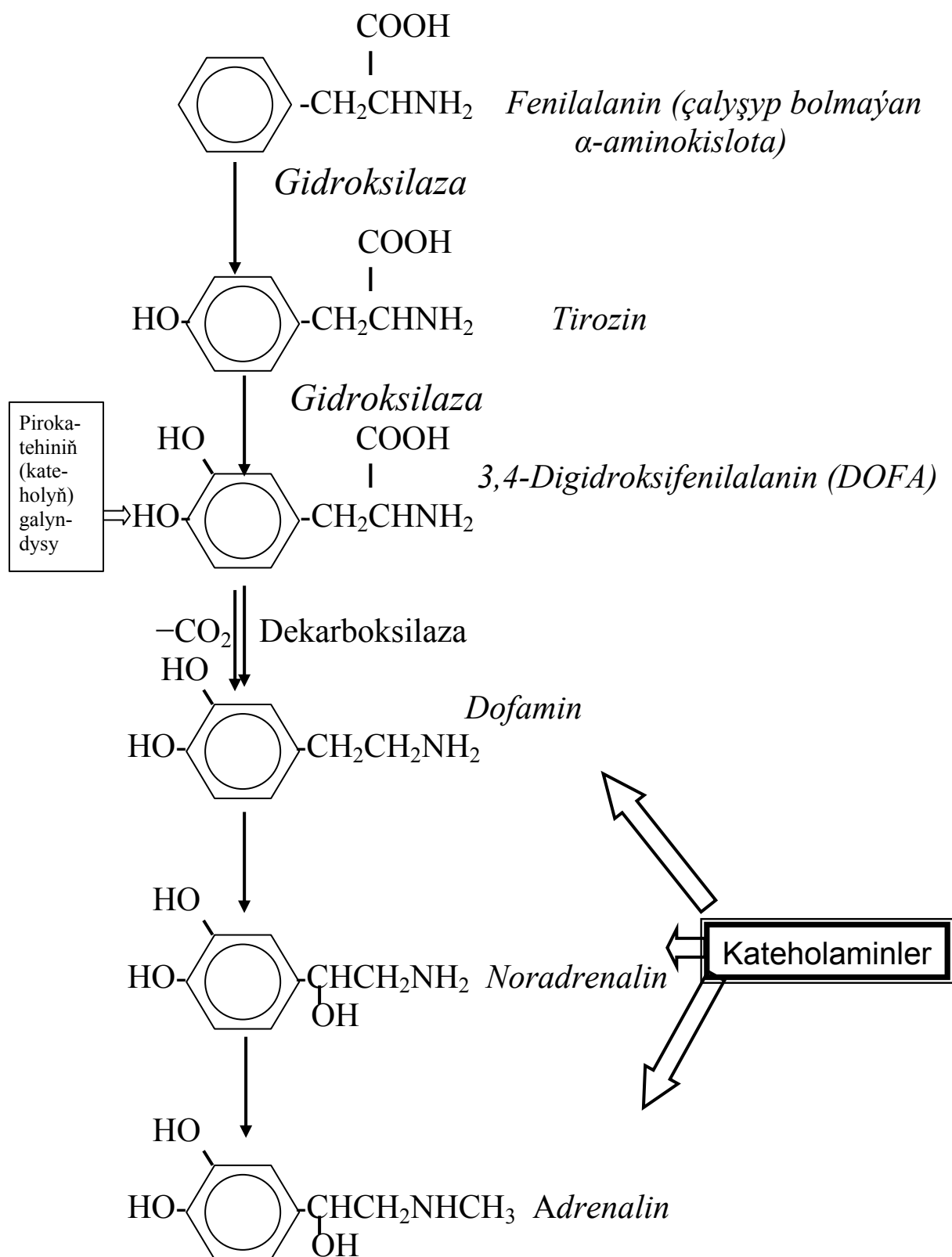
Medicina praktikasynda holiniň dürli önümleri ulanylýar. Mysal üçin, asetilholinhlorid $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ damarlary giňeldiji serişdesi hökmünde ulanylýar. Holiniň karbamin kislotasy bilen emele getiren efiri bolan karbamoilholinhlorid (karbaholin) – holinuretan holinesteraza fermentiniň täsirinde gidrolizlenmeýändigini sebäpli holinden has aktiw we täsiri uzak wagtda dowam edýär. Holiniň ýantar kislotasy bilen emele getiren efiri - suksinilholiniýodid (ditilin) myşşany gowşadyjy häsiýetine eýedir.

Öz düzüminde struktura bölegi görnüşinde pirokatehiniň (1,2-digidroksibenzolýň, katehol) galyndysyny saklaýan aminospirtler



organizmda wajyp rol oýnaýarlar, olary kateholaminler diýip atlan-dyrýarlar.

K a t e h o l a m i n l e r - metabolizm prosessiniň netijesinde organizmda emele gelýän aminleriň, ýagny biogen aminleriň wekilleridir. Kateholaminleriň organizmdaki biosintezi çalyşyp bolmaýan α -aminokislota bolan fenilalaniniň molekulasy esasynda amala aşyrylýar (surata seret). Suratyň iň soňunda getirilen üç sany madda – d o f a m i n, n o r a d r e - n a l i n, a d r e n a l i n kateholaminlere degişlidirler. Adrenalin böwreküsti mázleriniň beýni gatlagynyň gormonydyr, noradrenalin we dofamin bolsa bu maddalaryň biosintezinde olaryň önbaşçylary (predşestwenniki) bolup hyzmat edýärler. Dofamin, noradrenalin we adrenalin hem, edil asetilholin ýaly, nerw impulslaryny damarlar boýunça geçirijiniň roluny oýnaýarlar.

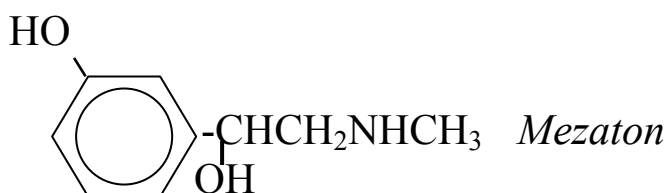
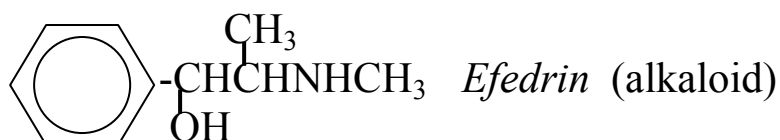


Surat. Kateholaminleriň biosinteziniň prinsipial ýoly.

Adrenalin ýüregiň işini sazlaşdyrmaga we uglewodlaryň çalyşygyna gatnaşýar. Fiziologiki stressiň dürli görnüşlerinde

ol gana geçýär (“gorky gormony”) hem-de adam we havwan organizminde howsala döremegine sebäp bolýar. Adrenaliniň aktiwligi onuň reseptoryna molekuladaky hiral merkeziniň konfigurasiýasynyň täsiri bilen düşündirilýär.

Tebigy we sintetiki fiziologiki aktiw maddalaryň arasynda gurluşy boýunça kateholaminlere iň ýakyny efedrin (alkaloid) we sintezlenip alnan madda - mezatondyr.



Talybyn bilimini barlamak ucin sowallar.

1. Fiziologiki aktiw maddalar diýlip haýsy maddalara aýdylýar we olar nähili toparlara bölünýärler?
2. Metabolit sözi nämäni aňladýar?
3. Geterofunksional toparlar diýlip nähili toparlara aýdylýar?
4. Aminospirtleriň tebigatdaky roly we olar haýsy häsiýetlere eýedirler?
5. Benzolyň fiziologiki aktiw önümleri we olaryň ähmiýeti barada aýdyp beriň.
6. Geterosiklikli aktiw maddalar we olaryň ähmiýeti nämeden ybarat?
7. Purin we pirimidin esaslary, ribonuklein kislotalary (RNK) we dezoksiribonuklein kislotalary (DNK) barada aýdyp beriň.

TEMA 18

OBA HOJALYGYNDA ULANYLYÁN ORGANIKI MADDALAR. DAŞKY GURŞAWY GORAMAK MESELELERI

1. Biologiki deňagramlylyk we adamzadyň tebigata täsiri. Pestisidler we olaryň toparlara bölünişi. Insektisidler, insektisid gormonlar. Fungisidler. Gerbisidler. Organizmleriň ösüşini sazlaýjy maddalar

Adamzadyň tebigata täsiri netijesinde ýer ýüzünde münlerçe ýyllaryň dowamynda janly-jandarlar we jansyz tebigatyň arasynda emele gelen deňagramlylyk kem-kemden bozulýar. Şol deňagramlylygy saklamak üçin geçirilýän çäreleri tebigaty goramak diýip atlandyrýarlar.

Ekinleriň hasyllylygyny artdyrmak üçin ulanylyan dökünler, hapa-haşal otlaryň, zyýanly mör-möjekleriň garşysyna ulanylyan pestisidler diýen umumy at bilen belli bolan maddalar ýokarda agzalan şol deňagramlylygy bozýan zatlardyr. Şonuň üçin olary iňňän seresaplylyk bilen ulanmak zerurdyr.

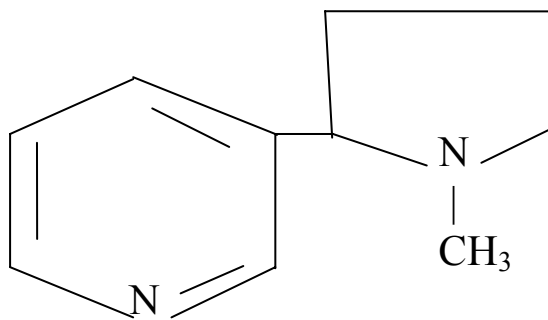
Adamlara, haýwanlara we ösümliklere zyýan beriji mör-möjekleriň şu güne çenli belli bolan sany 70 müňden geçýär, olary ýok etmek we zyýansyzlandyrmak üçin güýçli täsir ediji himiki maddalaryň (pestisidleriň) 600-den gowragy ulanylýar.

Emma, muňa garamazdan, zyýanly mör-möjekleriň we kesel döredijileriň täsirinde her ýyl oba hojalyk önümleriniň hasyllynyň başdan bir bölegi ýok bolýar.

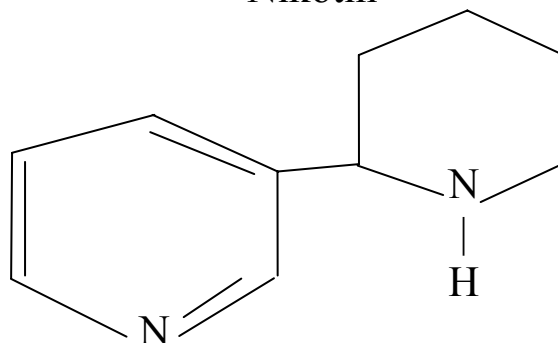
Şeýle giň möçberli we uly göwrümlü pestisid önümçiligini daşky gurşawa zyýan bermez ýaly edip guramak ösen ýurtlaryň önünde ör boýuna duran iň kyn meseleleriň biridir.

Pestisidler özleriniň täsirine görä şu toparlara bölünýärler:

1. Insektisidler - zyýanly mör-möjekleriň garşysyna göreşmek üçin ulanylyan zäherli maddalar (nikotin, anabazin-sulfat):

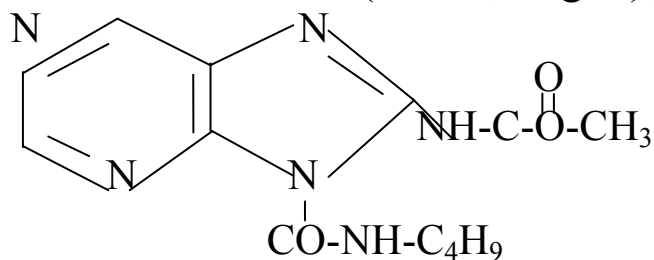


Nikotin



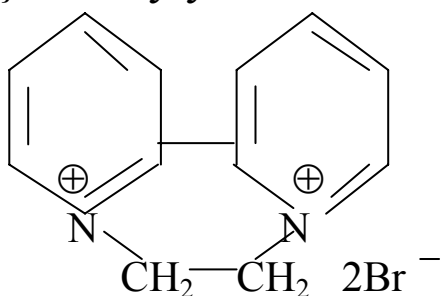
Anabazin

2. Fungisidler - kesel dörediji kömelejikleriň garşysyna göreşmek üçin ulanylýan zäherli maddalar (benlat, uzgen);



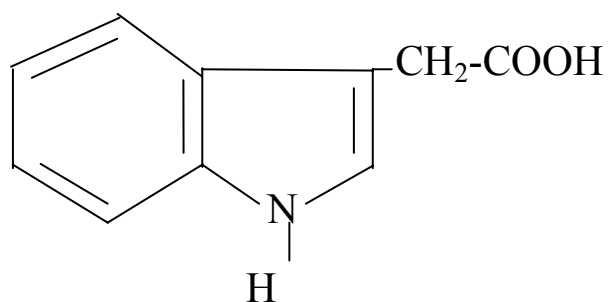
Benlat (benomil)

3. Gerbisidler - hapa-haşal otlaryň garşysyna göreşmek üçin ulanylýan zäherli maddalar (dikwat, parakwat, region).



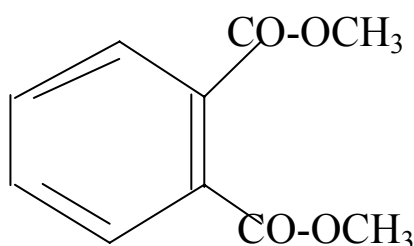
Dikwat (N,N-etil-2,2'-dipiridiliý dibromid)

4. Ösümlikleriň ösüşini kadalaşdyrýan maddalar (*stimulýatorlar* – indoliluksus kislotasy; *defoliantlar* – ösümlikleriň ýapragyny düşüriji maddalar; *desikantlar* – ösümlikleriň artykmaç güllerini we gunçalaryny aýyryjy maddalar; *retordantlar* – ösümlikleriň baldaklaryny berkidiji maddalar we ş.m.).



Indoliluksus kislotasy

5. Repellentler – adamlara, haýwanlara we ösümlüklere zyýan beriji mör-möjekleri kowmak üçin ulanylýan himiki maddalar (ftal kislotasynyň dimetil we dietil efirleri – dimetil- we dietilftalatlar).



Ftal kislotasynyň dimetil efiri (Dimetilftalat)

6. Attraktantlar – zyýanly mör-möjekleri özüne çekiji maddalar.

7. Hemosterilizatorlar – zyýanly mör-möjekleriň köpelmeginiň önüni almak üçin ulanylýan maddalar.

4. Daşky gurşawy goramagyň we ondan rejeli peýdalanmagyň Organiki himiýa degişli meseleleri. Türkmenistanda bu meseläniň çözülişi.

Ýokarda aýdylyşy ýaly, adamzadyň tebigata täsiri netijesinde ýer ýüzünde münlerçe ýyllaryň dowamynda janly-jandarlar we jansyz tebigatyň arasynda emele gelen deňagramlylyk kem-kemden bozulýar. Şol deňagramlylygy saklamak üçin tebigaty goramak ylymynyň ündeýän dürli çäreleri geçirilýär.

Meýdanlarda ulanylýan dökünleriň, zawodlaryň zyňyndylarynyň, olarda ulanylýan suwuň derýalara, köllere, deňizlere, ummanlara düşýän mukdary ýyl-ýyldan köpeliýär.

Netijede, peýdaly jandarlaryň, ösümlikleriň we mikroorganizmleriň sany azalýar, keselçilik köpeliýär, weýrançylyk giňeliýär. Şonuň üçin tebigaty goramak problemsy häzir adamzadyň önünde duran problemalaryň in wajyplarynyň biridir.

Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň tagallasy bilen biziň ýurdumyzda tebigaty goramak meseleleri üstünlikli çözüliýär. Diýarymyzda gurulýan zawodlar, fabrikalar şu döwrün in ýokary talaplaryna dogry getiriliýär. Şäherlerimizi bagy-bossanlyga öwürmek üçin Hormatly Prezidentimiziň gündelik aladalary netijesinde olar gök öwsüp oturan agaçlar bilen gurşalýar.

Şu ugurda biziň uniwersitetimiziň territoryasy hem görülip-eşidilmedik derejede özgerdi, okuw we ýaşayyş jaýlarymyz düýpli bejerilip, territoriýada dürli-dümen agaçlar, güller ekildi. Hut şu işler hem tebigatymyzy goramak urgunda geçiriliýän çärelere girýär.

Talybyn bilimini barlamak ucin sowallar.

1. Pestisidler diýip nähili maddalara aýdylýar? Olar nähili toparlara bölünýärler?
2. Tebigaty goramak meselesi haýsy problemalary öz içine alýar we ol Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň tagallasy bilen biziň ýurdumyzda hánili çözüliýär?

DÜŞÜNJELERİN ADALGALAR SÖZLÜĞÜ

Absolýut - teýkary.

Alifatiki birleşmeler - molekulasy yzygider birleşen uglerod zynjyryndan emele gelen halkasyz uglewodorodlar.

Alisiklik birleşmeler - molekulasy uglerod zynjyryndan emele gelen aromatik hâsiýete eýe bolmadyk halkaly uglewodorodlar.

Aktiv wodorod - örän ýeňillik bilen täsirleşýän wodorod atomy.

Alkadiýenler - düzüminde ýönekeý σ -baglanyşygy bilen gezekleşip gelýän iki sany goşa (π -) baglanyşygyny saklaýan uglewodorodlar.

Alkaloidler - düzüminde azotly geterohalka saklaýan, esas we güýçli biologiki hâsiýete eýe bolan tebigy organiki maddalar (meselem, morfin, kofein, kodein, nikotin, anabazin we ş.m.).

Alkilirleme - organiki maddalaryň düzümine alkyl toparyny (CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -, we ş.m.) girizmek üçin geçirilýän himiki täsirleşmeler.

Alkogolýatlar - spirtler.

Aldol - ketonlaryň, esasan-da, aldegidleriň özara täsirleşmegi netijesinde suw bilen bir hatarda emele gelýän keton spirti ýa-da aldegid spirti.

Aldol kondensasiýasy - netijesinde suw molekulasynyň bölünip çykmagy we aldolyň (keton spirtiniň ýa-da aldegid spirtiniň) emele gelmegi bilen bolup geçýän ketonlaryň, esasan-da, aldegidleriň özara täsirleşmesi.

Aminler - düzüminde ammiak molekulasyndan emele gelen aminotoparlary ($-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $\equiv\text{N}$) saklaýan organiki maddalar

Aminokislotalar - düzüminde amino ($-\text{NH}_2$) hem-de karboksil ($-\text{COOH}$) toparlaryny saklaýan organiki maddalar.

Amfoterlik - himiki täsirleşmelerde hem kislota, hem-de esas hâsiýetlerini ýüze çykarýan organiki maddalar (meselem, aminokislotalar) .

Anid - naýlon (adipin kislotasy bilen geksametilendiaminiň polikondensasiýa täsirleşmesi netijesinde emele gelyän ýüňe meňzeş poliamid süýümi) .

Anilin - aminobenzol - $C_6H_5-NH_2$ (boýag senagatynda ulanylýan gymmatly çig mal).

Antibiotikler - mikroorganizmleriň bölüp çykarýan we beýleki mikroorganizmleriň ösüşini togtadyan organiki maddalar.

Antioksidantlar - okislenmäniň ingibitorlary, okislenme täsirleşmelerini haýallatmak üçin ulanylýan organiki maddalar.

Antifrizler - erginleriň doňmak temperaturasyny peseltmek üçin ulanylýan maddalar (meselem, 1,2-etandiol ýa-da etilenglikol).

Arenler - düzüminde aromatiki halka saklaýan organiki maddalar

Aromatiki aminler - düzüminde amin ($-NH_2$) toparyny gönüden-göni aromatiki halka birleşdiren görnüşdäki ulgamlary saklaýan organiki maddalar.

Aromatiki birleşmeler - düzüminde ýönekeý σ -baglanyşyk bilen gezekleşip gelyän bir näçe goşa π -baglanyşyklary bolan uglerod (kä halatlada uglerod bilen bir hatarda azot, kislorod, kükürt) atomlaryndan ybarat halka saklaýan organiki maddalar (meselem, benzol we onuň gomologlary).

Aromatiki geterosikller - düzüminde ýönekeý σ -baglanyşyk bilen gezekleşip gelyän bir näçe goşa π -baglanyşyklary bolan uglerod we azot, kislorod, kükürt atomlaryndan ybarat halka saklaýan organiki maddalar (meselem, pirrol, piridin, purin, pirimidin we ş.m.)

Asimmetriki uglerod atomy - çar tarapyna dört sany dürli toparlary birleşdiren tetraedriki uglerod atomy; organiki maddalaryň düzüminde asimmetriki uglerod atomynyň bolmagy olaryň optiki izomerleriniň emele gelmegine alyp gelyär.

- Aspirin** - asetilsalisil kislotasy, salisil (2-oksikarbon) kislotasynyň uksus kislotasy bilen emele getiren çylşyrymly efiri.
- Attraktantlar** - mör-möjekleri özüne çekiji organiki maddalar (meselem, feromonlar, bombikol) .
- Ahirallylyk** - organiki maddalaryň düzüminde olaryň optiki izomerleriniň emele gelmegine sebäp bolýan asimmetriki uglerod atomynyň bolmagy.
- Asetilen** - etin, $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$, awtogen kebşirlemekde giňden ulanylýan ýanyjy gaz.
- Aseton** - propanon, ýa-da dimetilketon, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$.
- Benzil radikaly** - jübtlenmedik elektron saklaýan metilbenzoldan (toluoldan) emele gelen topar - $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^\bullet$.
- Benzil spirti** - oksimetilbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$.
- Borneol** - bornil spiriti, diterpenler toparyna degişli bolan α -pinene HCl täsir etdirip alnan bornilhloridini natriý gidroksidi bilen gyzdryp alýarlar.
- Walentlilik** - dürli molekulalary emele getirmek üçin beýleki element atomlary bilen täsirleşende ýüze çykarýan ýönekeý himiki baglanyşygynyň sany.
- Witaminler** - jandar organizmleriniň ýaşayşyny kesgitleýji fiziologiki işjeň tebigy organiki maddalar.
- Wulkanizasiýa** - rezina almak üçin çig kauçugy kükürt owuntygy bilen gyzdyrmak.
- Gerbisidler** - hapa-haşal otlary ýok etmek üçin ulanylýan himiki maddalar.
- Geteroauksin** - indoliluksus kislotasy - ösümlikleriň ösüşini tizletmek üçin ulanylýan organiki madda.
- Geterosiklikli birleşmeler** - düzüminde uglerod we azot, kislorod, kükürt atomlaryndan emele gelen halka saklaýan organiki maddalar (meselem, pirrol, piridin, purin, pirimidin we ş.m.).
- Gibridleşme** - uglerod atomynyň *s*, *p* we *d* elektron bulutlaryndan häsiýetleri boýunça tapawutlanýan täze

bulutlaryň emele gelmegi (sp^3 -, sp^2 -, sp -, sd^3 -, sd^2 -, sd - gibridleşmeler).

Gidroliz - himiki maddalaryň suwuň molekulasyňyň täsirinde dargamagy.

Gliseratlar - gliseriniň (seret) metal ionlary bilen emele getirýän mono-, di- we tri-metal önümleri.

Gliseridler - gliseriniň karbon kislotalary bilen emele getiren çylşyrymly efirleri, meselem, ýaglar.

Gliserin - 1,2,3-propantriol - ýaglaryň esasyny düzýän üç atomly spirt.

Glýukoza - formulasy $C_6H_{12}O_6$ bolan süýji tagamly 5 atomly aldegid spirti.

Gomologiki hatar - umumy formulalary we himiki häsiýetleri birmeňzeş, biri-birinden CH_2 -topara tapawut edýän uglewodorodlar hatary.

GHS - geksahlorsiklogeksan - $C_6H_6Cl_6$, zyýanly mör-möjeklere garşy ulanylýan güýçli insektisid.

DDT - 4,4-dihlordifeniltrihloretan - $Cl-C_6H_4-CH(CCl_3)-C_6H_4-Cl$, zyýanly mör-möjeklere garşy ulanylýan güýçli insektisid; kanserogen häsiýetini ýüze çykarýandygy sebäpli 1975 ýyldan bäri öndürilmeýär.

Degidratasiýa - organiki maddalaryň düzüminden suwuň molekulasyňy bölüp aýyrmak täsirleşmesi.

Degidrirlеме - organiki maddalaryň düzüminden wodorody bölüp aýyrmak täsirleşmesi.

Dezoksiriboza - düzüminden gidroksil topary aýrylan pentozalar hataryna degişli, DNK molekulasyňyň (seret) düzümine girýän aldoza.

Desikantlar - ösümlikleriň artykmaç güllerini düşürmek üçin ulanylýan himiki maddalar.

Detergentler - sintetiki ýuwujy serişdeler, kükürt kislotasyňyň lauril ýa-da setil spirtleri bilen emele getiren çylşyrymly efirleriniň natriý duzlary.

Defoliantlar - ösümlikleriň ýapraklaryny düşürmek üçin ulanylýan himiki maddalar.

Diterpenler - efir ýaglarynyň düzümine girýän terpenlere degişli düzümi $C_{20}H_{32}$ bolan tebigy organiki maddalar.

DNK - dezoksiribonuklein kislotalary, janly-jandarlaryň nesil maksatnamasyny kesgitleýän tebigy maddalar.

Donor-akseptor baglanyşyk - kompleks birleşmeleri emele getirýän elektron bermäge ukyply toparlar bilen elektron almaga ukyply toparlaryň arasynda ýüze çykýan himiki baglanyşyk.

Izomeriýa - düzümi birmeňzeş organiki maddalaryň molekulalarynyň gurluşynyň üýtgemegi bilen dürli hasiýetli maddalaryň emele gelmegi.

Izopren - 2-metil-1,3-butadiýen - tebigy kauçugyň polimer zynjyryny emele getirýän monomer.

Izoprenoidler - izopreniň (seret) dürli önümleri.

Insektisidler - zyýanly mör-möjekleriň garşysyna ulanylýan maddalar.

Kamfora - iki halkaly monoterpenlere degişli bolan α -pinenden öndürilýän ähmiýetli organiki madda.

Kanifol - skipidar almak üçin sosnanyň şepbigini suw bugy bilen peregonka edilende kolbanyň düýbünde galýan gaty madda; boýag we kagyz senagatlarynda giňden ulanylýar.

Kapron - ω -aminokapron kislotasynyň polikondensasiýasy netijesinde emele gelýän ähmiýetli sintetiki süýüm.

Karotin - α -, β - we γ -karotinler - käşiriň, gülleriň, ýapragyň düzüminde bolýan, düzümi $C_{40}H_{56}$ bolan izoprenoidler hataryna degişli tebigy organiki madda.

Kauçuk - molekulasy izopreniň (seret) polimerleşmesi netijesinde emele gelýän tebigy kauçuk Braziliýada ösýän geweýa agajyndan alynýar, sintetiki kauçuk 1,3-butadiýeniň polimerleşmesi netijesinde emele gelýär.

Kofein - 1,3,7-trimetilksantin, gök çäýyň gury ýapragynda 5% çenli, kofede 3% çenli bolýar.

Krahmal - ösümlükleriň gor hökmündäki iýmit maddalarynyň iň esasydyr; onuň molekulasy α -D-glýukozadan emele gelen dürli polisaharidlerden ybarat bolup, umumy formulasy $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ düzüme gabat gelýär.

Kreking - nebiti gaýtadan işlemekde benziniň çykymyny köpeltmek üçin ony katalizatoryň gatnaşmagyndaky dargatmak usuly.

Lawsan - tereftal kislotasy bilen 1,2-etandiolýň (etilenglikolyň) polikondensasiýasy netijesinde emele gelýän polimer maddasyndan alynýan poliamid süýümi.

Limonen - limon ýagynda we skipidaryň düzüminde bolýan bir halkaly monoterpen - $C_{10}H_{16}$.

Limon kislotasy - 1,2,3-trikarboksipropanol-2 - limonyň şiresiniň 7% tutýan, tebigatda giňden ýaýran organiki kislota.

Lipidler - ýaglar.

Mentol - narpyzyň efir ýagynyň esasy düzýän bir halkaly monoterpen - $C_{10}H_{20}O$.

Mirsen - hmel ösümliginiň efir ýagynyň esasy düzýän açyk zynjyrlý monoterpen - $C_{10}H_{16}$.

HAD - nikotinamidadenin dinukleotid.

Naylon - adipin kislotasy bilen geksametilendiaminiň polikondensasiýasy netijesinde emele gelen poliamid maddasyndan alnan süýüm.

Nikotin - temmäkiniň esasy alkaloidi, güýçli insektisid.

Nikotin kislotasy - witaminleriň B_6 toparynyň hem-de HAD-nyň (seret) esasy düzýän we nikotini (seret) okislemek arkaly alynýan 3-piridinkarbon kislotasy.

Nomenklatura - himiki maddalara at bermek usuly.

Nuklein kislotalary - DNK-nyň we RNK-nyň (seret) molekulalarynyň esasy düzýän tebigy organiki maddalar.

Nukleofil orun çalyşma täsirleşmeleri - nukleofil - grekçe ýadrony, ýagny (+) zarýady gowy görýär diýmekdir.

Bu täsirleşmeler organiki maddalara minus ($-$) zaryadlanan toparlaryň (OH^- , NH_2^-) hüjüm etmekleri netijesinde bolup geçýärler.

Olefinler - alkenler (doýmadyk uglewodorodlar).

Optiki izomeriýa - organiki maddalaryň düzüminde asimmetriki uglerod atomynyň bolmagy netijesinde olaryň optiki izomerleriniň emele gelmegi.

Peptid baglanyşygy - beloklara mahsus bolan $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ baglanyşyk.

Pikrin kislotasý - 2,4,6-trinitrofenol.

α -Pinen - ösümlüklerden alynýan efir ýaglarynyň we skipidaryň esasyny düzýän iki halkaly monoterpen.

Piridin - formulasy $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ bolan baş agzaly azotly aromatik häsiýetli geterosikl.

PMR-spektr - proton magnit rezonans spektri.

Radikallar - jübütlenmedik elektrona eýe bolan organiki toparlar.

Repellentler - jandarlary zyýanly mör-möjeklerden goramak üçin ulanylýan himiki maddalar.

Skipidar - sosna agajynyň şepbigini suwuň bugy bilen peregonka edip alynýan mahsus ysly goýy ýagjymak suwuklyk.

Steroidler - düzüminde siklopentanfenantren ulgamyny saklaýan fiziologiki aktiw tebigy organiki maddalar.

Terpenler - ösümlüklerden bölünip alynýan efir ýaglarynyň esasyny düzýän izopreniň iki molekulasyň birleşip emele getiren tebigy organiki maddalar.

Fenol – oksibenzol.

Fenolýatlar - oksibenzolyň önümleri.

Fenolformaldegid smolalar - fenolyň we garynja aldegidiniň polikondensasiýasy netijesinde emele gelen organiki maddalar.

Formaldegid - garynja aldegidi.

Fermentler - janly organizmlerde bolup geçýän himiki täsirleşmeleriň tizligini çaltlandyrýan tebigy maddalar.

Formalin - garynja aldegidiniň suwly ergini.

Hlorofill - ösümlükleriň ýapragynda fotosintezi (CO_2 -niň we H_2O -nyň esasynda organiki maddalaryň sintezini) amala aşyrýan tebigy madda.

Sellýuloza - molekulasy β -D-glýukozadan emele gelen, umumy formulasy $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ düzüme gabat gelýän polisaharid.

sis- we trans-Izomeriýa - alkenlere mahsus bolan geometriki izomeriýa.

Elektrofil orun çalyşma reaksiýalar - elektrofil - grekçe elektrony, ýagny minus (—) zaryady gowy görýär diýmekdir. Bu täsirleşmeler organiki maddalara (köplenç arenlere) plýus (+) zaryadlanan toparlaryň (OSO_3H^+ , NO_2^+ , Cl^+) hüjüm etmekleri netijesinde bolup geçýärler. Meselem, benzoly sulfirleme, nitrolama, galogenleme, alkilleme, asilleme we ş.m. täsirleşmeler.

ULANYLAN EDEBIÝATLAR

1. „Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry“ Milli Maksatnamasy. **Türkmenistanyň XIV Halk maslahatynyň resminamalarynyň ýygındysy. Aşgabat. Türkmen Döwlet neşirýat gullugy. 2004 ý. 63-81 sah.**
2. **Gurbanguly Berdimuhamedow.** Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr.-A.”Ylym”neşirýaty.2007ý.
3. Türkmenistanyň Ýaşulylarynyň 2009-njy ýylyň 6-njy martynda Türkmenabat şäherinde geçirilen Maslahatynyň maglumatlary. **Aşgabat: “Bereketli toprak” gazetini, 2009 ý. 9-njy marty.**
4. Ю.А. Овчинников. *Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 816 стр.*
5. А.Ф.Махсумов, И.М. Примухамедов. *Биоорганик химия (özbek dilinde. Ýokary okuw mekdepleriniň tebigy bilimlere degişli hünärlerinde okýan talypalary üçin niýetlenen). Тошкент: Ибн Сино номидаги нашриёт-матбоа бирлашмасы, 1993, 432 сах.*
6. И.И. Грандберг. *Органическая химия. М.: Высшая школа, 1987, 480 стр.*
7. И.И. Грандберг. *Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Высшая школа, 1987, 442 стр.*
8. М. Гошаев. *Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. Ашхабад, 1985, 145 стр.*
9. М. Гошаев. *Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. (Издание второе, стереотипное) Ашгабат, 1998, 145 стр.*
10. М. Goşayew. *Organiki himiýa. Laboratoriýa işlerini geçirmek üçin okuw gollanmasy. Aşgabat: TOHI-niň rotaprint neşirýat bölümi, 1996, 43 sah.*

11. M. Goşayew. Organiki himiýa. Laboratoriýa işlerini geçirmek üçin okuw gollanmasy. (Ikinji neşir) Aşgabat: TOHI-niň rotaprint neşirýat bölümi, 2000, 44 sah.
12. А.Н. Нуязов, А.А. Ходжаев. Русско-туркменский словарь химических терминов. Ашгабат. Ылым. 1993.
13. Oba hojalyk önümlerini gaýtadan işlemegiň tilsimaty fakultetiniň dersleri boýunça düzülen adalgalar sözlügi. TOHU. Aşgabat. 2006.

M A Z M U N Y

	Sözbaşy.....	7
<i>Tema 1.</i>	Giriş. Organiki himiýa dersi we onuň meseleleri...	10
<i>Tema 2.</i>	Organiki maddalaryň toparlara bölünişi.	
	Alkanlar.....	15
<i>Tema 3.</i>	Alkenler.....	26
<i>Tema 4.</i>	Alkinler	36
<i>Tema 5.</i>	Diýen uglewodorodlary.....	46
<i>Tema 6.</i>	Alisiklik (halkaly) uglewodorodlar.....	50
<i>Tema 7.</i>	Izoprenoidler, terpenler, steroidler	57
<i>Tema 8.</i>	Arenler (aromatiki uglewodorodlar)	63
<i>Tema 9.</i>	Galogenli organiki birleşmeler.....	71
<i>Tema 10.</i>	Spirtler.....	82
<i>Tema 11.</i>	Fenollar, merkaptanlar we sada efirler.....	130
<i>Tema 12.</i>	Aminler we aminospirtler. Oksobirleşmeler (aldegidler we ketonlar).....	135
<i>Tema 13.</i>	Karbon kislotalary.	146
<i>Tema 14.</i>	Iki esasly we doýmadyk karbon kislotalary.....	161
<i>Tema 15.</i>	Çylşyrymly efirler. Lipidler (Ýaglar).....	166
<i>Tema 16.</i>	Geterosikller we nuklein kislotalary.....	183
<i>Tema 17.</i>	Fiziologiki aktiw maddalaryň esasy metabolitleri we iň wajyp toparlary	188
<i>Tema 18.</i>	Oba hojalygynda ulanylýan organiki maddalar. Daşky sredany goramak meseleleri.....	195
	Düşünjeleriň adalgalar sözlügi	199
	Ulanylan edebiýatlar.....	207
	Mazmuny.....	209