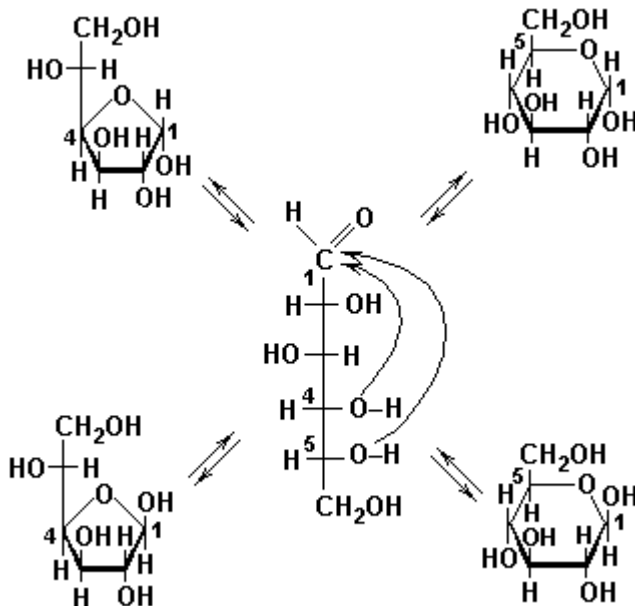




ԵՐԵՎԱՆԻ ՄԻԻԹԱՐ ՀԵՐԱՑՈՒ ԱՆՎԱՆ  
ՊԵՏԱԿԱՆ ԲԺՇԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Մ.Մ. Մելքոնյան

# Կենսաօրգանական քիմիա



Մ. ՀԵՐԱՑՈՒ ԱՆՎԱՆ ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ԲԺՇԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Մ.Մ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

# ԿԵՆՍԱՕՐԳԱՆԱԿԱՆ քիմիա

Երաշխավորված է  
Մ. Հերացու անվան Երևանի պետական  
բժշկական համալսարանի կենտրոնական  
մեթոդական խորհրդի կողմից իբրև  
դասագիրք բժշկական մասնագիտությամբ  
ուսանողների համար

Երևան – 2016

Գրախոսներ՝ **Ս.Ի. Աղաջանով**  
ՀՀ Բժշկական Ակադեմիայի ակադեմիկոս, պրոֆեսոր,  
ԵՊԲՀ -ի կենսաքիմիայի ամբիոնի վարիչ

**Շ.Հ. Ղազարյան**

քիմիական գիտությունների թեկնածու, ԵՊԲՀ -ի ընդհանուր  
և կենսաօրգանական քիմիայի ամբիոնի դոցենտ

Խմբագիր՝ **Ավագյան Է. Ա.**

**Մ.Ս. Մելքոնյան**

**Մ 518** «Կենսաօրգանական քիմիա»: Դասագիրք բժշկական  
ԲՈՒՀ -երի, ուսումնարանների, քոլեջների ուսանողների համար: -Երևան,  
1998.- 208 էջ, վերահրատարակվել է 2005-ին, 2008-ին, 2016-ին:

«Կենսաօրգանական քիմիա» դասագիրքը նախատեսված է բժշկական ԲՈՒՀ-երի բու-  
ժական, մանկաբուժական, բուժկանխարգելման, ստոմատոլոգիական ֆակուլտետների,  
բժշկական և կենսաբանական թեքումով ուսումնարանների, քոլեջների ուսանողների  
համար:

Դասագրքում ընդգրկված է կենսաօրգանական քիմիայի դասընթացի բոլոր բաժինները  
(նախատեսված ժամերի սահմաններում): Այստեղ համակարգված տրվում են օրգանական  
միացությունների կառուցվածքի էլեկտրոնային և տարածական տեսական պատկերա-  
ցումները, կապը օրգանական միացությունների կառուցվածքի և նրանց կենսաբանական  
ակտիվության միջև: Դասագրքում բերված են նյութափոխանակությանը մասնակից բոլոր  
դասերի միացությունների կառուցվածքը (ստատիկ կենսաքիմիա), քիմիական հատկու-  
թյունները. հատուկ տեղ է հատկացված օրգանական միացությունների ռեակցիոն-  
ունակության հիմնական սկզբունքների քննարկմանը: Բերված են որոշ առավել լայն  
կիրառում ունեցող, հանրաճանաչ դեղանյութերի կառուցվածքները: Ուսումնական նյութը  
լուսաբանվում է աղյուսակներով, նկարներով:

## ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Կենսաօրգանական քիմիան օրգանական քիմիայի բաժիններից մեկն է, որն ուսումնասիրում է կենդանի օրգանիզմներում նյութափոխանակությանը մասնակցող օրգանական միացությունները (զանազան դասերի և շարքերի պատկանող), որոնց կազմում հանդիպում են մոտ 20 տարրեր: Կենդանի օրգանիզմներից անջատված միացությունների կազմի մեջ մտնող տարրերի գերակշռող մասը կազմում են ածխածինը և ջրածինը, այդ իսկ պատճառով օրգանական միացությունները ուսումնասիրող գիտությունը անվանում են նաև «ածխածնի միացությունների քիմիա»: Այդ միացությունների կազմում հանդիպում են նաև O, N, S, P տարրերը, որոնք կոչվում են «օրգանոգեն» և մտնում են կյանքի համար անհրաժեշտ միացությունների կազմի մեջ: Նյութափոխանակությանը մասնակցող միացությունները կոչվում են մետաբոլիտներ: Կարևորագույն մետաբոլիտներ են բիոպոլիմերները (սպիտակուցներ, նուկլեինաթթուներ, պոլիսախարիդներ)՝ բոլոր կենդանի օրգանիզմների կառուցվածքային հիմքը և բիոռեգուլյատորները (ֆերմենտներ, հորմոններ, նեյրոմեդիատորներ, վիտամիններ), որոնք կարգավորում են նյութափոխանակությունը:

Մինչ օրգանական քիմիայի զարգացումը որպես գիտություն, բազմաթիվ, այսպես կոչված, բնական ծագում ունեցող միացություններ (բույսերից և կենդանի օրգանիզմներից անջատած) օգտագործվում էին զանազան հիվանդությունների բուժման համար, որպես օծանելիքներ, սոսինձներ և տարբեր այլ խնդիրների լուծման նպատակներով: Այդ նյութերը օգտագործվում էին առանց նրանց քիմիական կազմը և կառուցվածքը իմանալու, ելնելով նրանց արդեն հայտնի հատկություններից: Դարեր շարունակ հայտնի էին ցիտրուսների բուժիչ հատկությունները, մինչ 1933թ. անջատվեց և ուսումնասիրվեց նրանց ակտիվ գործող բաղադրամասի՝ վիտամին «C»-ի (ասկորբինաթթվի) քիմիական կառուցվածքը: Այժմ վերածնունդ է ապրում հետաքրքրությունը դեպի ժողովրդական բժշկությունը: Բնական աղբյուրներից անջատվում և մանրակրկիտ ուսումնասիրվում են բազմաթիվ բուժիչ հատկություններով օժտված միացություններ: Միացությունների կառուցվածքների բացահայտումը հնարավորություն է տալիս մշակել նրանց սինթեզի եղանակները և արդյունաբերական ծավալներով արտադրումը: Օրինակ, վիտամին «C»-ի սինթեզի եղանակը մշակվել է դեռևս 1933 թվականին, իսկ այժմ յուրաքանչյուր տարի ամբողջ աշխարհում սինթեզվում է մոտ 40 տոննա վիտամին «C»:

Կենսաօրգանական քիմիայի հիմնական խնդիրներից են՝

1. բնական և սինթետիկ ծագում ունեցող կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների, դեղանյութերի կառուցվածքի ուսումնասիրությունը,
2. օրգանական միացությունների կառուցվածքի և կենսաբանական ակտիվության միջև եղած կապի պարզաբանումը,
3. կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների սինթեզը:

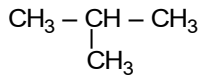
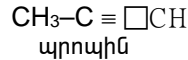
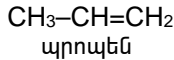
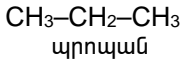
# ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ և ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՄՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

## 1. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Օրգանական միացությունները դասակարգվում են ըստ ածխածնային շղթայի կառուցվածքի և մոլեկուլի կազմի մեջ մտնող ֆունկցիոնալ խմբերի:

### 1.1 Դասակարգում ըստ ածխածնային շղթայի կառուցվածքի

Ըստ ածխածնային շղթայի կառուցվածքի օրգանական միացությունները բաժանվում են երկու խմբի՝ աղիկլիկ (բաց շղթայով) և ցիկլիկ: Աղիկլիկ միացությունների կարևորագույն ներկայացուցիչներն են ալիֆատիկ ածխաջրածինները, որոնք կազմված են միայն ածխածնի և ջրածնի ատոմներից և կարող են լինել հագեցած և չհագեցած, ճյուղավորված և չճյուղավորված, օրինակ՝



մեթիլպրոպան

Ցիկլիկ միացությունները, կախված ցիկլի մեջ մտնող ատոմների բնույթից, բաժանվում են կարբոցիկլիկ և հետերոցիկլիկ խմբերի: Կարբոցիկլիկ միացությունների ցիկլերը կազմված են միայն ածխածնի ատոմներից և բաժանվում են երկու խմբի՝ ալիֆատիկ ցիկլիկ (ալիցիկլիկ) և արոմատիկ: Ալիցիկլիկ միացությունների ներկայացուցիչներն են ցիկլոպրոպանը և ցիկլոբութենը: Արոմատիկ ածխաջրածինները պարունակում են բենզոլի օղակ՝



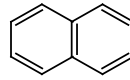
ցիկլոպրոպան



ցիկլոբութեն

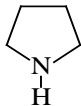


բենզոլ

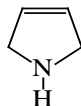


նավթալին

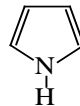
Հետերոցիկլիկ միացությունների ցիկլի մեջ բացի ածխածնի ատոմից մտնում են նաև մեկ կամ մի քանի այլ տարրերի ատոմներ: Հետերոցիկլիկ միացությունները կարող են լինել հագեցած, չհագեցած, արոմատիկ, օրինակ՝



պիրոլիդին  
(հագեցած)

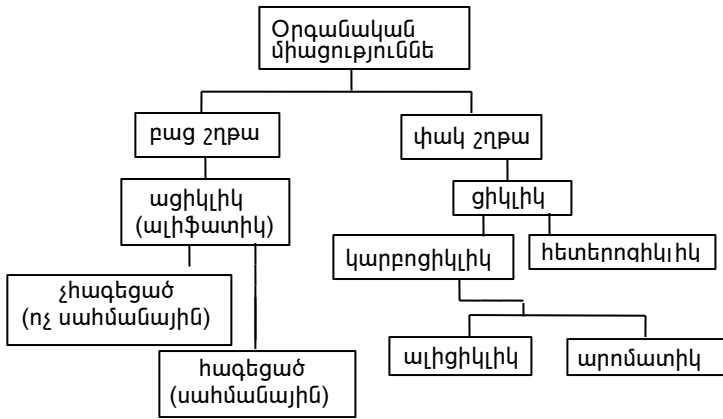


պիրոլին  
(չհագեցած)



պիրոլ  
(արոմատիկ)

Դասակարգումը ըստ ածխածնային շղթայի կառուցվածքի բերված է նկ.1-ում՝



Նկ. 1

## 1.2. Դասակարգում ըստ ֆունկցիոնալ խմբերի բնույթի

**Ֆունկցիոնալ խմբերը** մտնում են միացության կազմի մեջ որպես ածխածնային շղթայի տեղակալիչներ և պայմանավորում են տվյալ միացության պատկանելիությունը որոշակի դասի: Նույն դասին պատկանող, այսինքն միևնույն ֆունկցիոնալ խումբ ունեցող միացությունները ցուցաբերում են նման քիմիական հատկություններ:


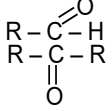
1-ին աղյուսակում բերված է օրգանական միացությունների դասակարգումը ըստ ֆունկցիոնալ խմբի բնույթի:

1-ին աղյուսակից երևում է, որ առաջին չորս դասերի ներկայացուցիչները պարունակում են միայն ածխածնի և ջրածնի ատոմներ, այսինքն ածխաջրածիններ են: Ալկանները չեն պարունակում ֆունկցիոնալ խմբեր, միացության մեջ տարրերը կապված են պարզ կովալենտ կապերով: Ֆունկցիոնալ խմբերի բացակայությունը պայմանավորում է ալկանների ցածր ռեակտիվությունը: Ալկենները որպես ֆունկցիոնալ խումբ պարունակում են կրկնակի կապ, ալկինները՝ եռակի կապ, իսկ արենները՝ երեք կրկնակի կապ ունեցող վեցանդամանի ցիկլ:

Հաջորդ դասերում ածխածինը կապված է պարզ կապեր ունեցող, ֆունկցիոնալ խմբերի կազմի մեջ մտնող էլեկտրաբացասական ատոմի հետ: Հալոգենածանցյալները պարունակում են ածխածին-հալոգեն կապ, եթերները՝ երկու ածխածին կապված մույն թթվածնի հետ, ալկոհոլները՝ ածխածին-թթվածին, ամինները՝ ածխածին-ազոտ, ֆոլները՝ ածխածին-ծծումբ և այլն:

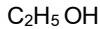
Մնացած դասերի միացությունների կազմի մեջ մտնող ֆունկցիոնալ խմբերը պարունակում են կրկնակի կապ ածխածնի և թթվածնի միջև՝ ալդեհիդներ, կետոններ, կարբոնաթթուներ, անհիդրիդներ, էսթերներ, ամիդներ:

**Այլուսակ 1. Օրգանական միացությունների հիմնական դասերը**

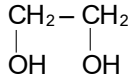
Ֆունկցիոնալ խմբեր	Ֆունկցիոնալ խմբերի անվանումը	Դասի անունը	Դասի ընդհանուր բանաձև
պարունակում է միայն C- C և C- H կապեր		Ալկաններ	$C_nH_{2n+2}$
$>C=C<$		Ալկեններ	$R-CH=CH-R'$
$-C \equiv C-$		Ալկիններ	$R-C \equiv C-R'$
	Ֆենիլ	Ֆենիլածանցյալներ	$C_6H_5-R$
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Հալոգեններ	Հալոգենածանցյալներ	$R-Hal$
-OH	Հիդրօքսի	Սպիրտներ, ֆենոլներ	$R-OH$
-OR	Ալկօքսի	Պարզ էթերներ	$R-OR$
-SH	Թիո,մերկապտո	Թիոլներ	$R-SH$
-SR	Ալկիլթիո	Թիոէթերներ	$R-SR$
-SO <sub>3</sub> H	Սուլֆո	Սուլֆոնաթթուներ	$R-SO_3H$
-NH <sub>2</sub> >NH >N-	Ամինա	Ամիններ	$R-NH_2$ $R_2-NH$ $R_3N$
-NO <sub>2</sub>	Նիտրո	Նիտրոմիացություններ	$R-NO_2$
-C≡N	Ցիանո, նիտրիլ	Նիտրիլներ	$R-C \equiv N$
$>C=O$	Կարբոնիլ	Ալդեհիդներ Կետոններ	
$-C(=O)OH$	Կարբօքսիլ	Կարբոնաթթուներ	$R-C(=O)OH$
$-C(=O)OR$	Ալկօքսիկարբոնիլ	Բարդ էթերներ	$R-C(=O)OR$
$-C(=O)NH_2$	Կարբօքսիամիդային	Ամիդներ	$R-C(=O)NH_2$

Մեկ ֆունկցիոնալ խումբ պարունակող միացությունները կոչվում են մոնոֆունկցիոնալ, մուլթի խմբի երկու և ավելիսնի դեպքում՝ պոլիֆունկցիոնալ, տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերի դեպքում՝ հետերոֆունկցիոնալ:

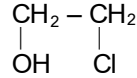
## Օրինակ՝



էթանոլ  
մոնո-  
ֆունկցիոնալ



էթանդիոլ  
պոլի-  
ֆունկցիոնալ



2-քլոր-էթանոլ  
հետերո-  
ֆունկցիոնալ

## 2. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՎԱՆԱԿԱՐԳ

Օրգանական քիմիայում օգտագործվում են միացությունների **տրիվիալ կամ գործածական** անունները, որոնք տրվում էին միացություններին օրգանական քիմիայի զարգացման առաջին փուլում և հիմնականում արտահայտում են նրանց ստացման աղբյուրը, եղանակը կամ առավել աչքի ընկնող հատկությունները և կիրառման ասպարեզները (մրջնաթթու, քացախաթթու, գլիցերին, պիրոխաղողաթթու և այլն):

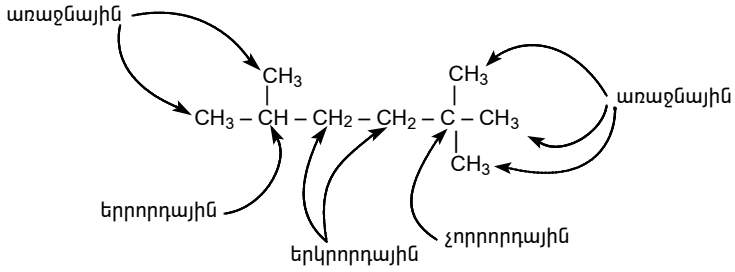
Որոշ միացությունների համար այդ անվանումները պահպանվել և կիրառվում են մինչ այսօր (ամինաթթուներ, ածխաջրեր, ալկալոիդներ, ստերոիդներ), սակայն, օրգանական քիմիայի բուռն զարգացման շնորհիվ, այժմ նկարագրված է մի քանի տասնյակ միլիոն բնական և արհեստական ծագում ունեցող օրգանական միացություն, և այդ բազմության մեջ կողմնորոշվելու համար այժմ կիրառվում է տեսական և կիրառական քիմիայի միջազգային միության կողմից (IUPAC - տեսական և կիրառական քիմիայի միջազգային միություն) առաջարկված անվանակարգը: Դա կանոնների համակարգ է, որը հնարավորություն է տալիս յուրաքանչյուր միացությանը տալ միանշանակ անվանում: Այլ կերպ ասած, անվանակարգը՝ դա քիմիական լեզուն է, որն օգտագործվում է միացությունների կառուցվածքը անվան միջոցով արտահայտելու համար:

### 2.1.Միստենատիկ տեղակալիչային անվանակարգ

IUPAC-ի սիստենատիկ անվանակարգից օգտվելու համար անհրաժեշտ է ծանոթանալ հետևյալ հասկացությունների հետ՝ օրգանական ռադիկալ, հիմնական կառուցվածք, բնութագրիչ խումբ, տեղակալիչ:

Ածխածնի ատոմները ( $sp^3$  հիբրիդացված), կախված ածխածնի այլ ատոմների հետ ունեցած կապերի քանակից, կարող են լինել առաջնային (մեկ ածխածնի ատոմի հետ), երկրորդային (երկու ածխածնի ատոմի հետ), երրորդային (երեք ածխածնի ատոմների հետ), չորրորդային (չորս ածխածնի ատոմների հետ) նկ.2:





Նկ. 2

**Օրգանական ռադիկալներ** են կոչվում մոլեկուլների մնացորդները, որոնք առաջանում են (մեր երևակայության մեջ, իրականում նման ձևով գոյություն չունեն) մոլեկուլներից մեկ կամ մի քանի ջրածնի ատոմ հեռանալու արդյունքում և համապատասխանաբար ունեն մեկ կամ մի քանի ազատ վալենտականություն: Միավալենտ ռադիկալների անվանումը կազմելիս «ան» վերջածանցը փոխարինվում է «իլ» - ով, օրինակ՝

ալիլ ռադիկալներ (ալիֆատիկ շարքի)	արիլ ռադիկալներ (արոմատիկ շարքի)
- CH <sub>3</sub> մեթիլ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -    ֆենիլ
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> -    էթիլ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -    բենզիլ

Իզոմեր ռադիկալների դեպքում անհրաժեշտ է նշել ազատ վալենտականության դիրքը, դեկավարվելով հետևյալ կանոններով.

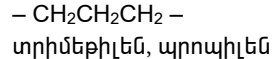
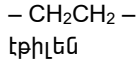
1 - տառը ռադիկալի անվան առջև ցույց է տալիս, որ ազատ վալենտականությունը գտնվում է չճյուղավորված շղթայի ծայրին,

CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \end{array}$
ն - բութիլ	իզոբութիլ
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
երկրորդ - բութիլ	երրորդ - բութիլ

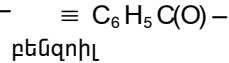
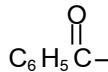
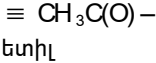
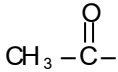
*Երկրորդ*. (երկրորդային) նախածանցը նշանակում է, որ ազատ վալենտականությունը գտնվում է երկրորդային ածխածնի ատոմի մոտ, *Երրորդ*. ( երրորդային ) նախածանցը երրորդային ածխածնի մոտ:

Լայն տարածում ունեն նաև վինիլ (CH<sub>2</sub> = CH-), ալիլ (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), ֆենիլ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), բենզիլ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-) ռադիկալները: Ալիֆատիկ շարքի ռադիկալների ընդհանուր անուններն են *ալիլի*, *ալկենիլ*, *ալկինիլ*, արոմատիկ շարքինը՝ *արիլ*: Երկվալենտ ռադիկալների համար, որոնց ազատ

վալենտականությունները գտնվում են մոլեկուլի ծայրերին, օգտագործվում է վերջածանց «իլեն», եթե նույն ածխածնի մոտ՝ «իլիդեն».



Այլ օրգանական միացությունների համար նույնպես օգտվում են ռադիկալներ հասկացությունից: Կարբոնաթթուների ռադիկալները կոչվում են **ացիլ ռադիկալներ**: Օրինակ՝



**Հիմնական կառուցվածքը** տվյալ միացության հիմքը կազմող քիմիական կառուցվածքն է: Օրինակ, ացիլիկ միացություններում հիմնական կառուցվածք է հանդիսանում գլխավոր ածխածնային շղթան, իսկ ցիկլիկ միացություններում՝ ցիկլը: Եթե ցիկլի ածխածինների թիվը ավելի քիչ է քան նրան միացած շղթայում, ապա միացությունը անվանվում է որպես ացիլիկ, իսկ ցիկլը որպես տեղակալիչ:

**Բնութագրիչ խումբ** են կոչվում այն ֆունկցիոնալ խմբերը, որոնք կապված են հիմնական կառուցվածքի հետ և որոշ դեպքերում մասամբ մտնում են նրա կազմի մեջ:

**Տեղակալիչ** են համարվում ցանկացած ատոմ կամ ատոմների խմբեր, որոնք տեղակալում են հիմնական կառուցվածքի ջրածնի ատոմները: Այսինքն, տեղակալիչ կարող է լինել ցանկացած բնութագրիչ խումբ կամ ածխաջրածնային ռադիկալ:

## Աղյուսակ 2 Տեղակալիչների ավագության կարգը

ֆունկցիոնալ խումբ	նախածանց	վերջածանց
$-(\text{C})\text{OOH}^1$	–	ոնաթթու
$-\text{COOH}$	կարբօքսի	կարբոնաթթու
$-\text{SO}_3\text{H}$	սուլֆո	սուլֆոնաթթու
$-(\text{C}) \equiv \text{N}$	–	նիտրիլ
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	օքսո	ալ
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	ֆորմիլ	կարբալդեհիդ
$-(\text{C}) = \text{O}$	օքսո	ոն
$-\text{OH}$	հիդրօքսի	ոլ
$-\text{SH}$	մերկապտո	թիոլ
$-\text{NH}_2$	ամինա	ամին

<sup>1</sup>(C) - փակագծում նշված ածխածնի ատոմը մտնում է հիմնական շղթայի մեջ:

**Աղյուսակ 3. Բնութագրիչ խմբեր, որոնք նշվում են միայն նախածանցի ձևով**

միացության դաս	խումբ	նախածանց
Հալոգենածանցյալներ	-Br, -I, -F, -Cl	բրոմ, յոդ, ֆտոր, քլոր
Պարզ եթերներ	- OR	ալկօքսի
Սուլֆիդներ	- SR	ալկիլթիո
Նիտրոմիացություններ	- NO <sub>2</sub>	նիտրո

**2.2. Միջազգային տեղակալիչային (սիստեմատիկ) անվանակարգի կանոնները:**

Օրգանական միացության անվանումը կազմվում է հետևյալ կանոնակարգով՝

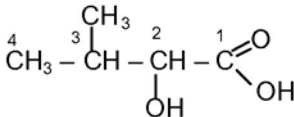
1. Որոշվում է ավագ ֆունկցիոնալ խումբը, ինչը հնարավորություն է տալիս ընտրել հիմնական շղթան և համարակալել: Որից հետո ընտրվում է տեղակալիչների և չհագեցած կապերի ամենամեծ քանակը կրող ամենաերկար շղթան (ներառյալ ավագ բնութագրիչ խումբը):

2. Համարակալվում են հիմնական շղթայի ածխածիններն այնպես, որ ավագ բնութագրիչ խումբը (աղ. 2) ստանա ամենափոքր համարը կամ գտնվի ամենափոքր համարը կրող ածխածնի մոտ: Ավագ բնութագրիչ խումբը պայմանավորում է միացության դասը և անվան վերջավորությունը:

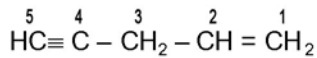
3. Հավասար պայմանների դեպքում որպես հիմնական կառուցվածք ընտրվում է ավելի մեծ թվով չհագեցած կապեր և տեղակալիչ կրող շղթան:

4. Հագեցվածությունը արտահայտվում է վերջածանցներով (ան - հագեցած, են - կրկնակի կապ, ին - եռակի կապ):

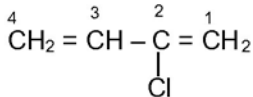
5. Մնացած տեղակալիչները թվարկվում են այբբենական կարգով (նշելով համապատասխան ածխածինների համարները): Օրինակ՝



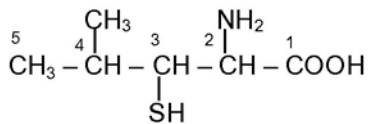
2- հիդրօքսի 3- մեթիլբութանաթթու



պենտին - 4 - են - 1



2 - քլորբութադիեն - 1, 3

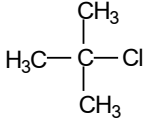


2 - ամինա - 3 - մերկապտո -

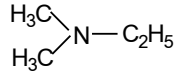
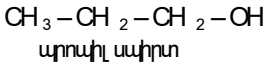
4 - մեթիլպենտանաթթու

### 2.3. Ռադիկալա-ֆունկցիոնալային անվանակարգ

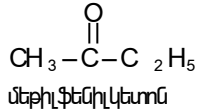
Սպիրտների, կետոնների, պարզ եթերների անվանման համար նշված երկու անվանակարգումներից բացի, կիրառվում է նաև ռադիկալաֆունկցիոնալային անվանակարգը: Մեկ տեղակալիչ ունեցող միացությունների անվանումը այս դեպքում կազմվում է ածխաջրածնի ռադիկալի անունից, իսկ բնութագրիչ խմբի առկայությունը արտահայտվում է դասի անվանումով՝ էթիլ սպիրտ, վինիլմեթիլկետոն և այլն: Օրինակ՝



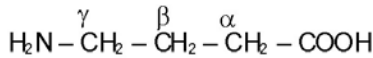
երրորդ-բութիլքլորիդ  
(երրորդային բութիլքլորիդ)



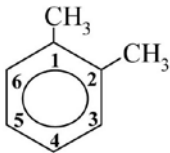
N,N-դիմեթիլէթիլամին



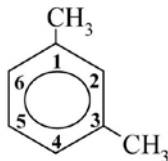
Ավելի բարդ միացությունների դեպքում տեղակալիչների դիրքերը նշվում են թվերով, օրթո-, մետա-, պարա- նախածանցներով կամ հունական տառերով՝  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  և այլն:



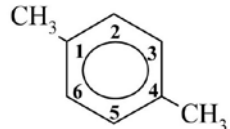
$\gamma$  -ամինակարագաթթու



1,2-դիմեթիլբենզոլ  
(o-կսիլոլ)



1,3-դիմեթիլբենզոլ  
(m-կսիլոլ)



1,4-դիմեթիլբենզոլ  
(p-կսիլոլ)

### 3. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԵՐԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

#### **Ջուզորդունը որպես մոլեկուլների կայունության բարձրացման գործոն:**

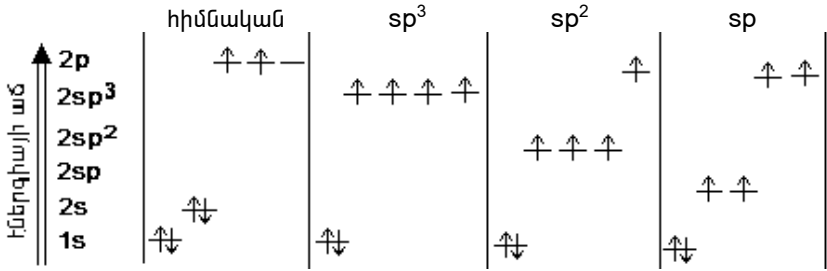
Օրգանական մոլեկուլը քիմիական կապերի որոշակի հաջորդականությամբ ատոմների համակցություն է: Օրգանական միացությունների մոլեկուլներում հանդիպում են պարզ, կրկնակի և եռակի կապեր, այսինքն հանդիպում են  $\sigma$  և  $\pi$  կապեր: Նշված կապերի առաջացման համար կարևոր նշանակություն ունի ատոմի հիբրիդացման տեսակը:

Հիբրիդացումով է բացատրվում կապերի առաջացումը այն դեպքերում, երբ հիմնական վիճակում չզույգված էլեկտրոնների թիվը փոքր է նրա առաջացրած քիմիական կապերի թվից: Ենթադրվում է, որ տարբեր ատոմային օրբիտալները, որոնք մոտ են էներգիայի մակարդակով, փոխազդելով միմյանց հետ, առաջացնում են հիբրիդային օրբիտալներ՝ միանման ձևի և հավասար էներգիայով: Ըստ հիբրիդացմանը մասնակցող օրբիտալների թվի, ածխածնի ատոմի համար հնարավոր են երեք հիբրիդացման տեսակներ՝  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ : Հիմնական վիճակում ածխածնի ատոմի էլեկտրոնները բաշխված են հետևյալ կերպ՝  $1s^2 2s^2 2p^2$ :

1.  **$sp^3$  հիբրիդացում:** Ածխածնի ատոմի գրգռման հետևանքով էլեկտրոնը  $2s$  օրբիտալից տեղափոխվում է  $2p$  օրբիտալ, առաջացնելով  $2s2p^3$ : Այս չորս օրբիտալների փոխազդեցությունից առաջանում է չորս հավասար  $sp^3$  հիբրիդային օրբիտալներ՝  $1s^2 2(sp^3)^4$ , որոնց միջև անկյունները հավասար են  $109,5^\circ$ , իսկ ատոմի տարածական կառուցվածքը քառանիստ (տետրաէդրիկ) է:  $sp^3$  հիբրիդացումը բնորոշ է ալկանների, ալկիլ ռադիկալների և նրանց ածանցյալների կազմի մեջ գտնվող ածխածնի ատոմների համար, օրինակ. մեթանի, տետրաքլորմեթանի և այլն:

2.  **$sp^2$  հիբրիդացում:** Ածխածնի ատոմը հիմնական վիճակից վերածվում է  $1s^2 2(sp)^3 2p$ -ի, երեք հիբրիդացված օրբիտալների միջև վալենտային անկյունները հավասար են  $120^\circ$ , նրանք գտնվում են մեկ հարթության մեջ, իսկ հիբրիդացմանը չմասնակցող  $P_z$  օրբիտալը ուղղահայած է հարթությանը:  $sp^2$  հիբրիդացումը բնորոշ է ալկենների, նրանց ռադիկալների և ածանցյալների, որոշ ֆունկցիոնալ խմբերի (կարբոնիլ, կարբօքսիլ) կազմի մեջ մտնող ածխածնի ատոմների համար և այլն:

3.  **$sp$  հիբրիդացում:** Ածխածնի ատոմը հիմնական վիճակից վերածվում է  $1s^2 (2sp)^2 2p^2$ , գոյանում են երկու հավասարազոր օրբիտալներ, որոնց միջև անկյունը հավասար է  $180^\circ$ , իսկ հիբրիդացմանը չմասնակցած երկու օրբիտալները ուղղահայած են միմյանց: Նման կառուցվածքը բնորոշ է եռակի կապ ունեցող միացություններին՝ ալկիններին, նիտրիլներին:

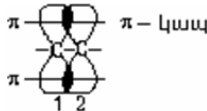


Այլ. 3. Ածխածնի ատոմի էլեկտրոնների բաշխումը օրբիտալների վրա հիմնական և հիբրիդացված վիճակներում

### 3.1. Կովալենտ կապերի առաջացում

1. Ալիֆատիկ միացություններում ածխածինները գտնվում են  $sp^3$  հիբրիդացված վիճակում և միմյանց հետ կապված են սիգմա ( $\sigma$ ) կապերով:  $\sigma$  կապերը կարող են առաջանալ հիբրիդացված և չհիբրիդացված ատոմային օրբիտալների փոխազդեցությունից՝ օրինակ, էթանում, ածխածինների միջև ( $-C-C-$ )  $\sigma$  կապերը առաջանում են  $sp^3$  հիբրիդացված օրբիտալների վերածածկումից, իսկ ածխածին-ջրածին կապերը՝ ածխածնի  $sp^3$  և ջրածնի  $s$ -օրբիտալների միջև:  $\sigma$  կապերը առաջանում են երկու ատոմների միջուկները կապող գծի վրա (առավել կարծ տարածությունը):

2. Կրկնակի կապը ներկայացնում է իրենից  $\sigma$  և  $\pi$  կապերի համակցություն և բնորոշ է չհագեցած միացություններին, ալկեններին: Այլ դասերի օրգանական միացություններում կրկնակի կապ կարող է գոյանալ ինչպես ածխածնային ռադիկալում, այնպես էլ ածխածնի և այլ ատոմների՝ O, N, S միջև: Այս դեպքում կրկնակի կապի գոյացմանը մասնակցող ատոմը նույնպես ենթարկվում է  $sp^2$  հիբրիդացման:  $\pi$  կապը իրենից ներկայացնում է  $\sigma$ -կապերի հարթությանը ուղղահայած  $P_z$  օրբիտալների կողմնային վերածածկման արդյունք՝

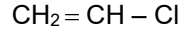
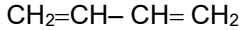


Եթե էլեկտրոնային խտությունը տարածվում է միայն երկու ատոմների միջուկների միջև, դա երկկենտրոնային, տեղայնացված (լոկալիզացված) կապ է: Այդպիսի տեղայնացված կապեր շատ են հանդիպում բնական ծագում ունեցող միացություններում, օրինակ, չհագեցած ճարպաթթուներում, և այլն:

Կովալենտ կապը բնութագրվում է կապի էներգիայով, երկարությամբ, բևեռայնությամբ, բևեռունակությամբ:

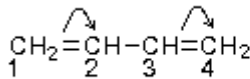
### 3.2. Զուգորդում, մեզոմերիա

Եթե երկու կրկնակի կապերը բաժանված են միմյանցից պարզ կապով, կամ ընդհանուր դեպքում, կրկնակի կապի հարևան ատոմի  $p_z$  օրբիտալի վրա գտնվում է չբաշխված էլեկտրոնային զույգ, կամ օրբիտալը ազատ է, ապա նրանք նույնպես վերածածկվում են, առաջացնելով ընդհանուր  $\pi$  էլեկտրոնային համակարգ: Այդպիսի համակարգերը կոչվում են զուգորդված: Օրինակ, բութադիեն -1, 3 և վինիլբյուրիդ:

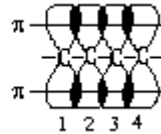


#### $\pi, \pi$ - զուգորդում

Պարզագույն զուգորդված համակարգի օրինակ է հանդիսանում բութադիեն 1, 3 - ը: Այս մոլեկուլում բոլոր ածխածնի ատոմները գտնվում են  $sp^2$  հիբրիդացման վիճակում և բոլոր  $\sigma$  - կապերը գտնվում են մեկ հարթության վրա: Հետևաբար բոլոր ածխածինների չհիբրիդացված  $P_z$  օրբիտալները ուղղահայած լինելով  $\sigma$  - կապերի հարթությանը, զուգահեռ են միմյանց և ունեն կողմնային վերածածկման հնարավորություն:



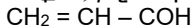
բութադիեն -1, 3



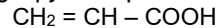
$\pi, \pi$  - զուգորդում

Այսինքն, վերածածկումը կատարվում է ոչ միայն C-1 և C-2, C-3 և C-4 զույգերի միջև, այլ նաև մասնակիորեն C-2 և C-3 միջև և տեղի է ունենում  $p$  - էլեկտրոնների ընդհանրացում՝ չորս  $p_z$  - էլեկտրոններ միաժամանակ գտնվում են չորս ածխածինների միջուկների դաշտում, առաջացնելով ընդհանուր  $\pi$  - էլեկտրոնային ամպ: Այսպիսով  $\pi$  - կապերը տեղայնացված չեն ( տեղի է ունեցել ապատեղայնացում, դելոկալիզացիա) և առաջացած համակարգը կոչվում է  $\pi, \pi$  - զուգորդված համակարգ:

$\pi, \pi$  զուգորդում կարող է տեղի ունենալ նաև հետերոատոմային մոլեկուլներում, երբ զուգորդված կրկնակի կապը առաջացել է ածխածնի և այլ հետերոատոմի միջև, օրինակ, - C=O: Նման զուգորդմանը հանդիպում ենք  $\alpha, \beta$  չիգագեցած կարբոնիլ միացություններում՝



պրոպենալ  
(ակրոլեին)

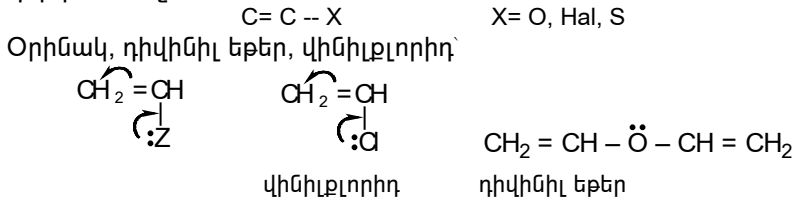


պրոպենաթթու  
(ակրիլաթթու)

#### $p, \pi$ - զուգորդում

$p, \pi$  - զուգորդում տեղի է ունենում է այն դեպքերում, երբ կրկնակի կապի հարևան X ատոմը  $p$  - օրբիտալի վրա ունի կովալենտ կապի առաջացմանը չմասնակցող էլեկտրոնային զույգ: Հիմնականում, դա լինում է հալոգենների, թթվածնի, ազոտի դեպքում: Այդ ատոմների  $p$ -օրբիտալների վրա գտնվում են երկու էլեկտրոններ (չբաշխված էլեկտրո-

նային զույգ), որոնք  $\pi$ -կապ առաջացնող օրբիտալների հետ մտնում են զուգորդման մեջ՝

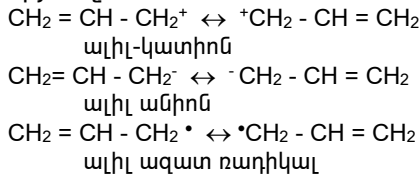


Ջուգորդման յուրահատուկ տեսակ է  $\sigma$ - $\pi$  զուգորդումը (հիպերկոնյուգացիա, Նատան-Բեյկերի էֆեկտ): Ջուգորդման այդ ձևը առաջանում է, երբ մեթիլ խումբը միացած է կրկնակի կապ ունեցող ածխածնի հետ, օրինակ՝ քացախաթթվում, տոլուոլում: Ջուգորդմանը մասնակցում են  $\sigma$ -կապի և կրկնակի ( $-\text{C}=\text{O}$ ) կապի էլեկտրոնները, որի շնորհիվ մեթիլ խմբի ջրածինները դառնում են ավելի շարժուն և հեշտությամբ տեղակալվում են հալոգեններով:

Ջուգորդում առաջանում է ոչ միայն չեզոք մոլեկուլներում, այլ նաև լիցքավորված մասնիկներում և ռադիկալներում:

**Ռեզոնանսի տեսություն:**

Համաձայն այս տեսության (Լ. Պոլինգ, Ջ. Ուելանդ), իրական մոլեկուլը կամ մասնիկը նկարագրվում է մի քանի, այսպես կոչված, ռեզոնանսային կամ կանոնիկ (սահմանային), կառուցվածքներով, որոնք միմյանցից տարբերվում են միայն էլեկտրոնների բաշխումով և իրականում գոյություն չունեն



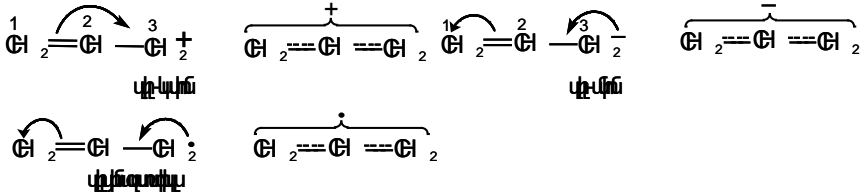
(երկրորդանի սլաքը ռեզոնանսի պատկերման հատուկ նշանն է):

Իրական էլեկտրոնային բաշխումը կարելի է ստանալ սահմանային կանոնիկ կառուցվածքների վերածածկումից և պատկերել ռեզոնանսային հիբրիդի ձևով (նկ. 4): Եթե ածխածնի p-օրբիտալի վրա գտնվում է մեկ չզույգված էլեկտրոն, ապա այդպիսի մասնիկը կոչվում է ազատ ռադիկալ: Հարևան դիրքում կրկնակի կապ լինելու դեպքում առաջանում է զուգորդում: Ածխածնի ատոմի p-օրբիտալը ազատ լինելու դեպքում մասնիկը կոչվում է կարբկատիոն: Լիցքավորված ատոմի հարևան դիրքում գտնվող  $\pi$ -կապի օրբիտալների և ազատ օրբիտալի միջև առաջանում է զուգորդում (նկ. 4):



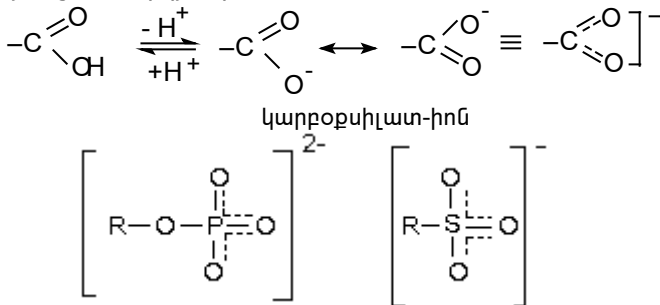
Բազմակենտրոն զուգորդված համակարգերի առաջացման ժամանակ տեղի է ունենում կապերի երկարության մասնակի հավասարում:

$\pi$ -էլեկտրոնների ապատեղայնացումը ուղեկցվում է էներգիայի անջատումով: Համակարգի էներգիան նվազում է, այն դառնում է ավելի կայուն: Օրինակ, բութադիեն 1,3-ի զուգորդումը ուղեկցվում է 15 կՋ/մոլ էներգիայի անջատումով: Դրանով է բացատրվում ալիլային բնույթի իոնների և ռադիկալների, ացիլ-ռադիկալների կայունությունը:



Սկ. 4

Բազմաթիվ օրգանական ռեակցիաները հնարավոր են շնորհիվ թթուների անիոնների (կարբօքսիլատ-իոն, ֆոսֆատ-իոն, սուլֆոնատ-իոն) հարաբերական կայունության, որը նույնպես էլեկտրոնների զուգորդման և ապատեղայնացման արդյունք է.



Ֆոսֆատ-իոն սուլֆոնատ-իոն

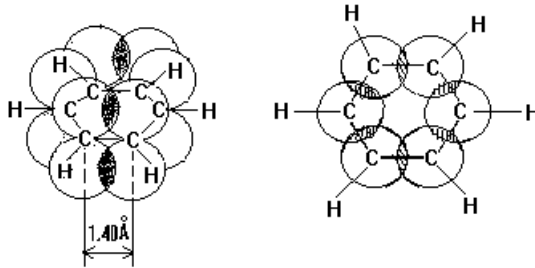
Սկ. 5

**Ջուգորդման էներգիա:**

Թերմոդինամիկական կայունության աստիճանը արտահայտվում է տեղայնացված կապերով համակարգի և զուգորդված  $\pi$  - էլեկտրոնային համակարգի էներգիաների տարբերությամբ: Էներգիաների այդ տարբերությունը կոչվում է *զուգորդման էներգիա*. Որքան երկար է զուգորդման շղթան, այնքան մեծ է էներգիայի շահույթը և ավելի կայուն միացությունը: Բնական ծագում ունեցող բազմաթիվ միացությունների կազմում հանդիպում ենք երկար զուգորդված շղթաների, որոնց շնորհիվ այդ միացությունները կրում են «պոլիեններ» ընդհանուր անունը (կարոտի-նոիդներ, վիտամին A և այլն, տես 12.4.2): Օրգանական թթուների անիոնների կայունությունը նույնպես պայմանավորված է զուգորդումով (նկ.5):

### 3.2.1. Փակ շղթայով զուգորդված համակարգեր

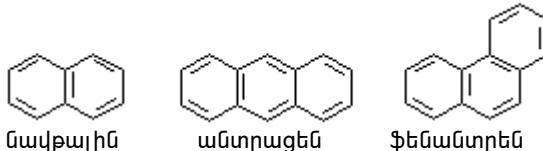
*Արոմատիկություն:* Այս տերմինը առաջարկվել է Կեկուլեի կողմից, բենզոլի և նրա ածանցյալների դասակարգման համար և պայմանավորված է որոշ ներկայացուցիչների բուրավետությամբ: Կառուցվածքային տեսության զարգացումը հնարավորություն տվեց բացատրել արոմատիկ միացությունների քիմիական կայունությունը նրանց յուրահատուկ կառուցվածքով: Քննարկենք բենզոլի կառուցվածքը: Բենզոլի մոլեկուլում ցիկլ կազմող ածխածնի վեց ատոմները գտնվում են  $sp^2$  հիբրիդացման վիճակում և առաջացնում են 12  $\sigma$ -կապեր (C-C, C-H) (նկ. 6): Բոլոր  $\sigma$ -կապերը գտնվում են նույն հարթության վրա: Վեց ածխածինների  $p_z$ -օրբիտալները դասավորվում են  $\sigma$ -կապերի հարթությանը ուղղահայաց և վերածածկվում են միմյանց հետ կողմնային հատվածներում:  $\pi$ -էլեկտրոնային խտությունը սիմետրիկ ձևով տարածվում է  $\sigma$ -կապերի հարթության երկու կողմերում (վերևում և ներքևում), այսինքն ապատեղայնացված է: Այսպիսի համակարգը փակ զուգորդված համակարգ է և կոչվում է արոմատիկ:



Նկ. 6 բենզոլ

Բենզոլի զուգորդման էներգիան կազմում է 227,8 կՋ/մոլ: Դրանով է բացատրվում բենզոլի բարձր թերմոդինամիկական կայունությունը:

Կոնդենսացված զուգորդված համակարգերի (նավթալին, անտրացեն, ֆենանտրեն) թերմոդինամիկական կայունությունը ավելի ցածր է, քան բենզոլինը, ինչը պայմանավորված է կոնդենսացված արեններում էլեկտրոնային խտության ոչ լրիվ հավասար բաշխումով:



### 3.2.2. Արոմատիկության չափանիշները:

Ըստ Հյուկեյլի, համակարգը համարվում է արոմատիկ, եթե՝

1. մոլեկուլը ունի ցիկլիկ կառուցվածք,

2. ցիկլի բոլոր ատոմները գտնվում են  $sp^2$  հիբրիդացման վիճակում և բոլոր ցիկլերը հարթ են,

3. ապատեղայնացված  $\pi$ - էլեկտրոնային համակարգի առաջացմանը մասնակցում են  $(4n + 2)$  թվով էլեկտրոններ, որտեղ  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ :

Արոմատիկ միացություններ են ցիկլոպրոպենիլ-կատիոնը ( $n = 0$ ), բենզոլը ( $n = 1$ ), նավթալինը ( $n = 2$ )՝



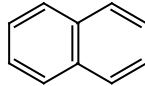
$n=0$

ցիկլոպրոպենիլ-  
կատիոն  
( $2\pi$ -էլեկտրոն)



$n=1$

բենզոլ  
( $6\pi$ -էլեկտրոն)



$n=2$

նավթալին  
( $10\pi$ -էլեկտրոն)



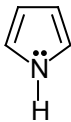
ցիկլոօկտա-  
տետրաեն

Ցիկլոօկտատետրաենը ( $\pi$ -էլեկտրոնների թիվը - 8) արոմատիկ միացություն չէ, քանի որ չի համապատասխանում արոմատիկության չափանիշներին:

Կոնդենսացված բենզոլային համակարգերը համապատասխանում են արոմատիկության չափանիշներին - նաֆթալին ( $10\pi$ -էլեկտրոն,  $n = 2$ ), անտրացենը և ֆենանտրենը ( $14\pi$ -էլեկտրոն,  $n=3$ ):

### 3.2.3. Հետերոցիկլիկ արոմատիկ միացություններ:

Այս միացությունները բացի ածխածնի ատոմներից, պարունակում են նաև այլ տարրեր՝ ազոտ, ծծումբ և թթվածին: Հինգանդանի հետերոցիկլիկ միացություններում (պիրոլ, թիոֆեն, ֆուրան) արոմատիկ համակարգը առաջանում է հինգ  $p$ -օրբիտալների վրա գտնվող վեց էլեկտրոնների մասնակցությամբ՝ ածխածնի չորս ատոմների մեկական էլեկտրոնների և մեկ հետերոատոմի չբաշխված էլեկտրոնային զույգի՝ էլեկտրոնային սեքստետի առաջացումով: Այդպիսի համակարգերը կոչվում են էլեկտրոնավելցուկային, քանի որ 6 էլեկտրոնները հավասարաչափ պատկանում են 5 ատոմների, իսկ պիրոլի ազոտը կոչվում է «պիրոլային ազոտ»:



պիրոլ



ֆուրան

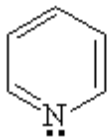


թիազոլ

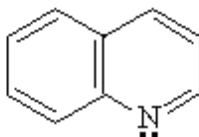
Քանի որ ազոտի չբաշխված էլեկտրոնային զույգը մասնակցում է արոմատիկ սեքստետի առաջացմանը և չի կարող միացնել պրոտոն, պիրոլը հիմնային հատկություններ չի ցուցաբերում: Ընդհակառակը, պիրոլը, ըստ կառուցվածքի լինելով ամին, ցուցաբերում է թույլ թթվային հատկություններ: Նման միացությունները տալիս են էլեկտրաֆիլ տեղակալման և միացման ռեակցիաներ: Ջուզորդման էներգիան աճում է, իսկ ռեակցիոնունակությունը ընկնում հետևյալ շարքում`

պիրոլ > ֆուրան > թիազոլ >> բենզոլ

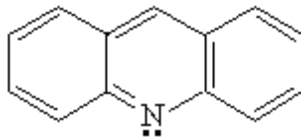
**Վեցանդամանի հետերոցիկլերը** կարող են պարունակել մեկից ավելի հետերոատոմ: Մեկ հետերոատոմով ցիկլերից առավել կարևոր նշանակություն ունեն պիրիդինը և կոնդենսացված ցիկլեր խինոլինը և ակրիդինը`



պիրիդին



խինոլին



ակրիդին

Պիրիդինի մոլեկուլում ազոտի ատոմը գտնվում է  $sp^2$  հիբրիդային վիճակում, արոմատիկ սեքստետի առաջացմանը տրամադրում է մեկ էլեկտրոն: Հետևաբար պիրիդինի արոմատիկ համակարգը առաջանում է  $sp^2$  հիբրիդացման վիճակում գտնվող վեց ատոմների  $\sigma$ -կապերի առաջացմանը չմասնակցող  $p_z$ -օրբիտալների վրա գտնվող մեկական էլեկտրոններից (բենզոլի նման): Ի տարբերություն պիրոլի, պիրիդինի ազոտի չբաշխված էլեկտրոնային զույգը չի մասնակցում զուգորդմանը, և շնորհիվ ազոտի բարձր էլեկտրաբացասականության էլեկտրոնային խտությունը շեղված է դեպի ազոտի ատոմը: Նման համակարգերը հանդիսանում են էլեկտրոնդեֆիցիտային (էլեկտրոնապակասորդային), իսկ ազոտը կոչվում է «պիրիդինային ազոտ»: Պիրիդինը ավելի թույլ հիմք է, քան տրիմեթիլամինը, սակայն կարող է փոխազդել հանքային թթուների հետ աղերի առաջացումով:

### 3.3. Ատոմների փոխադարձ ազդեցությունը օրգանական մոլեկուլներում

**Ոչ բևեռային կապեր:** Կովալենտ  $\sigma$  և  $\pi$  կապերի էլեկտրոնային խտությունը հավասարաչափ է բաշխված երկու ատոմների միջև միայն այն դեպքում, երբ այդ ատոմների էլեկտրաբացասականությունները մոտ կամ հավասար են: Նման կապերը կոչվում են ոչ բևեռային:

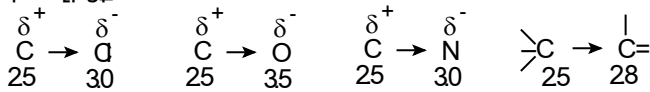
Օրինակ՝  $CH_3 - CH_3$ ,  $CH_2 = CH_2$ :

**Բևեռային կապեր:** Եթե կապ առաջացնող ատոմները տարբերվում են իրենց էլեկտրաբացասականությամբ, ապա կապի էլեկտրոնները շեղվում

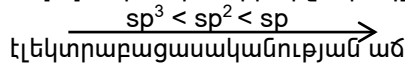
են դեպի ավելի էլեկտրաբացասական ատոմը: Այդպիսի կապը բևեռացված է: Բևեռային կապերով կապված ատոմները կրում են մասնակի լիցքեր՝  $\delta^-$ ,  $\delta^+$  (դելտա): Օրգանական մոլեկուլներում հաճախ հանդիպող տարրերի էլեկտրաբացասականություններն են՝

Na	Li	H	S	Cl	Br	Cl	N	O	F
0.9	1.0	2.1	2.5	2.5	2.5	2.8	3.0	3.5	4.0

Քանի որ Hal, O, N ատոմները ածխածնի համեմատությամբ օժտված են ավելի մեծ էլեկտրաբացասականությամբ, ապա հալոգենածանցյալներում, սպիրտներում, ամիններում կապերը բևեռացված են: Հետերոատոմների էլեկտրասկցեպտոր ազդեցության հետևանքով ածխածնի ատոմի վրա էլեկտրոնային խտությունը նվազում է և գոյանում մասնակի դրական լիցք:

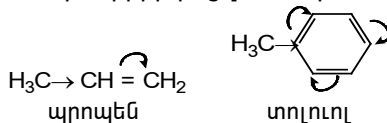


Ածխածնի ատոմները տարբեր հիբրիդացման վիճակներում տարբերվում են իրենց էլեկտրաբացասականությամբ: Այդ պատճառով  $sp^3$  և  $sp^2$  վիճակում գտնվող ածխածինների միջև կապը բևեռացված է՝



### 3.3.1. Ինդուկտիվ էֆեկտ

*Կովալենտ կապերի էլեկտրոնային խտության տեղաշարժը  $\sigma$ -կապերի շղթայով տեղակալիչների ազդեցության հետևանքով կոչվում է ինդուկտիվ էֆեկտ - « I »:* Այդ էֆեկտը ունի էլեկտրաստատիկ բնույթ և մարում է 3 - 4 կապ հետո (աստիճանաբար նվազում է): Տեղակալիչները, որոնք իրենց կողմ են ձգում էլեկտրոնային խտությունը, ցուցաբերում են բացասական ինդուկտիվ էֆեկտ (-I) և կոչվում են էլեկտրասկցեպտոր: Այն տեղակալիչները, որոնց ազդեցության տակ էլեկտրոնային խտությունը տեղաշարժվում է դեպի  $\sigma$ -կապերի շղթան, ցուցաբերում են դրական ինդուկտիվ էֆեկտ՝ +I և կոչվում են էլեկտրադոնոր: Մեկուսացված  $\pi$ -կապը, կամ միասնական  $\pi$ -էլեկտրոնային ամպը (բաց և փակ զուգորդված համակարգերում) կարող է հեշտությամբ բևեռանալ էլեկտրասկցեպտոր կամ էլեկտրադոնոր տեղակալիչների ազդեցության տակ: Այս դեպքերում ինդուկտիվ էֆեկտը տարածվում է  $\pi$ -կապի վրա, և այդ ազդեցությունը նշում ենք  $I_\pi$ : Օրինակ՝ մեթիլ խումբը ցուցաբերում է + $I_\pi$  էֆեկտ, երբ կապված է  $sp^2$  հիբրիդացված ածխածնի ատոմի հետ



$\pi$ -կապերի բևեռացումը նշվում է կլոր սլաքով:  $\text{CH}_3$  - խումբը հանդես է գալիս որպես էլեկտրադոնոր տեղակալիչ, բայց զուգորդմանը չի մասնակցում:

### 3.3.2. Մեզոներ էֆեկտ կամ զուգորդման էֆեկտ

*էլեկտրոնային խտության վերաբաշխումը զուգորդված համակարգում համակարգին մասնակից տեղակալիչի ազդեցության տակ կոչվում է մեզոներ էֆեկտ, «M»:*

Որպեսզի տեղակալիչը մասնակցի զուգորդմանը, նա պետք է ունենա կամ կրկնակի կապ ( $\pi, \pi$  զուգորդում), կամ չբաշխված էլեկտրոնային զույգ կրող հետերոատոմ ( $p, \pi$  - զուգորդում): M - էֆեկտը հաղորդվում (տարածվում) է համակարգով հավասարաչափ, առանց մարելու: Չուգորդված համակարգի էլեկտրոնային խտությունը նվազեցնող տեղակալիչները դրսևորում են բացասական մեզոներ էֆեկտ (-M) (աղյուսակ 4.): Չուգորդված համակարգի էլեկտրոնային խտությունը հարստացնող (դեպի համակարգ մղող) տեղակալիչները ցուցաբերում են դրական մեզոներ էֆեկտ (+M): Այդ խմբին են պատկանում հետերոատոմները կամ հետերոատոմ պարունակող ֆունկցիոնալ խմբերը (ամինախումբ, հիդրօքսիլ խումբ և այլն): Այն դեպքերում, երբ զուգորդված համակարգի (բաց կամ փակ) կազմի մեջ է մտնում կրկնակի կապ պարունակող տեղակալիչ, դրսևորվում է - M էֆեկտ: Առավել հաճախ այդ դերում հանդես են գալիս կարբոնիլ և կարբօքսիլ խմբերը: Նրանք համակարգ են ներդնում էլեկտրաբացասական թթվածնի ատոմ, որը և ձգում է իր կողմը ամբողջ համակարգի էլեկտրոնային խտությունը:

Նման ազդեցություն ունեն վինիլային բնույթի ռադիկալները: Այդպիսի խմբերը ցուցաբերում են - M: Եթե տեղակալիչը զուգորդված համակարգին մասնակցում է իր չբաշխված էլեկտրոնային զույգով, ապա ստեղծվում է  $\pi$ - ավելցուկային համակարգ՝ հետերոատոմի երկու էլեկտրոնը հարստացնում է համակարգի էլեկտրոնային խտությունը: Այդպիսի տեղակալիչները ցուցաբերում են + M էֆեկտ՝



Օրգանական միացության մոլեկուլում ինդուկտիվ և մեզոներ էֆեկտները գործում են միաժամանակ: Արդյունքում տեղի է ունենում գունարային էֆեկտ: Ընդհանուր դեպքում ընդունված է դեկավարվել հետևյալ կանոնով՝ մեզոներ էֆեկտը գերակշռում է ինդուկտիվին:

Օրգանական միացությունների ռեակցիոնունակությունը, թերմոդինամիկական կայունությունը, նրանց միջև ընթացող ռեակցիաների արագությունը, բիոլոգիական ակտիվությունը, ռեակցիաների ուղղությունը և այլ հատկությունները կախված են նրանց կառուցվածքից, կոնֆիգուրացիայից, կապի բնույթից, մոլեկուլում էլեկտրոնային խտության վերաբաշխումից, հարձակվող ռեագենտի բնույթից, ռեակցիայի պայմաններից:

#### Աղյուսակ 4. Տեղակալիչների էլեկտրոնային էֆեկտները

տեղակալիչ	էլեկտրոնային էֆեկտներ		տեղակալիչների էլեկտրոնային (գումարային) ազդեցությունը զուգորդված և արոմատիկ համակարգերում
	ինդուկտիվ	մեզոմեր	
Ալկիլ- (մեթիլ-, էթիլ- և այլն)	+ I	—	էլեկտրադոնոր
-NH <sub>2</sub> (-NHAik,-NAik <sub>2</sub> )	-I	+M	+ M >> † էլեկտրադոնոր
-OH	‡	+M	+ M > † էլեկտրադոնոր
Ալկոքսի-(մետոքսի-, էթոքսի- և այլն)	‡	+M	+ M > † էլեկտրադոնոր
Հալոգեններ	‡	+M	‡ > + M, էլեկտրաակցեպտոր
-NO <sub>2</sub>	‡	-M	էլեկտրաակցեպտոր
-COOH	‡	-M	„
-SO <sub>3</sub> H	‡	-M	„
>C=O	‡	-M	„

## 4. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

### 4.1. Իզոմերիա

Օրգանական քիմիային բնորոշ է միևնույն մոլեկուլային բանաձև ունեցող, բայց հատկություններով տարբերվող միացությունների գոյությունը: Այս երևույթը իր բացատրությունը գտավ Բուտլերովի օրգանական միացությունների կառուցվածքային տեսության մեջ և պայմանավորված է ածխածնի յուրահատուկ կառուցվածքով և կապեր հաստատելու ունակությամբ: Հաստատվեց միևնույն մոլեկուլային բանաձև ունեցող, բայց ատոմների և կապերի հաջորդականությամբ կամ տարածական դասավորվածությամբ տարբերվող միացությունների գոյության հնարավորությունը: Այդպիսի միացությունները կոչվեցին **իզոմերներ**: Համաձայն IUPAC- ի կանոնների, տարբերում են երկու տեսակի իզոմերներ՝

1. կառուցվածքային և 2. տարածական (ստերեոիզոմերներ):

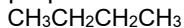
#### 4.1.1. Կառուցվածքային իզոմերիա

Մոլեկուլի կառուցվածքը որոշվում է ատոմների միջև եղած կապերի բնույթով և հաջորդականությամբ: **Մոլեկուլները, որոնք ունեն նույն մոլեկուլային բանաձևը, բայց տարբեր կառուցվածքային բանաձևեր, կոչվում են կառուցվածքային իզոմերներ:**

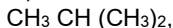
Կառուցվածքային իզոմերիայի տեսակներն են.

1. պայմանավորված ածխածնային շղթայի կառուցվածքով:

Օրինակ՝ բութան և 2- մեթիլպրոպան,  $C_4H_{10}$



բութան

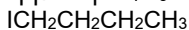


2- մեթիլպրոպան

2. Տեղակալիչի դիրքի իզոմերիա: Օրինակ՝  $C_4H_9I$



2-յոդբութան



1-յոդբութան

3. Ֆունկցիոնալ իզոմերիա, որը պայմանավորված է տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերի առկայությամբ՝ օրինակ. դիմեթիլէթեր և էթանոլ,  $C_2H_6O$



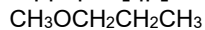
դիմեթիլէթեր



էթանոլ

4. Մետամերիա: Իզոմերիայի այս տեսակը պայմանավորված է ֆունկցիոնալ խմբի պոլիվալենտ ատոմի հետ կապված նույն հոմոլոգիական շարքին պատկանող տարբեր ալկիլ ռադիկալներով:

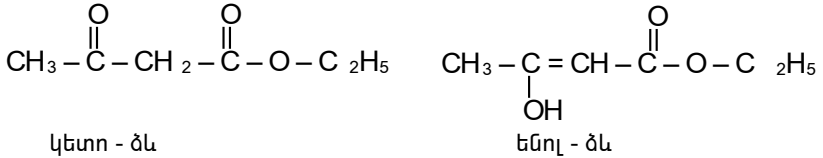
Օրինակ՝  $C_2H_5OC_2H_5$ ,



5. Տաուտոմերիա: Իզոմերիայի այս ձևը իրականանում է շնորհիվ շարժուն ջրածնի և կոչվում է դիմամիկ իզոմերիա: Տաուտոմերները անընդհատ կարող են անցնել մեկը մյուսի: Օրինակ ացետոքացախաթթվային էթերը փոխազդում է և որպես կետո միացություն և որպես չհագեցած հիդրօքսիմիացություն: Ղա պայմանավորված է նրանով, որ



տվյալ միացությունը հանդես է գալիս երկու իզոմեր ձևերով՝ ացետոքսացախաթթվային եթերի կետո - և ենոլային ձևերով՝



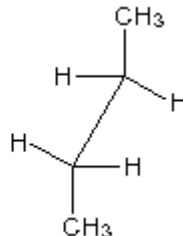
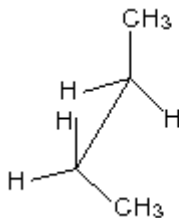
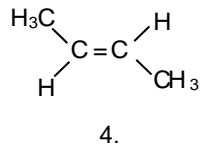
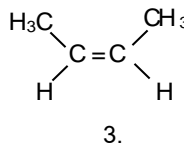
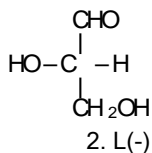
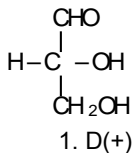
#### 4.1.2. Ստերեոիզոմերիա. կոնֆիգուրացիա, կոնֆորմացիա

*Ստերեոիզոմերներ են կոչվում այն միացությունները, որոնք ունեն նույն մոլեկուլային կառուցվածքը (կապերի և ատոմների հաջորդականությունը) և տարբերվում են միայն միմյանց հետ կապ չունեցող ատոմների տարածական դասավորվածությամբ:*

Ստերեոիզոմերները իրենց հերթին կարող են լինել կոնֆիգուրացիոն և կոնֆորմացիոն տիպի: «Կոնֆիգուրացիա» տերմինը նշանակում է, որ հայտնի կառուցվածք ունեցող մոլեկուլում գոյություն ունի ատոմների և կապերի որոշակի հաջորդականություն, որը պայմանավորված չէ մոլեկուլի հատվածների պտույտով պարզ C-C կապերի շուրջը: Կոնֆիգուրացիան տվյալ մոլեկուլում ատոմների որոշակի տարածական դասավորությունն է, օրինակ՝  $sp^3$  - քառանիստ կոնֆիգուրացիա,  $sp^2$  - հարթ կոնֆիգուրացիա:

Տարբեր կոնֆիգուրացիա ունեցող իզոմերները կոչվում են կոնֆիգուրացիոն իզոմերներ, օրինակ՝ D- և L- գլիցերինային ալդեհիդները (1, 2), ցիս - և տրանս-բուտենները (3 և 4):

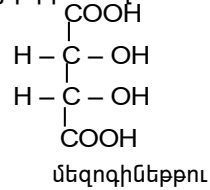
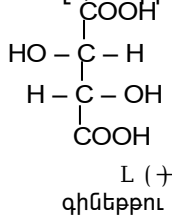
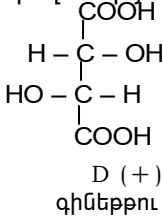
«Կոնֆորմացիա» տերմինը նշանակում է հայտնի կոնֆիգուրացիա ունեցող մոլեկուլի կազմի մեջ մտնող ատոմների կամ ատոմների խմբերի տարածական զանազան դիրքորոշում, որը պայմանավորված է պտույտով մեկ կամ մի քանի պարզ կապերի շուրջը, օրինակ, բութանի շեղված ( գոշ) և արգելակված (անտի) կոնֆորմացիաները ( 5 և 6)



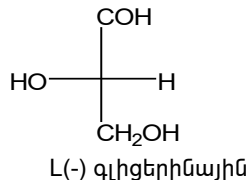
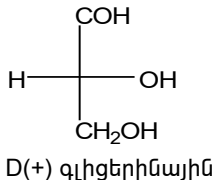
**խիրալություն**

Հայտնի են բազմազան օրինակներ, երբ երկու առարկա միմյանց համար հանդիսանում են հայելապատկեր, օրինակ, աջ և ձախ ձեռքը, աջ և ձախ բյուրեղը և այլն: «խիրալություն» տերմինը օգտագործում են այն դեպքում, երբ երկու առարկա գտնվում են նման հարաբերության մեջ: Մոլեկուլների այդպիսի զույգերը կոչվում են էնանթիոմերներ: Մոլեկուլները երկրաչափական մարմիններ են, որոնց համար կարելի է կիրառել սիմետրիայի հատկությունները: Սիմետրիայի հիմնական տարրերն են սիմետրիայի առանցքը, սիմետրիայի հարթությունը և սիմետրիայի կենտրոնը:

Մոլեկուլները, որոնք ունեն սիմետրիայի տարրեր (առանցք, հարթություն կամ կենտրոն) օժտված են արտացոլման սիմետրիայով և կոչվում են *ախիրալ*: Այդպիսի մոլեկուլները չեն կարող կազմել էնանթիոմեր զույգեր և օպտիկական ակտիվություն չեն ցուցաբերում: Օրինակ, մեզոզինեթթուն: *Սիմետրիայի տարրեր չունեցող մոլեկուլները կոչվում են խիրալ*: Այս միացությունները չեն համընկնում իրենց հայելապատկերի հետ և կարող են գոյություն ունենալ էնանթիոմեր զույգերի ձևով:



Սիմետրիայի բացակայությունը պայմանավորված է տվյալ միացություններում ասիմետրիկ ածխածինների, կամ խիրալ կենտրոնների, առկայությամբ: Այդպես են անվանում ածխածնի այն ատոմները, որոնց չորս կապերը առաջացած են տարբեր ռադիկալների հետ: Ասիմետրիկ ածխածին պարունակող միացությունները հարթության վրա պատկերելու համար օգտագործում են Ֆիշերի պրոյեկցիոն բանաձևերը: Այս բանաձևերում ածխածնային շղթան հարթության վրա տեղադրվում է ուղղահայած դիրքով այնպես, որ ավագ խումբը գտնվի վերևում: Ուղղահայած և հորիզոնական գծերի հատման կետերը համապատասխանում են ասիմետրիկ ածխածիններին, այդ ածխածինները չեն գրվում: Օրինակ.

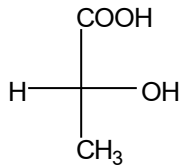


Ասիմետրիկ ածխածին պարունակող միացությունները հիմնականում **օպտիկապես ակտիվ** են: Օպտիկապես ակտիվ են կոչվում այն միացությունները, որոնք պտտում են բևեռացված լույսի հարթությանը: Անհրաժեշտ է նշել, որ ոչ բոլոր ասիմետրիկ կենտրոն ունեցող միացություններն են խիրալ և օժտված օպտիկական ակտիվությամբ: Այն դեպքում, երբ ասիմետրիկ ածխածին պարունակող միացություններում գոյություն ունի սիմետրիայի հարթություն, մոլեկուլը ախիրալ է (մեզոզինեթթու, ցիստին և այլն):

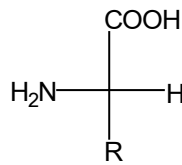
#### 4.1.2.1. Բացարձակ և հարաբերական կոնֆիգուրացիա

Բոլոր խիրալ կենտրոն ունեցող միացությունները ընդունված է բաժանել երկու ստերեոքիմիական շարքերի՝ D և L: Օրգանական միացությունների բացարձակ կոնֆիգուրացիան դա տեղակալիչների իրական տարածական դասավորվածությունն է խիրալ կենտրոնի շուրջը, որը որոշվում է որևէ ճշգրիտ, մասնավորապես ռենտգենոկառուցվածքային անալիզի եղանակով: Սակայն, որոշելով մի շարք հանգուցային միացությունների, որոնք հայտնի են այժմ որպես էտալոնային միացություններ, բացարձակ կոնֆիգուրացիաները, ապա համեմատելով անհայտ կոնֆիգուրացիա ունեցող միացության հետ, կարելի է որոշել վերջինիս հարաբերական կոնֆիգուրացիան: Մինչ ճշգրիտ եղանակների ի հայտ գալը, որպես կոնֆիգուրացիոն էտալոն էին ընդունվել D(+) և L(-) - գլիցերինային ալդեհիդները: D - ստերեոքիմիական շարքին են պատկանում խիրալ կենտրոնի այնպիսի կոնֆիգուրացիա ունեցող միացությունները, որոնցում ֆունկցիոնալ խմբերը (OH, NH<sub>2</sub>, հալոգենները) Ֆիշերի պրոյեկցիաներում գտնվում են ուղղահայած գծից աջ, իսկ L- շարքին - ձախ:

Օրինակ՝



D(-) կաթնաթթու



L(-) - ամինաթթու

Այժմ բավականին հաճախ D, L համակարգի փոխարեն կիրառվում է R,S - նոր ստերեոքիմիական անվանակարգը, որը հիմնված է խիրալ կենտրոնի մոտ գտնվող տեղակալիչների ավագության նվազման ուղղության վրա (տեղակալիչների ավագությունը որոշվում է խիրալ կենտրոնի հետ կապված տարրի ատոմական համարով):

Սեյ ասիմետրիկ ածխածին պարունակող միացությունը կարող է հանդես գալ երկու ստերեոիզոմերների ձևով: Ստերեոիզոմերների թիվը որոշվում է 2<sup>n</sup> բանաձևով, որտեղ n-ը ասիմետրիկ ածխածինների թիվն է:

Կոնֆիգուրացիոն ստերեոիզոմերները բաժանվում են էնանթիոմերների և դիաստերեոմերների:

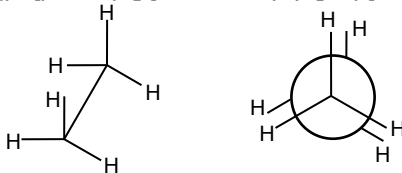
**Սուլեկուլները, որոնք ունեն նույն կառուցվածքային բանաձևեր, իսկ բոլոր խիրալ կենտրոնների կոնֆիգուրացիաները հակառակ են (միմանց հայելապատկերն են), կոչվում են էնանթիոմերներ:**

Էնանթիոմերներ են D(+) և L(-) գլիցերինային ալդեհիդները, D և L կաթնաթթուները, D և L գլյուկոզները և այլն: Էնանտիոմերները ունեն նույն քիմիական և ֆիզիկական հատկությունները, բացառությամբ բևեռացված լույսի հարթության պտտման ուղղությունից (պտտման անկյունը նույնն է): Աջ պտտող էնանթիոմերները ստանում են (+), իսկ ձախ պտտողները՝ (-) նշանը: Էնանթիոմերների էկվիմոլային խառնուրդը կոչվում է **ռացեմատ**: Ռացեմատները օպտիկապես ակտիվ չեն, քանի որ երկու էնանթիոմերների էֆեկտները կոմպենսում (մարում) են միմյանց: Պտտման ուղղությունը (նշանը) և աստիճանը (մեծությունը) որոշվում է փորձնական ճանապարհով:

**Դիաստերեոմերներ:** Բոլոր ստերեոիզոմերները, որոնք էնանտիոմեր չեն, կոչվում են դիաստերեոմերներ, ունեն նույն կառուցվածքային բանաձևը, բայց տարբերվում են միմյանցից խիրալ կենտրոնների կոնֆիգուրացիայով: Դիաստերեոմերիայի մասնավոր դեպք է՝ **էպիմերիան**, երբ իզոմերները տարբերվում են միայն մեկ խիրալ կենտրոնի կոնֆիգուրացիայով: Դիաստերեոմերները տարբերվում են իրենց ֆիզիկաքիմիական հատկություններով:

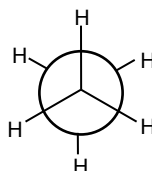
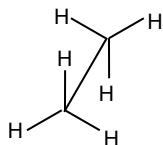
#### 4.1.2.2. Կոնֆորմացիոն իզոմերներ: Բաց շղթայով միացությունների կոնֆորմացիաները

Ինչպես վերը նշեցինք, ատոմների տարբեր տարածական դասավորվածության հետևանքով, որը առաջանում է պարզ կապերի շուրջ կատարվող պտույտի ժամանակ, առաջանում են կոնֆորմացիոն իզոմերներ (կոնֆորմերներ): Կոնֆորմացիոն իզոմերները ընդունված է պատկերել Նյունենի բանաձևերով, որոնց վրա նշվում են տեղակալիչների դիրքերը C-C կապերի շուրջ պտույտ կատարելու դեպքում: Էթանի օրինակի վրա քննարկենք հնարավոր կոնֆորմերների թիվը, ընդունելով միմիմալ պտույտը հավասար  $60^\circ$ : Կոնֆորմացիաները, որոնցում տեղակալիչները գտնվում են միմյանց դիմաց (պտտման աստիճանը  $0^\circ$ , կամ  $360^\circ$ ), առավել մոտ դիրքում, օժտված են բարձր էներգիայով և կոչվում են «ծածկված»: Կոնֆորմացիաները, որոնցում տեղակալիչները գտնվում են առավել մեծ հեռավորության վրա (պտտման անկյունը  $180^\circ$ ), գտնվում են ցածր էներգետիկ մակարդակի վրա և կոչվում են «արգելակված»:



էթանի ծածկված

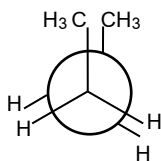
կոնֆորմացիա



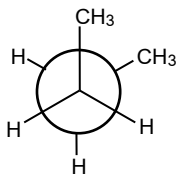
էթանի արգելակված

կոնֆորմացիա

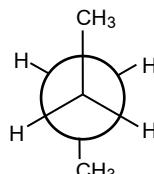
Էթանի ծածկված կոնֆորմացիայի պոտենցիալ էներգիան 12կՋ/մոլ-ով բարձր է, քան արգելակվածինը: Դա պայմանավորված է հարևան դիրքերում գտնվող կապերի էլեկտրոնների միջև առաջացող վանող ուժերով, որի հետևանքով զարգանում է այսպես կոչված **տորսիոն** լարվածություն: Էթանի տարբեր կոնֆորմերների էներգետիկ մակարդակների տարբերությունը մեծ չէ և սովորական պայմաններում մեկ կոնֆորմերը հեշտությամբ անցնում է մյուսի: Բութանի մոտ տորսիոն լարվածությանը գումարվում է ևս մեկը, որը առաջանում է մեթիլ խմբերի փոխադարձ վանման հետևանքով և կոչվում է **Վան-դեր-Վալսի լարվածություն**: Այս դեպքում համակարգի լարվածությունը ավելի մեծ է: Հետևաբար մոլեկուլները ձգտում են ընդունել այնպիսի կոնֆորմացիա, որի դեպքում առավել կայուն են:



ծածկված



շեղված  
(գոշ)

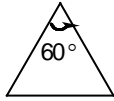


արգելակված

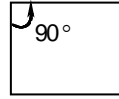
Էներգետիկ առումով միջին դիրք զրավող կոնֆորմացիաները կոչվում են շեղված, կամ գոշ-կոնֆորմացիաներ:

### 4.1.2.3. Ցիկլիկ միացությունների կոնֆորմացիաներ

Ցիկլոպրոպաններում, տորսիոն և Վան-դեր-Վալսի լարվածությանը գումարվում է Բայերի անկյունային լարվածությունը: Վերջինս պայմանավորված է ցիկլում վալենտային անկյունների շեղումով՝ նորմալ տետրաէդրի անկյունից: Օրինակ, առավել պարզ ներկայացուցչի, ցիկլոպրոպանի վալենտային անկյունները կազմում են 60°, որի հետևանքով առաջանում է մեծ լարվածություն:



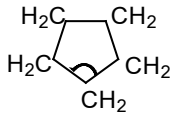
ցիկլոպրոպան



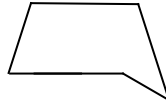
ցիկլոբութան

Ցիկլոպրոպանում պտույտ C-C կապերի շուրջ չի կատարվում, և ջրածնի բոլոր ատոմները գտնվում են ծածկված դիրքում: Հետևաբար, ցիկլոպրոպանը չունի կոնֆորմերներ: Ելնելով վերը նշվածից, հասկանալի է, որ եռանդամ ցիկլը անկայուն է: Հաջորդ ներկայացուցիչը ցիկլոբութանն է, որի վալենտային անկյունները հավասար են  $90^\circ$ : Ջրածնի ատոմները գտնվում են ծածկված դիրքում: Բարձր տորսիոն և անկյունային լարվածության հետևանքով քառանդամ ցիկլը նույնպես անկայուն է:

Ցիկլոպենտանի համար հայտնի է երկու կոնֆորմեր. հարթ ձևի մոտ բացակայում է անկյունային լարվածությունը, քանի որ վալենտային անկյունները հավասար են  $108^\circ$ , որը մոտ է նորմալ արժեքին: Սակայն հարթ ձևի մոտ ուժեղ է դրսևորվում տորսիոն լարվածությունը (ծածկված լարվածությունը), որը ծրարի կոնֆորմացիայի դեպքում ավելի ցածր է՝

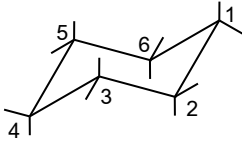


հարթ ցիկլ  $108^\circ$

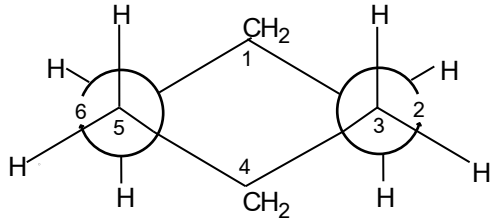


ծրարի կոնֆորմացիա

Ցիկլոհեքսանում անկյունները հավասար են  $120^\circ$ : Սրա համար հայտնի են մի շարք կոնֆորմերներ, որոնցից ավելի ցածր լարվածություն ունեն մի քանի ոչ հարթ, այսպես կոչված, նավակ, բազկաթոռ և զեթանձ կոնֆորմերները:

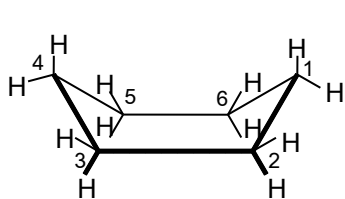


բազկաթոռ

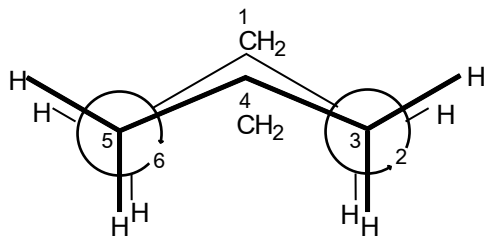


բազկաթոռ ըստ Նյունենի

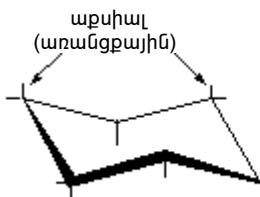
Նյունենի պրոյեկցիոն բանաձևերը հնարավորություն են տալիս հստակ պատկերացնել ատոմների փոխադարձ դիրքը: Առանցքին զուգահեռ կապերը կոչվում են աքսիալ, իսկ  $109,28^\circ$  անկյան տակ գտնվողները՝ էկվատորիալ:



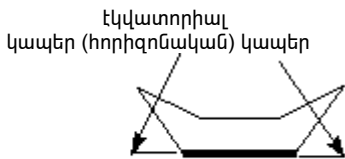
Նավակ



Նավակ ըստ Նյունենի



բազկաթոռ



Նավակ

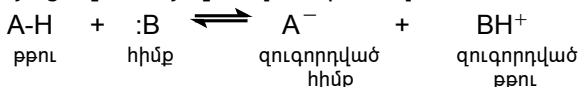
ցիկլոհեքսանի կոնֆորմերները

Ցիկլոհեքսանի բազկաթոռի կոնֆորմացիայում ջրածնի ատոմների դիրքը նույնն է, ինչ էթանի արգելակված կոնֆորմացիայում, իսկ ածխածիններից՝ բութանի շեղված կոնֆորմացիայում: Նավակ կոնֆորմացիայի դեպքում C-2, C-3, C-5, C-6 ածխածինների մոտ գտնվող ջրածինների ծածկված դիրքերի շնորհիվ, ցիկլի լարվածությունը մեծ է: Հետևաբար, բազկաթոռ կոնֆորմերը էներգետիկ տեսակետից ավելի շահավետ է:

## 5. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բազմաթիվ օրգանական միացությունների ֆիզիկաքիմիական և կենսաբանական դերը պայմանավորված է այդ միացությունների թթվահիմնային հատկություններով: Նյութափոխանակությանը մասնակից օրգանական միացությունները հիմնականում թույլ թթուներ կամ թույլ հիմքեր են:

Օրգանական քիմիայում թթուների և հիմքերի մի քանի տեսություններից (Արենիուսի, Բրենստեդ-Լոուրիի, Լյուիսի), առավել կիրառելի է 1923 թվականին դանիացի քիմիկոս Յոհան Բրենստեդի և անգլիացի քիմիկոս Թոմաս Լոուրիի կողմից առաջադրվածը, որն անվանում են Բրենստեդ - Լոուրիի տեսություն: Ըստ այս տեսության, թթուներ են հանդիսանում այն միացությունները, որոնք քիմիական ռեակցիաներում կարող են տրամադրել պրոտոն (պրոտոնների դոնորներ), իսկ հիմքեր՝ այն նյութերը, որոնք կարող են ընդունել պրոտոն (պրոտոնների ակցեպտորներ): Ընդհանուր ձևով թթվա-հիմնային փոխազդեցությունը կարելի է ներկայացնել հետևյալ հավասարումով՝



Այն թթուները, որոնք ռեակցիայում տրամադրում են մեկ պրոտոն, օրինակ՝ HCl կամ HNO<sub>3</sub>, մոնոպրոտիկ թթուներ են: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>՝ դիպրոտիկ թթու է, քանի որ կարող է տրամադրել երկու պրոտոն իսկ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>՝ եռպրոտիկ թթու է, քանի որ կարող է տրամադրել երեք պրոտոն: Քացախաթթուն (CH<sub>3</sub>COOH) օրգանական թթուների ներկայացուցիչը, իր կազմում ունի չորս ջրածնի ատոմ, բայց միայն մեկը, որը կապված է թթվածնի հետ, թթվային է: Ածխածնի հետ կապված ջրածինները դժվար են պոկվում: Այդ առումով բազմաթիվ օրգանական թթուները նման են միմյանց. նրանք պարունակում են մեծ թվով ջրածնի ատոմներ, բայց միայն — COOH խմբի մեջ մտնողն է թթվային:

### 5.1. Օրգանական միացությունների թթվայնությունը

Օրգանական միացությունների մեծամասնությունը կարելի է դիտարկել որպես թթուներ, քանի որ նրանք պարունակում են զանազան տարրերի հետ (O, N, C, S) կապված ջրածնի ատոմներ: Համապատասխանաբար օրգանական թթուները դասակարգվում են ըստ թթվային կենտրոնի C-H, N-H, O-H, S-H թթուների: Համաձայն Բրենստեդ-Լոուրիի տեսության թթուներ են հանդիսանում ոչ միայն չեզոք մոլեկուլները, այլ նաև իոնները:

Օրգանական միացությունների իոնացման ունակությունները փոխվում են լայն սահմաններում: Թթվայնությունը գնահատվում է թթվի դիսոցման հաստատունով K<sub>a</sub>, կամ նրա բացասական լոգարիթմով pK<sub>a</sub>:



Որքան փոքր է  $pK_a$  -ն, այնքան ավելի բարձր է թթվայնությունը: Թթվային հատկությունները բնութագրելու համար պետք է ղեկավարվել հետևյալ կանոնով. թթվի ուժը որոշվում է տվյալ թթվից առաջացած անիոնի կայունությամբ՝ որքան ավելի կայուն է անիոնը, այնքան ավելի ուժեղ է թթուն: Անիոնի կայունությունը պայմանավորված է մի քանի գործոններով՝

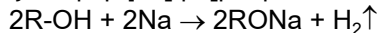
1. թթվային կենտրոնում գտնվող տարրի բնույթով՝ էլեկտրաբացասականությամբ և բևեռունակությամբ,
2. անիոնում բացասական լիցքի ապատեղայնացման աստիճանով,
3. ռադիկալի բնույթով,
4. սուլվատացման էֆեկտներով:

Էլեկտրաբացասականության աճի հետ մեծանում է տարրի բացասական լիցք կրելու հնարավորությունը և առաջացող անիոնի կայունությունը:

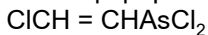
Ալիֆատիկ թթուների թթվայնությանը համեմատական զնահատական տալու համար կարելի է համեմատել միայն այն թթուները, որոնց թթվային կենտրոնում նույն պարբերության տարրերն են, և գործնականում չի փոխվում բևեռունակությունը.



SH-թթուների մոտ գերակշռում է բևեռունակության գործոնը՝ ծծմբի ատոմը ունի ազատ օրբիտալ, և բացասական լիցքը հնարավորություն ունի ապատեղայնացվելու ավելի մեծ ծավալում, որը և նպաստում է անիոնի ավելի բարձր կայունությանը: Թիոլները որպես ավելի ուժեղ թթուներ, փոխազդում են ալկալիների, ծանր մետաղների օքսիդների, հիդրօքսիդների և աղերի հետ: Սպիրտները, որպես ավելի թույլ թթուներ, կարող են փոխազդել միայն ակտիվ ալկալիական մետաղների հետ՝



Թիոլների համեմատաբար բարձր թթվայնության վրա է հիմնված մի շարք դեղամիջոցների ազդման մեխանիզմը: Օրինակ, ունիթիոլը, բրիտանական անտիլյուիզիտը (FUL) օգտագործվում են As, Hg, Cr, Bi և այլ մետաղների միացություններով, թիոլային թույներով թունավորումների ժամանակ որպես անտիդոտ:



յուիզիտ



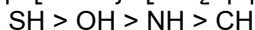
FUL



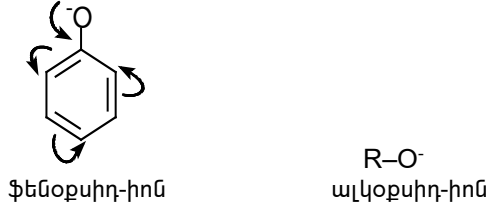
ունիթիոլ

Թիոլային թույներ են կոչվում այն միացությունները (օր՝ յուիզիտ), որոնք փոխազդելով ֆերմենտների, սպիտակուցների SH խմբերի հետ ինակտիվացնում են նրանց:

Նույն ռադիկալի դեպքում, ըստ թթվայնության նվազման օրգանական թթուները կարելի է դասավորել հետևյալ հաջորդականությամբ՝

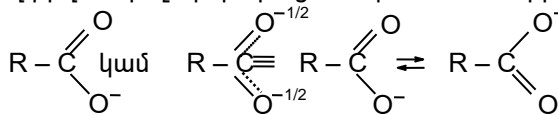


Թթվայնության հարաբերական մեծությունը որոշվում է անիոնի բացասական լիցքի ապատեղայնացումով և սովվատացման աստիճանով: Անիոնի կայունությունը աճում է, երբ զուգորդման հետևանքով տեղի է ունենում բացասական լիցքի ապատեղայնացում: Դրանով է բացատրվում սպիրտների համեմատությամբ ֆենոլների ավելի բարձր թթվայնությունը. ֆենօքսիդ- իոնը ավելի կայուն է, քան ալկօքսիդ- իոնը՝

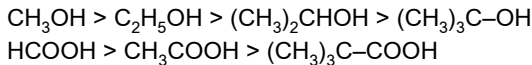


Անմիջական շինման ժամանակ ֆենոլները առաջացնում են այրվածքներ:

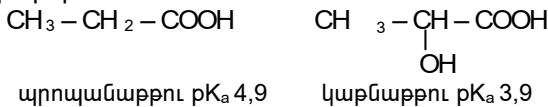
Կարբոնաթթուների բարձր թթվայնությունը պայմանավորված է անիոնի ռեզոնանսային կայունությամբ՝ բացասական լիցքի հավասարաչափ բաշխումով թթվածնի էլեկտրաբացասական ատոմների միջև՝



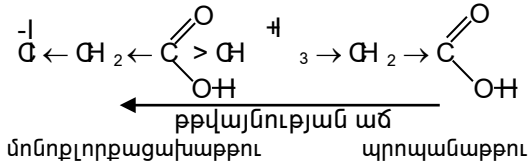
Թթվային կենտրոնի նույն ատոմի դեպքում, թթվայնությունը կախված է ռադիկալի բնույթից՝ էլեկտրադոնոր տեղակալիչները նվազեցնում են թթվայնությունը՝



Էլեկտրաակցեպտոր տեղակալիչները նպաստում են թթվային կենտրոնում բացասական լիցքի ապատեղայնացմանը և, հետևաբար, թթվային հատկությունների ուժեղացմանը: Օրինակ, պրոպանաթթվի  $pK_a$  հավասար է 4,9, իսկ կաթնաթթվի (2- հիդրօքսիպրոպանաթթվի) թթվայնությունը մեկ կարգով բարձր է՝



Այսպիսով,  $\alpha$ -հիդրօքսիթթուները ավելի ուժեղ թթուներ են, քան համապատասխան կարբոնաթթուները: Էլեկտրաակցեպտոր տեղակալիչները զգալիորեն բարձրացնում են և CH թթվայնությունը, օրինակ՝ քլորոֆորմի ( $\text{CHCl}_3$ )  $pK_a = 15.7$ , իսկ մեթանի ( $\text{CH}_4$ )  $pK_a = 40$ , մոնոքլորբացախաթթվի ուժն ավելի մեծ է, քան պրոպանաթթվինը՝



Կարբոնաթթուների և նրանց ածանցյալների դերը մեծ է ոչ միայն նյութափոխանակության համար, այլ նաև բազմաթիվ այլ ասպարեզներում: Օրինակ, ի տարբերություն ֆենոլի ազրեսիվ, տոքսիկ ազդեցության, որը օգտագործվում է որպես հակաախտահարիչ, հզոր անտիսեպտիկ միջոց, նրա որոշ ածանցյալները ունեն կարևոր նշանակություն սննդարդյունաբերության մեջ: Այժմ հացահատիկներից պատրաստված զանազան թխվածքների, մթերքների փաթեթների վրա նշվում են բաղադրամասերը և բավականին հաճախ այնտեղ հանդիպում են BHT և BHA հապավումները: Նշված միացությունները ֆենոլի ածանցյալներն են, որոնք փոխազդելով ազատ ռադիկալների հետ դրսևորում են բարձր հակաօքսիդանտային ակտիվություն (տես 10.5):

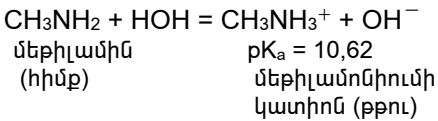
**5.2. Օրգանական միացությունների հիմնայնությունը**

Ըստ Բրենստեդ-Լոուրիի հիմքեր են հանդիսանում այն միացությունները, որոնք կարող են ընդունել պրոտոն: Օրգանական հիմքեր են հանդիսանում բացասական լիցքավորված իոնները (անիոնները) և այն չեզոք մոլեկուլները, որոնց հետերոատոմը ունի չբաշխված էլեկտրոնային զույգ (ո-հիմքեր) և կարող է կովալենտ կապ հաստատել պրոտոնի հետ:

Գոյություն ունի ևս մեկ խումբ՝ π - հիմքեր, որոնցում հիմնայնության կենտրոն են հանդիսանում տեղայնացված π - կապի էլեկտրոնները կամ զուգորդված համակարգի π-էլեկտրոնային ամպը: Այս հիմքերը պրոտոնի հետ առաջացնում են ոչ թե կովալենտ կապ, այլ կարճատև գոյություն ունեցող π - կոմպլեքսներ:

*Հիմնային հատկությունների համեմատական արժեքը:*

Որպես քանակական բնութագիր օգտագործում են զուգորդված թթվի (BH<sup>+</sup>) pK<sub>a</sub>-ի, (pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>) մեծությունը: Օրինակ՝ մեթիլամինի հիմնայնությունը որոշվում է իր զուգորդված թթվի-մեթիլամոնիումի իոնի pK<sub>a</sub> - ով (pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>):

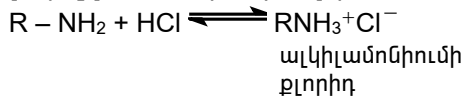


Որքան ավելի մեծ է pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>-ը, այնքան ավելի ուժեղ է հիմքը:

Որքան ավելի մեծ է ատոմի էլեկտրաբացասականությունը, այնքան ավելի ուժեղ է ատոմը պահում չբաշխված էլեկտրոնային զույգը և ավելի փոքր է պրոտոնի հետ կապ հաստատելու հնարավորությունը:

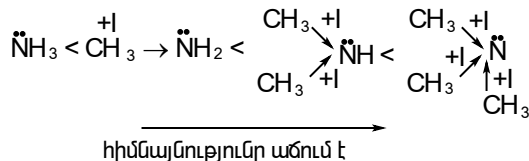
Հիմնայնության ուժը կախված է նույն գործոններից, ինչ որ թթվայնությունը, բայց էլեկտրադոնոր և էլեկտրաակցեպտոր խմբերի ազդեցությունը հակառակն է: Հետևաբար, նույն ռադիկալի դեպքում, O-հիմքերն ավելի թույլ են, քան N-հիմքերը: S-հիմքերում ատոմի էլեկտրոնային խտությունը ցրված է ավելի մեծ ծավալում և լիցքի խտությունն ավելի փոքր է (բևեռայնացման գործոն): Այդ պատճառով S-հիմքերն ընդունակ չեն պրոտոնի հետ ամուր կապեր ստեղծելու և այդ հիմքերն ավելի թույլ են, քան O-հիմքերը: Հետերոցիկլիկ միացություններում հիմնային կենտրոն է հանդիսանում պիրիդինային բնույթի ազոտի ատոմը:

Օրգանական միացություններից ամենաբարձր հիմնայնությունն ունեն ամինները: Ալիֆատիկ ամինները լուծվելով նոսր թթուներում, առաջացնում են տեղակալված ամոնիումի աղեր.



Տեղակալիչները ազդում են ոչ միայն շնորհիվ էլեկտրոնային էֆեկտների, այլ նաև ազդելով լուծիչի հետ փոխազդեցության վրա:

Ալիֆատիկ ամինների հիմնայնությունը (որոշված գազային ֆազում) աճում է ալկիլային բնույթի (էլեկտրադոնոր) տեղակալիչների կուտակմանը զուգահեռ՝



Դա բացատրելի է և պայմանավորված է զուգորդված թթվի կատիոնի վրա ռադիկալների կայունացնող ազդեցությամբ (+I):

Ցիկլիկ ամինները (օր.անիլին), ավելի թույլ հիմքեր են, քան ացիկլիկ ամինները, քանի որ ազոտի էլեկտրոնային զույգը ընդգրկվում է արոմատիկ համակարգում՝ մասնակցում է զուգորդմանը:

## 6. ֕ՐԳԱՆԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Բազմազան օրգանական ռեակցիաները դասակարգվում են հաշվի առնելով մի շարք գործոններ՝ ռեակցիային մասնակից մոլեկուլների թիվը, կապերի փոփոխությունների բնույթը, ռեակցիայի արդյունքը:

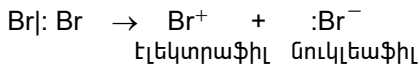
Ռեակցիոնունակությունը միշտ պետք է գնահատել տվյալ ռեակցիային մասնակցող նյութերի նկատմամբ: Ընդունված է սուբստրատ անվանել այն մոլեկուլը, որը ածխածնի ատոմ է տրամադրում նոր կապի առաջացման համար, իսկ նրա վրա ազդող միացությունը անվանում են ռեագենտ: Ըստ սուբստրատի և ռեագենտի մոլեկուլներում կապերի փոփոխության բնույթի ռեակցիաները բաժանվում են ռադիկալային, իոնային և սինխրոն (համաձայնեցված):

### 6.1. Ռեագենտների և ռեակցիաների դասակարգում

Ռեակցիոն կենտրոնի վրա գրոհող ռեագենտները կարող են լինել երեք հիմնական տեսակի. ռադիկալային, էլեկտրաֆիլ և նուկլեաֆիլ:

1. **Ռադիկալ ռեագենտները (R-radical)** գոյանում են կովալենտ կապի հոմոլիտիկ ճեղքման ժամանակ: Ռադիկալները իրենցից ներկայացնում են ատոմներ կամ մի խումբ ատոմներ, որոնք ունեն չզույգված վալենտային էլեկտրոն՝  $R_1:R_2 \rightarrow R_1^{\bullet} + R_2^{\bullet}$

2. **էլեկտրաֆիլ և նուկլեաֆիլ ռեագենտները** գոյանում են կապի հետերոլիտիկ ճեղքման դեպքում՝

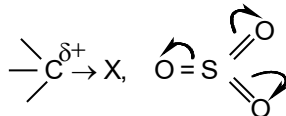


էլեկտրաֆիլները մասամբ լրացված վալենտային էլեկտրոնային օրբիտալով մասնիկներ են: Նուկլեաֆիլները այն մասնիկներն են, որոնք արտաքին էլեկտրոնային օրբիտալի վրա ունեն էլեկտրոնային զույգ:

*էլեկտրաֆիլ ռեագենտներ, (E-electrophile)*

ա. դրական լիցքավորված իոններ՝  $\text{H}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$

բ. չեզոք մոլեկուլներ՝



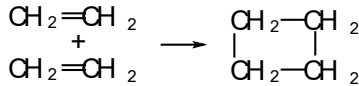
*Նուկլեաֆիլ ռեագենտներ (N-nucleophile)*

ա. բացասական լիցքավորված իոններ՝  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{RS}^-$ :

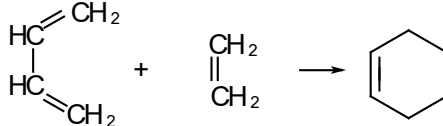
բ. չեզոք մոլեկուլներ ազատ (չբաշխված) էլեկտրոնային զույգ կրող, օրինակ՝  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ :

Սինխրոն մեխանիզմով ընթացող են կոչվում այն ռեակցիաները, երբ կապի ճեղքումը և նոր կապի առաջացումը տեղի է ունենում առանց

ռադիկալային կամ իոնային բնույթի մասնիկների առաջացման: Օրինակ՝ էթիլենից ցիկլոբութանի առաջացումը՝



կամ Դիլս - Ալդերի դիենային սինթեզի ռեակցիան և այլն:



Ըստ գումարային պրոցեսի արագությունը պայմանավորող (լիմիտավորող) փուլին մասնակցող մոլեկուլների թվի, տարբերում են մոնոմոլեկուլյար և բիմոլեկուլյար ռեակցիաներ:

Չաշվի առնելով վերջնական արդյունքը ռեակցիաները դասակարգվում են հետևյալ կերպ՝

**1. տեղակալման ռեակցիաներ (S-substitution)**

ա) ռադիկալային (*S<sub>R</sub>*), բ) էլեկտրաֆիլ (*S<sub>E</sub>*), գ) նուկլեաֆիլ (*S<sub>N</sub>*)

**2. միացման ռեակցիաներ (A-addition)**, երբ տեղի է ունենում կրկնակի կամ եռակի կապի քանդում և պարզ կապերի առաջացում: Այս ռեակցիաները, կախված առաջին փուլում հարձակվող ռեագենտի բնույթից, լինում են. ա) նուկլեաֆիլ (*A<sub>N</sub>*) և բ) էլեկտրաֆիլ (*A<sub>E</sub>*):

**3. էլիմինացման կամ պրկման ռեակցիաներ (E-elimination)**

**4. օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ**

**5. վերախմբավորման ռեակցիաներ**

**6. թթվահիմնային փոխազդեցություններ:**

Վերախմբավորման ռեակցիաների շնորհիվ առաջանում են իզոմեր միացություններ (կետո-ենոլ, լակտամ-լակտիմ տաուտոմերիա և այլն):

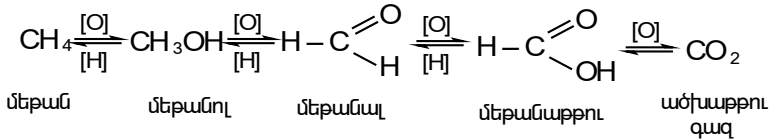
## 6.2. Օրգանական ռեակցիաների մեխանիզմները

### 6.2.1. Օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ

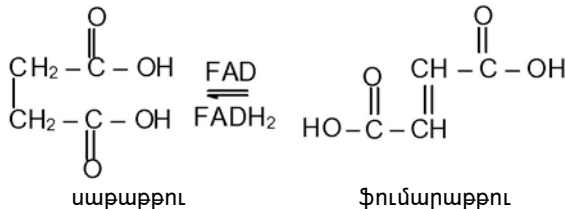
Օրգանական քիմիայում օքսիդացման ռեակցիաներ են հանդիսանում այն ռեակցիաները, որոնց ընթացքում տեղի է ունենում ջրածնի ատոմների հեռացում մոլեկուլից չիազեցած (կրկնապատիկ) կապերի առաջացումով կամ բևեռացված կապերի առաջացում ջրածնից ավելի բարձր էլեկտրաբացասականություն ունեցող հետերոատոմի հետ: Օքսիդացման պրոցեսը ընդգրկում է նաև էլեկտրոնների փոխանցումը սուբստրատից ռեագենտ: Քիմիական ռեակցիաները, որոնց ընթացքում տեղի է ունենում էլեկտրոնների փոխանցում մեկ մոլեկուլից մյուսին, կոչվում են օքսիդավերականգնման: Օքսիդացում - էլեկտրոնների կորուստ, վերականգնում - էլեկտրոնների ընդունում. էլեկտրոնների դոնորները - վերականգնիչ են,

ակցեպտորները - օքսիդիչ: Օքսիդիչները և վերականգնիչները գործում են որպես զուգորդված օքսիդա-վերականգնվող զույգեր:

Ածխածնի օքսիդացման աստիճանը օքսիդավերականգնման ռեակցիաների ընթացքում փոխվում է: Ածխաջրածինների այրման ժամանակ օքսիդացումը գնում է մինչև վերջ և առաջանում է ածխածնի դիօքսիդ, իսկ ոչ լրիվ օքսիդացման պայմաններում առաջանում է տարբեր միացությունների խառնուրդ, օրինակ՝



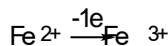
Հագեցած ածխաջրածինները առավել դժվար օքսիդացող օրգանական միացություններ են և օքսիդանում են միայն խիստ պայմաններում՝ բարձր ջերմաստիճանի և ուժեղ օքսիդիչի ազդեցության դեպքում: Միջանկյալ պրոդուկտները՝ առաջնային և երկրորդային սպիրտները, ալդեհիդները օքսիդանում են ավելի մեղմ պայմաններում: Օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ են հանդիսանում դեհիդրման և հիդրման ռեակցիաները՝ օրինակ. սաթաթթվի օքսիդացումից Կրեբսի եռկարբոնաթթվային ցիկլում առաջանում է ֆումարաթթու՝



### 6.2.2. Օքսիդավերականգնման ռեակցիաների մեխանիզմները

Գոյություն ունի էլեկտրոնների փոխանցման մի քանի եղանակ.

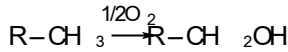
1. էլեկտրոնների անմիջական տեղափոխում (մեկ էլեկտրոնային տեղափոխում): Նման եղանակով են գործում ցիտոքրոմները, հեն պարունակող սպիտակուցները շնչառական շղթայում: Վերականգնված մոլեկուլը կարող է տրամադրել իր էլեկտրոնը ցանկացած վերականգնվող միացության.



2. ջրածնի ատոմի տեղափոխում (ազատ ռադիկալային ճեղքում, (օրինակ, ֆումարաթթվի օքսիդացում)՝  $\text{R}-\dot{\text{H}}$

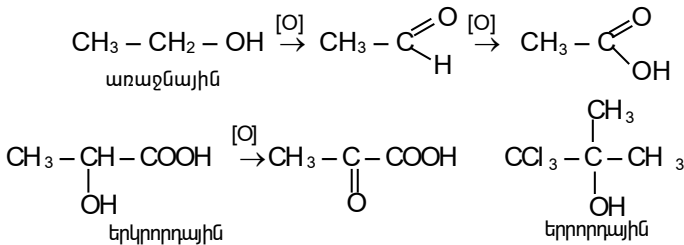
3. H՝ հիդրիդ իոնի ձևով փոխանցում դոնորից ակցեպտորին (դեհիդրոգենազների մասնակցությամբ):

4. Օրգանական միացությունների և թթվածնի անմիջական փոխազդեցություն, որի արդյունքում առաջանում է թթվածնի հետ կովալենտ կապ ունեցող միացություն. օրինակ՝ ալիֆատիկ հիդրօքսիլացում՝ դեղամիջոցների բիոտրանսֆորմացիայի հիմնական ուղիներից մեկը, ստերոիդ հորմոնների սինթեզ և այլն:



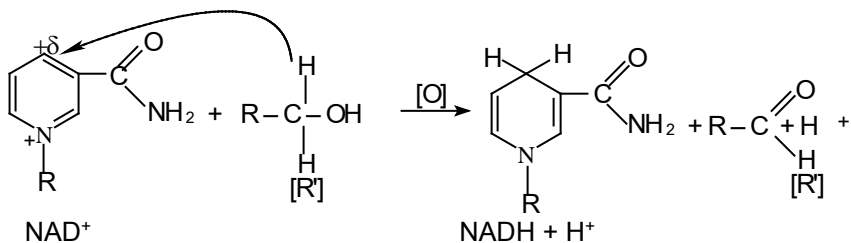
*Չիրոտրսիլ- և օքսո- խմբերի օքսիդացում*

Սպիրտներն ունեն օքսիդանալու ավելի բարձր հնարավորություն հազեցած ածխաջրածինների հետ համեմատ:



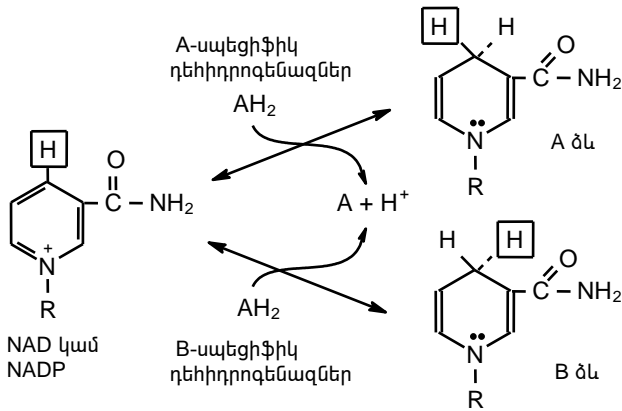
Երրորդային սպիրտները և կետոնները կայուն են օքսիդիչների նկատմամբ և ուժեղ օքսիդիչների ազդեցության դեպքում ճեղքվում են C-C կապերը:

Կենսաբանական համակարգերում սպիրտների և ալդեհիդների օքսիդացումը, ամինաթթուների օքսիդացնող դեզամինացումը (մանրամասն ամինաթթուների բաժնում) կատարվում է ֆերմենտատիվ եղանակներով: Այդ ռեակցիաներում որպես կոֆերմենտ հանդես է գալիս NAD<sup>+</sup> - ը՝ տեղի է ունենում հիդրիդ իոնի տեղափոխություն:



Հասկանալի է, որ վերականգնված կոֆերմենտը (NADH+H<sup>+</sup>) կարող է մասնակցել որպես ջրածնի դոնոր վերականգնման ռեակցիաներում:

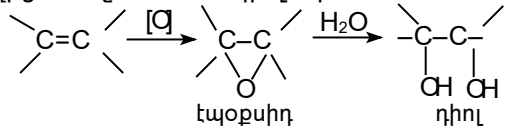




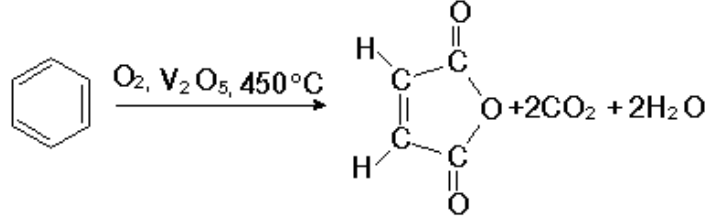
**Նկ. 7.** Պրոտոնների միացման հնարավոր տարածական դիրքերը (պայմանավորված ֆերմենտների սպեցիֆիկությամբ)

**6.2.2.1. Չհագեցած և արոմատիկ միացությունների օքսիդացում**

Կրկնակի կապ պարունակող միացությունների օքսիդացման ժամանակ որպես միջանկյալ պրոդուկտներ առաջանում են էպօքսիդներ, որոնց հիդրոլիզից առաջանում են դիոլներ՝

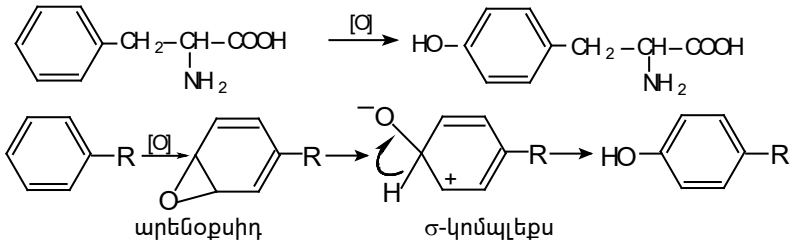


Արոմատիկ ցիկլերը կայուն են օքսիդացման նկատմամբ: Կոնդենսացված ցիկլերը (նավթալին, անտրացեն) բենզոլի համեմատ ավելի հեշտ են օքսիդանում: Չափազանց խիստ պայմաններում բենզոլը և կարող է օքսիդանալ. արդյունքում առաջանում է մալեինամիդրիլ՝



Կոնդենսացված արոմատիկ միացությունների էպօքսիդները կանցերոզեն են: Կենսաբանական համակարգերում էպօքսիդների առաջացումը արոմատիկ միացությունների հիդրօքսիլացման փուլերից մեկն

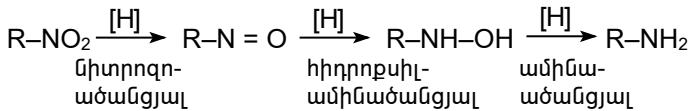
է և կատարվում է ֆերմենտատիվ եղանակով: Օրինակ՝ ֆենիլալանինից ֆիրոզինի առաջացումը՝



### 6.2.2.2. Վերականգնման ռեակցիաներ

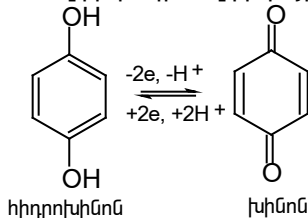
Օքսիդավերականգնման երկակիության շնորհիվ ալդեհիդների վերականգնումից առաջանում են առաջնային սպիրտներ, կետոնների վերականգնումից՝ երկրորդային սպիրտներ:

Նիտրոմիացությունների վերականգնումը մի փոքր այլ կերպ է ընթացում.

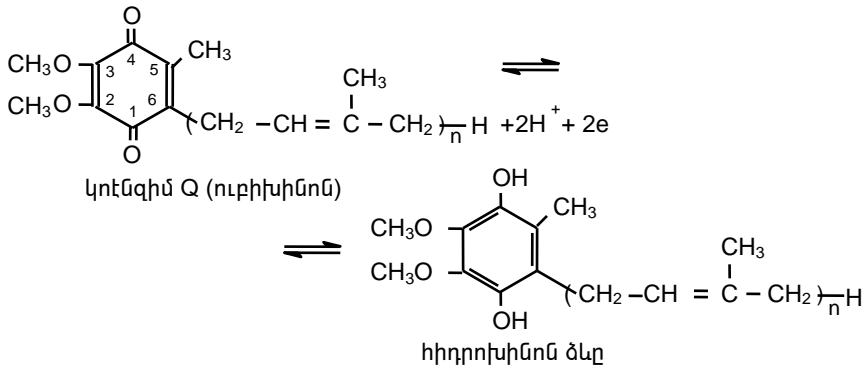


### 6.2.2.3. Դարձելի օքսիդավերականգնման համակարգեր

Այս համակարգերը բավականին հեշտ վերականգնվելու և օքսիդանալու հատկության շնորհիվ մասնակցում են մեծ թվով կենսաբանական պրոցեսների: Դարձելի օքսիդավերականգնման համակարգեր են հիդրոխինոն - խինոնային, սուլֆիդ - դիսուլֆիդային համակարգերը:

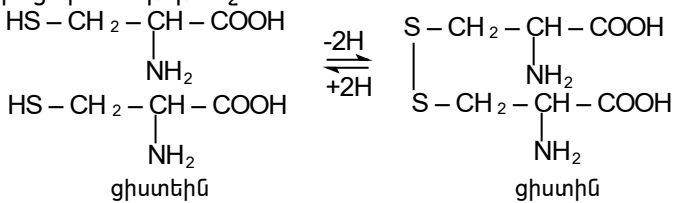


**խինոնները** ուժեղ օքսիդիչներ են: Տեղակալված խինոնները ունեն կարևոր կենսաբանական դեր, օրինակ, **կոլենզիմ Q-ն** (ուբիխինոնը) շնչառական շղթայի անդամներից մեկն է և մասնակցում է պրոտոնների և էլեկտրոնների փոխանցմանը սուբստրատից դեպի թթվածին:

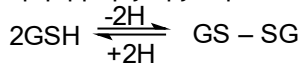


**Սուլֆիդ-դիսուլֆիդային համակարգեր:**

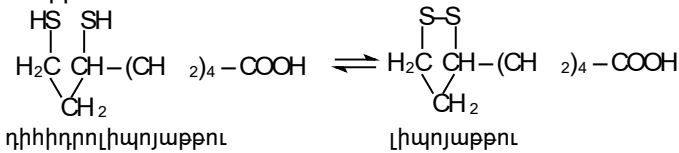
Ցիստեինի օքսիդացումից առաջանում է դիսուլֆիդային կապ և ցիստին ամինաթթու: Դիսուլֆիդային կապեր հանդիպում են պեպտիդներում, սպիտակուցներում (երրորդային կառուցվածքը կայունացնող կապերից մեկն է): Բազմաթիվ դիսուլֆիդային կապեր կան մազի և բրդի սպիտակուց՝ կեռատինի մեջ:



Գլուտաթիոն եռպեպտիդի (γ-գլուտամիլցիստեիլգլիցին) գործունեությունը նույնպես պայմանավորված է թիոլ-դիսուլֆիդ օքսիդավերականգնման համակարգերի գոյությամբ՝

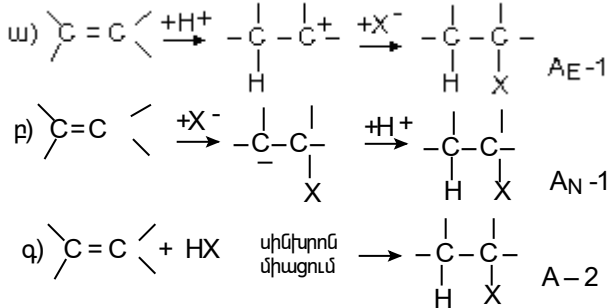


Չափազանց կարևոր դեր ունի դիիդրոլիպոյաթթուն (6,8-դիթիոսուտա-նաթթու): Նա որպես կոֆերմենտ մտնում է պիրուվատդեհիդրոգենազա ֆերմենտի կազմի մեջ և մասնակցում օքսիդացնող դեկարբօքսիլացման ռեակցիաներին՝



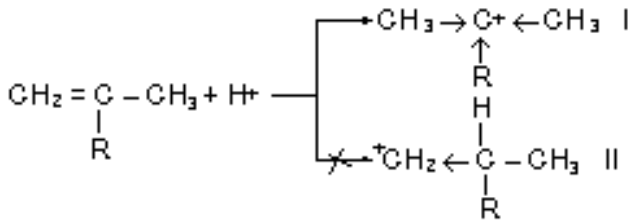
### 6.3. Միացման ռեակցիաների մեխանիզմները

Միացման ռեակցիաները բնորոշ են ալկենների և ալկինների համար և կարող են ընթանալ երեք հիմնական եղանակներով՝



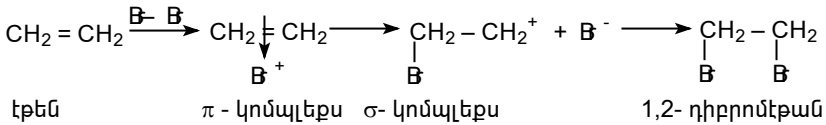
#### 6.3.1. Էլեկտրաֆիլ միացման ռեակցիաների մեխանիզմը (A<sub>E</sub>):

Առաջին (ա) եղանակի դեպքում պրոցեսը ընթանում է երկու փուլով: Էլեկտրաֆիլ ռեագենտը իր էլեկտրաֆիլ մասով փոխազդեցության մեջ է մտնում կրկնակի կապի էլեկտրոնների հետ, առաջացնելով π-կոմպլեքս, այնուհետև անկայուն σ-կոմպլեքս կարբկատիոն (C<sup>+</sup>), որը կայունանում է անհոնի միացումով: Առաջին փուլը ռեակցիայի արագությունը պայմանավորող (լիմիտավորող) դանդաղ փուլն է: Ալկեններից կարող են առաջանալ երկու տիպի կարբկատիոններ, բայց միշտ առաջանում է առավել տեղակալված, և, հետևաբար, առավել կայուն կարբկատիոնը՝

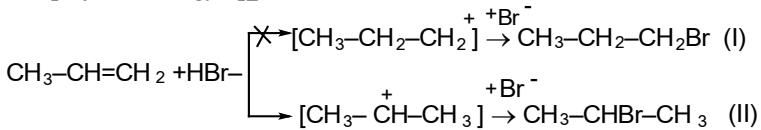


Նկարից երևում է, որ առավել տեղակալվածը կարբկատիոն I-ն է: Այս օրինաչափությունը, երբ ջրածինը միանում է առավել հիդրոգենացված ածխածնի ատոմին, հայտնի է որպես Մարկովնիկովի կանոն և հնարավորություն է տալիս կանխատեսել միացման դիրքը: Երկրորդ փուլը՝ X<sup>-</sup> նուկլեաֆիլ մասնիկի արագ միացումն է կարբկատիոնին:

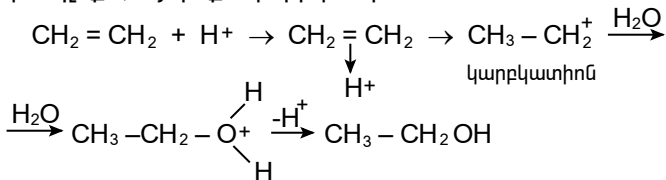
Ալկենների հալոգենացումը կատարվում է A<sub>E</sub>1 մեխանիզմով. հալոգենի մուլեկուլի (օրինակ բրոմի) հետերոլիտիկ ճեղքման արդյունքում առաջանում է դրական լիցքավորված հալոգենի ատոմ, որը ալկենի π-կապի էլեկտրոնների հետ առաջացնում է π-կոմպլեքս՝



Հաջորդ փուլում առաջանում է կարբկատիոն ( $\sigma$ -կոմպլեքս). վերջինս կայունանում է անիոնի միացումով ( $\text{Br}^-$ ): Առաջանում է 1,2-դիբրոմէթան: Նույն մեխանիզմով է ընթանում կրկնակի կապին ջրածնի, հալոգենաջրածինների ( $\text{HHal}$ ),  $\text{NH}_3$  և այլ  $\text{HX}$  ընդհանուր բանաձև ունեցող միացությունների միացումը կրկնակի կապի դիրքով: Ասիմետրիկ ակլենների դեպքում հալոգենաջրածնի միացման արդյունքում առաջանում է ավելի տեղակաված հալոգենածանցյալը՝



Ալկենների հիդրատացումը (ջրի միացումը) օրգանիզմում ընթացող առավել կարևոր ռեակցիաներից մեկն է: Քանի որ ջուրը նուկլեաֆիլ է, որպես կատալիզատոր,  $\text{H}^+$  դոնոր (էլեկտրաֆիլ ռեագենտ) օգտագործում են ուժեղ թթու ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): Քննարկենք այդ մեխանիզմը էթենի օրինակի վրա: Պրոտոնը էթենի  $\pi$ -կապի հետ առաջացնում է նախ  $\pi$ -կոմպլեքս, հետո -  $\sigma$ -կոմպլեքս, այսինքն կարբկատիոն՝

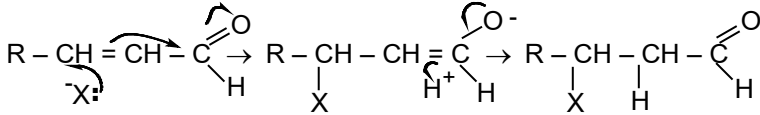


Կարբկատիոնը, ունենալով ուժեղ էլեկտրաֆիլ կենտրոն, հեշտուբայանք փոխազդում է նուկլեաֆիլի (ջրի) հետ առաջացնելով էթիլօքսոնիումի իոն: Էթիլօքսոնիումի իոնը, որպես ուժեղ թթու, անջատում է պրոտոն, ինչը հավասարազոր է կատալիզատորի վերականգնման: Ոչ սիմետրիկ ակլենների հիդրատացումը կատարվում է ըստ Մարկովնիկովի կանոնի:

### 6.3.2 Նուկլեաֆիլ միացման ռեակցիաների մեխանիզմը ( $\text{A}_{\text{N}}$ )

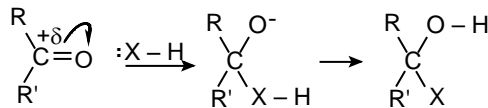
Մասնավոր դեպքում, երբ միացումը գնում է  $\text{HX}$  տիպի միացության և այնպիսի սուբստրատների միջև, որտեղ կրկնակի կապի հարևան դիրքում գտնվում է  $Z$  - էլեկտրաակցեպտոր բնույթի տեղակալիչ ( $Z = \text{CHO}, \text{COR}$ , ներառյալ խինոնները), նշված մեխանիզմներից գործում է երկրորդը՝ ( $\text{A}_{\text{N}}$ ): Տեղի է ունենում նուկլեաֆիլի գրոհ, որի ընթացքում նա տրամադրում է իր զույգ էլեկտրոնները կրկնակի կապի առաջացմանը

մասնակից ածխածնին: Արդյունքում  $\pi$ -էլեկտրոնները տեղայնացվում են հաջորդ ածխածնի ատոմի վրա, առաջացնելով կարբանիոն: Նշված մեխանիզմը պարզ էլեկտրաֆիլ միացման մեխանիզմից տարբերվում է միայն նրանով, որ լիցքերի արժեքները հակառակն են: Այդ մեխանիզմով են կատարվում, օրինակ,  $\alpha, \beta$ -չհագեցած կարբոնիլային միացությունների HX տիպի մոլեկուլների միացումը՝ C=C կրկնակի կապի դիրքով:



Այսպիսով, ռեակցիաների ուղղությունը պայմանավորված է ինչպես *ստատիկ* գործոններով էլեկտրոնային խտության բաշխումով մինչ ռեակցիան և տարածական գործոնով, այնպես էլ դինամիկ գործոններով՝ միջանկյալ կարբկատիոնների հարաբերական կայունությամբ:

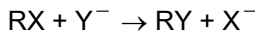
Նուկլեաֆիլ միացման մեխանիզմով է տեղի ունենում կարբոնիլ խումբ պարունակող միացությունների (ալդեհիդների կամ կետոնների) փոխազդեցությունը HX կառուցվածքի մոլեկուլների հետ՝



## 6.4. Տեղակալման ռեակցիաներ (S)

### 6.4.1. Նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ (S<sub>N</sub>)

Նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ են տալիս  $sp^3$  հիբրիդացված ածխածնի ատոմ պարունակող R-X ընդհանուր բանաձև ունեցող միացությունները: Այս մեխանիզմով տեղի է ունենում ատոմի կամ ատոմական խմբի տեղակալում այլ ատոմով կամ ատոմական խմբով: Ընդհանուր ձևով ռեակցիան կարելի է գրանցել այսպես՝

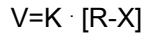


որտեղ  $\text{X}^-$  - լավ հեռացող խումբ է,  $\text{Y}^-$  - նուկլեաֆիլ ռեագենտ:

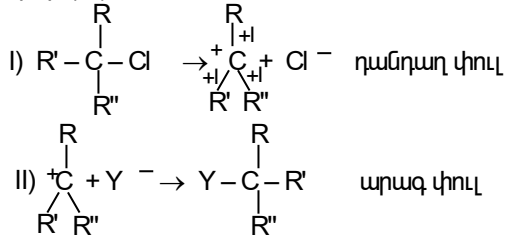
Ռեակցիաներն ընթանում են այն դեպքում, երբ հեռացող խումբը ավելի կայուն է: Նման ռեակցիաները կարող են ընթանալ մոնոմոլեկուլյար (երկու փուլով) և բիմոլեկուլյար (մեկ փուլով) մեխանիզմով, կախված R ռադիկալի կառուցվածքից, և ռեակցիայի արագության հավասարումը կարող է լինել երկու տեսակի: Նման մեխանիզմներով են առաջանում սպիրտները, ալկիլհալոգենիդները:

### 6.4.1.1. Սոնոմոլեկուլային տեղակալման ռեակցիա. S<sub>N</sub>1

Այս մեխանիզմով (մոնոմոլեկուլյար նուկլեաֆիլ տեղակալման մեխանիզմով (S<sub>N</sub>1) է ընթանում տեղակալումը երրորդային ալկիլհալո-ցիդներում և սպիրտներում՝



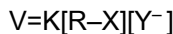
Օրինակ, երրորդային ալկիլքլորիդի փոխազդեցությունը Y<sup>-</sup> նուկլեաֆիլ ռեագենտի հետ: Առաջին փուլում իոնացման հետևանքով առաջանում է կարբկատիոն, որը կայուն է, շնորհիվ ալկիլ խմբերի դրական ինդուկտիվ էֆեկտի (+I):



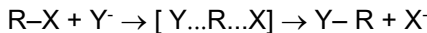
Որպես կանոն, ռեակցիաներում առաջին փուլը ընթանում է դանդաղ և պայմանավորում ռեակցիայի ընդհանուր արագությունը: Կարբկատիոնը ունի հարթ կառուցվածք, նուկլեաֆիլի (Y<sup>-</sup>) գրոհը կատարվում է հարթության երկու կողմից և խիրալ կենտրոնի առկայության դեպքում առաջանում է ռացեմատ:

### 6.4.1.2. Բիմոլեկուլային տեղակալման ռեակցիա (S<sub>N</sub>2)

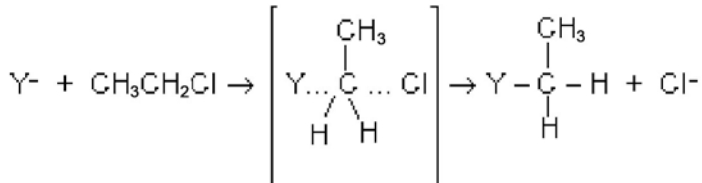
Բիմոլեկուլային մեխանիզմով են ընթանում առաջնային, և որոշ երկրորդային ալկիլհալոգենիդների (ոչ ծավալուն տեղակալիչների դեպքում) ռեակցիաները: Արագության բանաձևը ընդունում է հետևյալ տեսքը՝



Ռեակցիայի մեխանիզմը կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ՝



ակտիվ կոմպլեքս



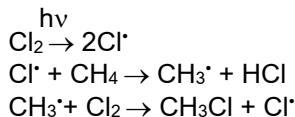
Պրոցեսը ընթանում է մեկ փուլով, ակտիվ միջանկյալ կոմպլեքսի առաջացումով, որում R-X կապը մասնակիորեն խզվել է, իսկ R-Y –ը՝ մասնակիորեն գոյացել: Նուկլեաֆիլ ռեագենտի գրոհը կատարվում է

թիվունքից (հակառակ կողմից): Ակտիվ կոմպլեքսը ունի հարթ կառուցվածք և նման մեխանիզմը կարող է գործել միայն առաջնային ալկիլային խմբերի համար, քանի որ հարթ ակտիվ կոմպլեքսում չեն կարող գտնվել մեծ ծավալի տեղակալիչներ: Պարզվել է, որ S<sub>N</sub>2 տիպի ռեակցիաները կատարվում են կոնֆիգուրացիայի շրջումով: Եթե միացություններում R -ը երկրորդային ալկիլ է, ապա կախված ալկիլ խմբի չափսերից և լուծիչի բնույթից, ռեակցիան կարող է ընթանալ S<sub>N</sub>1 կամ S<sub>N</sub>2 մեխանիզմով: Որքան մեծ են ալկիլ ռադիկալները, այնքան ավելի մեծ է S<sub>N</sub>1 մեխանիզմի հավանականությունը:

Այս եղանակներով է կատարվում ալկիլհալոգենիդներից սպիրտների առաջացումը: Հիմնային միջավայրում տեղի է ունենում ալիֆատիկ միացությունների ալկիլացմանը մասնակցող (in vivo) S-ադենոզիլմեթիոնինի սինթեզը և այլն: Իսկ երկու փուլով ընթացող ռեակցիաներից են եթերների առաջացումը ալկիլհալոգենիդների և սպիրտների փոխազդեցությունից, ամինների առաջացումը ալկիլհալոգենիդներից, կարբոնաթթուների էսթերացումը, նրանց հիդրոլիզը՝ (ալկոհոլիզի և ամինոլիզի ճանապարհով): Այս ռեակցիաների մեխանիզմները նկարագրված են համապատասխան բաժիններում:

#### 6.4.2. Ռադիկալային մեխանիզմով ընթացող տեղակալման ռեակցիաներ ( S<sub>R</sub> )

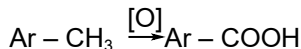
Այս ռեակցիաները տեղի են ունենում, երբ հարձակվող ռեագենտը ռադիկալ է ( R<sup>•</sup>): Օրինակ, մեթանի քլորացման ռեակցիան՝



Նման մեխանիզմով է ընթանում չհագեցած ճարպաթթուների հիդրոպերօքսիդային օքսիդացումը (գերօքսիդացումը), որը օրգանիզմում կարևոր դեր ունի (12.4.4.3):

#### 6.4.3. Էլեկտրաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ ( S<sub>E</sub> )

Արոմատիկ միացությունները հակված չեն մասնակցելու միացման կամ օքսիդացման ռեակցիաների, որոնց դեպքում արոմատիկությունը կխանգարվեր: Բենզոլի, պիրիդինի և այլ արոմատիկ միացությունների հոմոլոգները մեղմ պայմաններում օքսիդացնելիս (կալիումի պերմանգադատով հիմնային միջավայրում կամ կալիումի դիքրոմատով ծծմբական թթվում) օքսիդանում են միայն ածխաջրածնային ռադիկալները՝



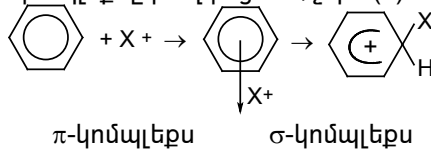


Այս հատկության շնորհիվ դժվարալուծ տոքսիկ արոմատիկ միացությունները վերածվում են լուծելի հիդրոֆիլ միացությունների, որոնք լավ են հեռացվում օրգանիզմից:

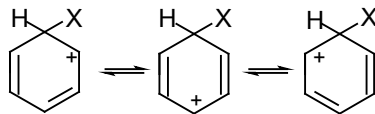
Այս միացությունների համար բնորոշ են այնպիսի ռեակցիաներ, որոնք չեն խանգարում արոմատիկ համակարգը: Այդպիսին են տեղակալման ռեակցիաները: Այս ռեակցիաները բնորոշ են նաև արոմատիկ և արոմատիկությամբ օժտված հետերոցիկլիկ միացություններին:

### 6.4.3.1. Էլեկտրաֆիլ տեղակալման ռեակցիաների մեխանիզմը

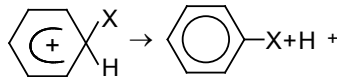
Արոմատիկ կամ հետերոցիկլիկ օղակի  $\pi$ -էլեկտրոնները փոխազդեցության մեջ են մտնում էլեկտրաֆիլ ռեագենտի հետ, առաջացնելով անկայուն  $\pi$ -կոմպլեքս, որը վեր է ածվում  $\sigma$ -կոմպլեքսի 6-  $\pi$  էլեկտրոններից երկուսը էլեկտրաֆիլ ռեագենտի հետ առաջացնում են սովորական կովալենտ կապ և  $\sigma$ -կոմպլեքսը զրկվում է արոմատիկ կառուցվածքից: Օրինակ, բենզոլի  $\sigma$ -կոմպլեքսը բաղկացած է չորս (4)



էլեկտրոնային  $\pi$ -ամպից, որը ապատեղայնացված է հինգ ածխածինների միջև: 6-րդ ածխածինը  $\sigma$ -կոմպլեքսի առաջացման հետևանքով անցնում է  $sp^2$ -ից  $sp^3$  հիբրիդացման վիճակի և նրա մոտ գտնվող երկու տեղակալիչները գտնվում են մի հարթության վրա, որն ուղղահայաց է ցիկլի հարթությանը: Ըստ ռեզոնանսի տեսության  $\sigma$ -կոմպլեքսը կարելի է պատկերել երեք կանոնիկ կառուցվածքների ձևով՝



$\sigma$ -կոմպլեքսը ձգտում է արոմատիկության վերականգնմանը և անջատելով պրոտոն ( $H^+$ ), վերածվում է կայուն տեղակալված միացության:



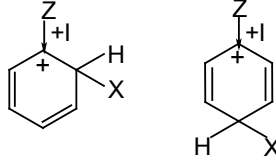
### 6.4.4. Տեղակալման կանոնը արոմատիկ օղակում

Քննարկենք բենզոլի ցիկլում արդեն ներկա գտնվող տեղակալիչի ազդեցությունը ռեագենտի գրոհի ուղղության վրա (մուտք գործող տեղակալիչի դիրքը ընտրելու վրա): Երբ բենզոլի օղակ մուտք է գործում երկրորդ տեղակալիչը, նա կարող է զբաղեցնել երեք դիրք՝ օրթո, մետա,

պարա: Յուրաքանչյուրի համար գոյություն ունի երեք կանոնիկ կառուցվածք: Տեղակալիչի փոխազդեցությունը  $\sigma$ -կոմպլեքսի դրական լիցքի հետ պայմանավորում է տեղակալման դիրքը:

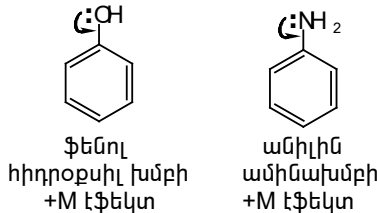
Արոմատիկ ցիկլուն գտնվող տեղակալիչները (օրինատանտները) բաժանվում են երկու խմբի՝ 1-ն կարգի և 2-րդ կարգի:

*Առաջին կարգի տեղակալիչները* էլեկտրադոնոր խմբերն են՝ ակիլ ռադիկալները՝  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  և  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$  և այլն (աղ. 4):

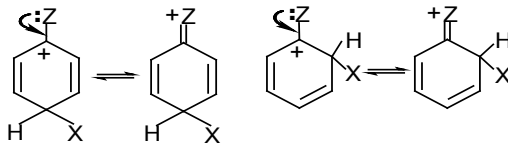


Ակիլ ռադիկալների դեպքում Z-ը ավելի ցածր էլեկտրաբացասականություն ունեցող խումբ է, քան հարևան ածխածնի ատոմը, չունի ազատ էլեկտրոնային զույգ: Z-տեղակալիչը կայունացնում է կառուցվածքը էլեկտրոնների ինդուկտիվ տեղաշարժով դեպի հարևան ածխածնի ատոմը:

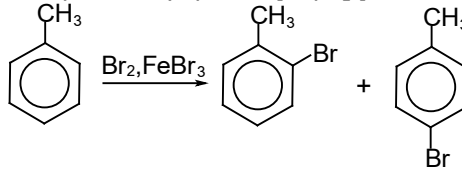
Հաջորդ տարբերակը, երբ Z-ն ունի ազատ էլեկտրոնային զույգ: Այս դեպքում, անկախ Z-ի էլեկտրաբացասականությունից, առաջանում է մեզոներ փոխազդեցություն: Դրական մեզոներ (+M) էֆեկտի դեպքում, կարբկատիոնը կարող է հանդես գալ լրացուցիչ ռեզոնանսային կամ կանոնիկ կառուցվածքներով, որտեղ մեծ է էլեկտրոնային խտությունը օ և պ դիրքերում, և, հետևաբար տեղակալումը կկատարվի օթթ- և պարա- դիրքերում:



Կանոնիկ կառուցվածքների թվի աճը նշանակում է միջանկյալ կարբկատիոնի առաջացման էներգիայի իջեցում, նվազում: Նշված տարբերակներում մեծանում է էլեկտրոնային ամպի խտությունը օթթ (օ) և պարա (պ) դիրքերում և ներմուծվող էլեկտրաֆիլ տեղակալիչները զբաղեցնում են օ և պ դիրքերը (օր. ամինոլիկ, տոլուոլի հետ փոխազդելիս):



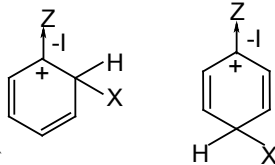
Տոլուոլի բրոմացման արդյունքում  $\text{FeBr}_3$  կատալիզատորի ներկայությամբ առաջանում են օրտո- և պարատեղակալված ածանցյալներ.



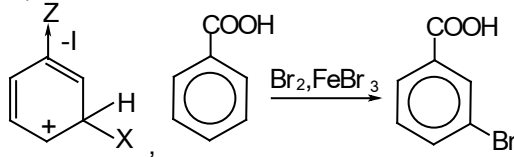
**Աղյուսակ 5. Տեղակալիչների կարգը և էլեկտրաֆիլ գրոհի դիրքը**

Տեղակալիչ Z	Կարգ	Էլեկտրաֆիլ գրոհի դիրքը
Ալկիլ, $\text{CH}_3$	I	օրթո, պարա
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	I	օրթո, պարա
$-\text{CCl}_3$	II	մետա
Քալոգեններ	I	օրթո, պարա
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	I	օրթո, պարա
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	II	մետա
$-\text{COR}$	II	մետա
$-\text{COOH}$	II	մետա
$-\text{CONH}_2$	II	մետա
$-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2$	I	օրթո, պարա
$-\text{N}^+\text{R}_3$	II	մետա
$-\text{NO}_2$	II	մետա
$-\text{OH}$	I	օրթո, պարա
$-\text{OR}$	I	օրթո, պարա
$-\text{SH}$	I	օրթո, պարա
$-\text{SR}$	I	օրթո, պարա
$-\text{SO}_3\text{H}$	II	մետա

Երկրորդ կարգի տեղակալիչները էլեկտրասկզբատորային խմբեր են: Էլեկտրոնների տեղաշարժը ածխածնի ատոմից դեպի տեղակալիչը բերում է դրական լիցքի ածի ածխածնի ատոմի վրա



Նշված կանոնիկ կառուցվածքների ապակայունացումը դժվարացնում է ռեզոնանսային կարբկատիոնների առաջացումը: Ավելի շահավետ է մետա- տեղակալումը, որի դեպքում բացառվում է նման ապակայունացումը: Երկրորդ կարգի օրիենտանտները կոչվում են նաև մետա-օրիենտանտներ (աղ. 5)

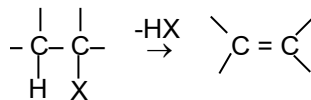


Նրանք իջեցնում են (աղքատացնում են) էլեկտրոնային ամպի խտությունը օ և պ դիրքերում և ներմուծվող տեղակալիչները ուղղվում են մետա (մ) դիրքերը: Օրինակ, բենզոաթթվի բրոմացման ժամանակ առաջանում է մ-բրոմբենզոաթթու (S<sub>E</sub>):

Այս ռեակցիաների ընթացքը հուշում է մեզ, որ դրական լիցք ունեցող խմբերը (իոնները), օրինակ՝ կարբկատիոնները, հեշտությամբ մուտք կգործեն արոմատիկ համակարգ, այսինքն՝ հալոգենալկանները Լյուիսի թթուների ներկայությամբ (Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիա), ալկենները և սպիրտները թթու միջավայրում լավ ալկիլացնող ազեոններ են: Նույն մեխանիզմով է ընթանում տեղակալման ռեակցիան հետերոցիկլիկ միացություններում: Օրինակ՝ պիրոլի սուլֆատացումը.

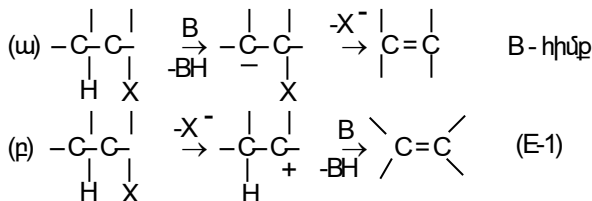
### 6.5. Էլիմինացման կամ պոկման ռեակցիաներ (E)

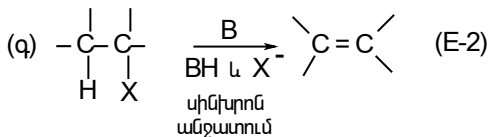
Այս ռեակցիաների ընթացքում առաջանում են ալկեններ. տեղի է ունենում պարզ կապերի քայքայում և գոյանում է կրկնակի կապ՝ սպիրտների դեհիդրատացում, հալոգենածանցյալներից հալոգենաջրածնի անջատում, ամինաթթուներից ամոնիակի անջատում և այլն: Մխենատիկ դա կարելի է պատկերել՝



որտեղ X-ը՝ հալոգենի ատոմ, հիդրօքսիլ խումբ, ամինախումբ և այլն:

HX -ի էլիմինացումը կարող է կատարվել երեք հիմնական եղանակներով՝

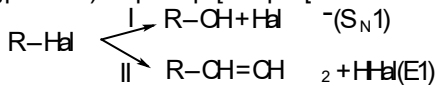




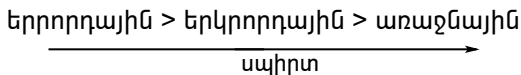
Առաջին երկու պրոցեսները ընթանում են փուլերով՝ առաջին փուլում առաջանում է կարբանիոն (ա), երկրորդ դեպքում՝ կարբկատիոն (բ):

(ա) տիպի էլիմինացումը հազվադեպ է կատարվում. որպես օրինակ կարող է ծառայել ալդոլների դեհիդրատացումը հիմնային միջավայրում:

(բ) դեպքում առաջացած կարբկատիոնը երկրորդ փուլում անջատում է պրոտոն: Այս մեխանիզմը գործում է միայն այն դեպքերում, երբ միջանկյալ կարբկատիոնը երրորդային է: Պետք է նշել, որ իոնացման պրոցեսը E1 և S<sub>N</sub>1 ռեակցիաների առաջին փուլում նույնանման է: Դա է պատճառը, որ երրորդային հալոգենիդների նուկլեաֆիլ տեղակալման ժամանակ, քիչ քանակությամբ, որպես կողմնակի նյութեր, առաջանում են նաև ալկեններ: S<sub>N</sub>2 ռեակցիաների դեպքում նման երևույթ չի նկատվում: Այսինքն, նուկլեաֆիլ տեղակալման և էլիմինացման ռեակցիաները, կախված միջավայրից, մրցակից (կոնկուրենտ) ռեակցիաներ են և ընթանում են S<sub>N</sub>1 (հիմքի ջրային լուծույթում-I) և E1 (հիմքի սպիրտային լուծույթում -II) մեխանիզմներով՝

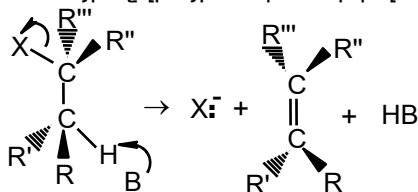


Սպիրտների դեհիդրատացման ունակությունը կախված է միջանկյալ կարբկատիոնի կայունությունից և նվազում է հետևյալ շարքում՝

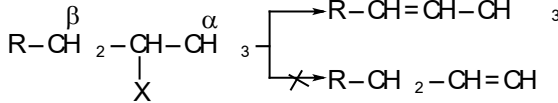


Օրինակ, նույն կատալիզատորի (ուժեղ թթվի, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ներկայությամբ էթիլ սպիրտի դեհիդրատացումը կատարվում է 200°C -ում, իսկ եռբութիլ սպիրտինը՝ 80°C - ում:

Երրորդ եղանակը՝ (գ) - սինխրոն (համաձայնեցված) մեխանիզմով էլիմինացումը (E2) տեղի է ունենում առաջնային և երկրորդային ալկիլհալոգենիդների մոտ և ավելի էֆեկտիվ է ընթանում, երբ C-H և C-X կապերը «անտիպերիպլանար» են, այսինքն գտնվում են մեկ հարթության մեջ, բայց ընդհանուր ածխածնային շղթայի հակառակ կողմերում՝



Անհրաժեշտ է նաև նշել, որ էլիմինացման ռեակցիաներում միշտ առաջանում է ավելի տեղակալված ալկեն՝



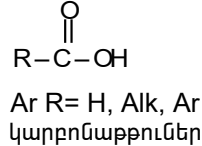
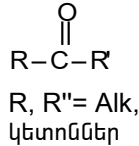
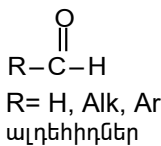
Բերված օրինակում տեղի է ունենում β - ջրածնի ատոմի անջատումը և ավելի տեղակալված ալկենի առաջացում (Ջայցևի կանոն):

Օրգանիզմում ընթացող կատալիտիկ (ֆերմենտատիկ) ռեակցիաների հիմքում ընկած են վերը քննարկված մեխանիզմները:

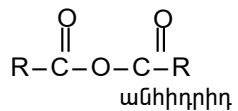
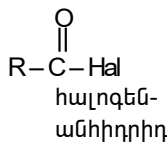
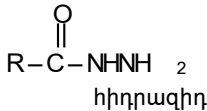
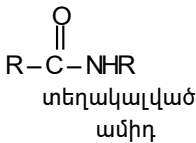
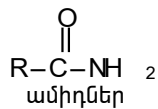
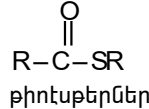
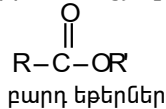
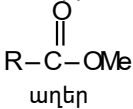
## 7. ԿԱՐԲՈՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Կարբոնիլ խումբ պարունակող միացությունները կախված կարբոնիլ խմբի հետ կապված տեղակալիչների բնույթից բաժանվում են մի շարք դասերի՝ ալդեհիդների, կետոնների, կարբոնաթթուների և կարբոնաթթուների ածանցյալների:

Ընդհանուր բանաձևերը՝



Կարբոնաթթուների ածանցյալներն են՝

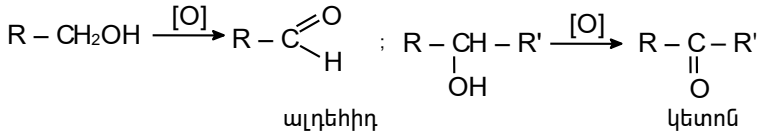


### 7.1. Ալդեհիդներ և կետոններ

Ալդեհիդներում և կետոններում կարբոնիլային խումբը կապված է ալկիլ կամ արիլ ռադիկալների (ալդեհիդներում նաև ջրածնի) հետ:

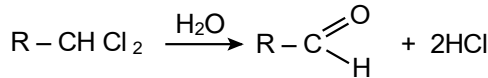
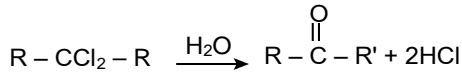
#### 7.1.1. Ալդեհիդների առաջացման եղանակները

1. Ալդեհիդները և կետոնները առաջանում են համապատասխանաբար առաջնային և երկրորդային սպիրտների օքսիդացումից.

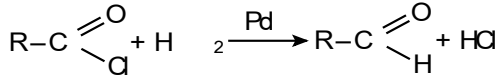


Կենսաբանական համակարգերում օքսիդացումը կատարվում է ֆերմենտատիվ եղանակներով (NAD և FAD պարունակող դեհիդրոգենազներով, օքսիդազներով):

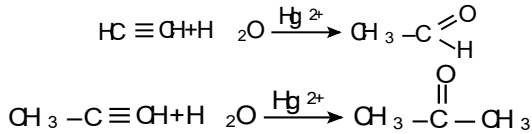
2. Հեմ դիհալոգենիդների հիդրոլիզից՝



3. Կարբոնաթթուների որոշ ածանցյալների վերականգնումից առաջանում են ալդեհիդներ: Օրինակ, կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդներից (պալադիումի ներկայությամբ՝ Ռոզենմունդի ռեակցիա)՝

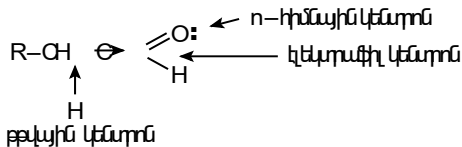


4. Երկարժեք սնդիկի (Hg<sup>2+</sup>) աղերի ներկայությամբ (Կուլչերովի ռեակցիա) ալկինների հիդրատացման դեպքում առաջանում են ալդեհիդներ և կետոններ՝



**7.2. Ալդեհիդների և կետոնների քիմիական հատկությունները:**

Քիմիական հատկությունները պայմանավորված են կարբոնիլային միացությունների մոլեկուլներում ռեակցիոն կենտրոնների բնույթով՝

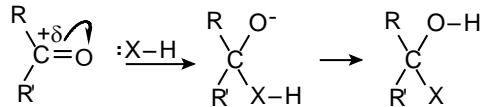


Ալդեհիդների և կետոնների տված ռեակցիաները, կախված ռեագենտի բնույթից, բաժանվում են հիմնականում երեք խմբի՝

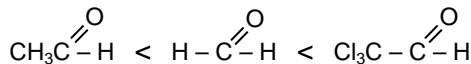
1. փոխազդեցությունն նուկլեաֆիլների հետ (նուկլեաֆիլ միացման ռեակցիաներ)
2. ալդոլ միացման ռեակցիաներ
3. օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ:

### 7.2.1. Փոխազդեցությունը նուկլեաֆիլների հետ

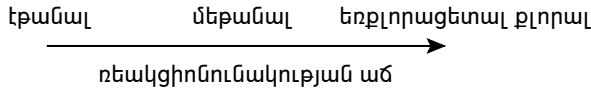
Կարբոնիլ խումբ պարունակող միացությունների փոխազդեցությունը նուկլեաֆիլների հետ կատարվում է միացման կամ կոնդենսացման (ջրի կամ սպիրտի անջատումով) եղանակներով: Ռեակցիայի առաջին փուլում կատարվում է նուկլեաֆիլ գրոհի կարբոնիլ խմբի ածխածնի վրա: Այս փուլը ընդհանուր է նշված երկու եղանակների համար: H-X կառուցվածքի միացության փոխազդեցությունը կարբոնիլ խմբի հետ կատարվում է հետևյալ մեխանիզմով՝



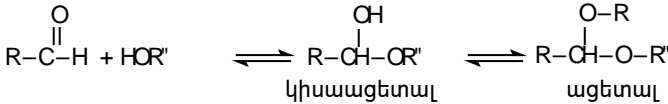
Կարբոնիլ խմբի բևեռացման հետևանքով ածխածնի ատոմի վրա գոյանում է մասնակի դրական լիցք, իսկ թթվածնի ատոմի՝ մասնակի բացասական լիցք: Ռեագենտ H-X -ի X<sup>-</sup> նուկլեաֆիլ խումբը տրամադրում է կարբոնիլ խմբի ածխածնին էլեկտրոնային զույգ: Սկզբից տեղի է ունենում ավելի էֆեկտիվ (X<sup>-</sup>) նուկլեաֆիլի գրոհը ածխածնի ատոմի վրա, որից հետո պրոտոնը միանում է թթվածնին: Նման նուկլեաֆիլ միացման (A<sub>N</sub>) մեխանիզմով են ընթանում ռեակցիաները աղյուսակ 5-ում բերված միացությունների հետ: Որոշ դեպքերում ռեակցիայի արագության մեծացման նպատակով օգտագործում են թթվային կատալիզատորներ. պրոտոնը միանում է կարբոնիլ խմբի հիմնային կենտրոնի թթվածնին, որի հետևանքով ածխածնի մասնակի դրական լիցքը վերածվում է լրիվ լիցքի և առաջին փուլում սուբստրատի մոլեկուլը վերածվում է դրական լիցքավորված իոնի, կարբկատիոնի: Կարբկատիոնի անկայունության հետևանքով առաջին փուլը դարձելի է: Հաջորդ փուլում կատարվում է նուկլեաֆիլի գրոհը: Բոլոր այն գործոնները, որոնք մեծացնում են մասնակի դրական լիցքը կարբոնիլ խմբի ածխածնի ատոմի վրա մեծացնում են նուկլեաֆիլի գրոհի հնարավորությունը: Էլեկտրաակցեպտոր բնույթի տեղակալիչները ռադիկալում նպաստում են ռեակցիոնունակության աճին, ի տարբերություն էլեկտրադոնոր տեղակալիչների՝



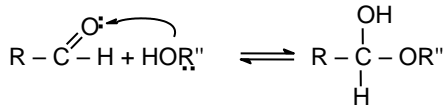




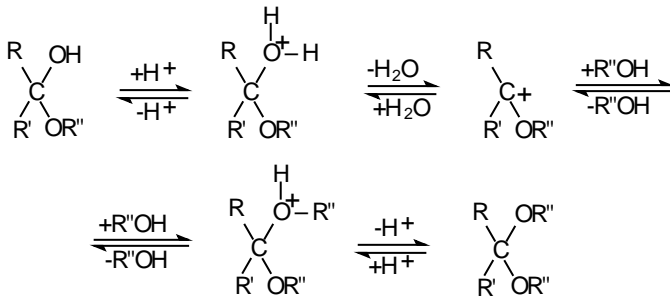
Ալդեհիդի և սպիրտի փոխազդեցությունից առաջանում են *կիսաացետալներ*: Թթվային կատալիզատորի ներկայությամբ կիսաացետալները շարունակում են փոխազդել սպիրտի հետ, առաջացնելով ացետալներ - դիոլների դիակլիլ եթերներ՝



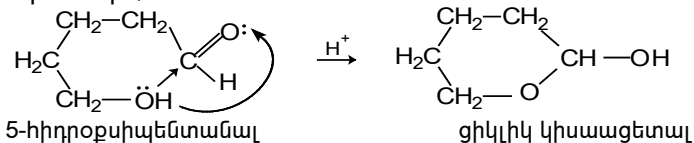
Կիսաացետալի առաջացումը՝



**Ացետալների առաջացման մեխանիզմը:** Ռեակցիան ընթանում է թթվային կատալիզատորի ներկայությամբ: Պրոցեսի բոլոր ռեակցիաները դարձելի են:



Եթե տվյալ միացության մոլեկուլում կան ալդեհիդային և սպիրտային խմբեր, ապա հնարավոր է ցիկլիկ կիսաացետալների առաջացում: Այս դեպքում ցիկլիկ ձևը ավելի կայուն է, հատկապես, երբ առաջացած ցիկլը 5 կամ 6 անդամանի է:



Կենդանի օրգանիզմներում մեծ թվով միացություններ, այդ թվում մոնո-սախարիդները, գտնվում են ցիկլիկ կիսաացետալների ձևով (տես 11.1.2.):

Թթվային միջավայրում ացետալները հիդրոլիզվում են մինչև կիսա-ացետալներ, ապա մինչև ալդեհիդ և սպիրտ: Հիմնային միջավայրում

հիդրոլիզ տեղի չի ունենում, քանի որ ալկօքսիդ խումբը ավելի վատ հեռացող խումբ է, քան հիդրօքսիդ իոնը:

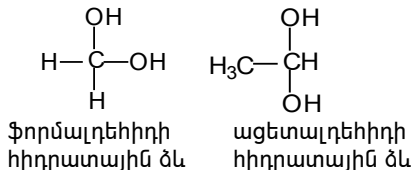
Ջրի հետ փոխազդելիս կարբոնիլային միացությունները առաջացնում են *հիդրատներ*, որոնք անկայուն միացություններ են և գոյություն ունեն միայն ջրային լուծույթներում: Թորման եղանակով անջատելու փորձերը ապարդյուն են՝ հիդրատները վերածվում են ելանյութերի՝ ալդեհիդի և ջրի:

**Աղյուսակ 6. Ալդեհիդների և կետոնների նուկլեաֆիլ միացման մեխանիզմով ընթացող հիմնական ռեակցիաները**

H - X	Ալդեհիդ կամ կետոն	Ռեակցիայի արդյունքը
H - C ≡ N	$+ \begin{array}{c} R \\   \\ C=O \\   \\ R' \end{array} \rightarrow$	$\begin{array}{c} R \quad OH \\   \quad / \\ C \\   \quad \backslash \\ R' \quad CN \end{array}$ ցիանհիդրիդ
H - NH <sub>2</sub>		$\begin{array}{c} R \quad OH \\   \quad / \\ C \\   \quad \backslash \\ R' \quad NH_2 \end{array}$ ալդեհիդոամիակ
H - OH		$\begin{array}{c} R \quad OH \\   \quad / \\ C \\   \quad \backslash \\ R' \quad OH \end{array}$ հեմ-դիոլ
H - O - R''		$\begin{array}{c} R \quad OH \\   \quad / \\ C \\   \quad \backslash \\ R' \quad OR'' \end{array}$ կիսաացետալ
H - S - R''		$\begin{array}{c} R \quad OH \\   \quad / \\ C \\   \quad \backslash \\ R' \quad SR'' \end{array}$ կիսաացետալ

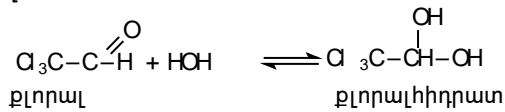
R, R' = ալկիլ կամ H

Ռեակցիայի հավասարակշռային վիճակը պայմանավորված է ելանյութերի ռադիկալների կառուցվածքով՝ ֆորմալդեհիդի հիդրատային ձևը կազմում է 99.99%, ացետալդեհիդինը՝ 58.%, ացետոնի հիդրատային ձևը չնչին է:



Էլեկտրաակցեպտոր տեղակալիչների ներմուծումը ռադիկալ նպաստում է հիդրատային ձևերի կայունացմանը: Օրինակ, քլորալի հիդրա-

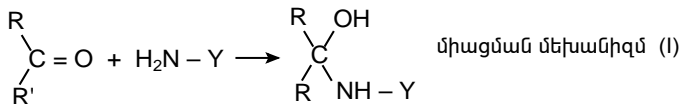
տային ձևը, քլորալիիդրատը, որը օգտագործվում է բժշկության մեջ որպես հանգստացնող և քնաբեր դեղանյութ, գոյություն ունի առանձին միացության ձևով՝



Քլորալիիդրատի դեհիդրատացումը կատարվում է խիստ պայմաններում, խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ: Նուկլեաֆիլ միացման ռեակցիաների ժամանակ կարբոնիլ խմբի հարթ  $sp^2$  հիբրիդացման վիճակում գտնվող ածխածնի ատոմը անցնում է քառանիստ  $sp^3$  հիբրիդային վիճակի, տեղակալիչները ավելի «խիտ» են դասավորվում ածխածնի ատոմի շուրջ և նրանց բնույթը (ծավալը, մեծությունը) այս պայմաններում ունի որոշիչ նշանակություն ռեակցիոնունակության համար. ծավալուն էլեկտրադոնոր տեղակալիչների դեպքում ռեակցիոնունակությունը նվազում է: Դա նշանակում է, որ ալդեհիդները ավելի ռեակցիոնունակ են, քան կետոնները:

**Կոնդենսացման ռեակցիաները** տեղի են ունենում  $\text{NH}_2$  - խումբ պարունակող բազմաթիվ օրգանական միացությունների հետ (աղ. 7):

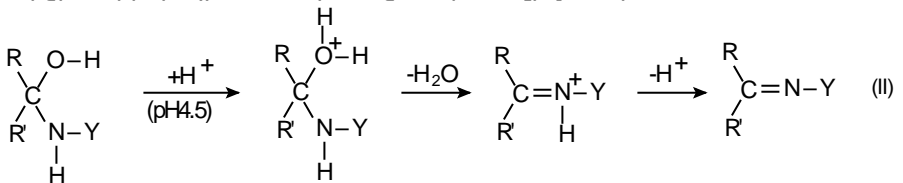
Ռեակցիայի մեխանիզմը հետևյալն է՝ առաջին փուլում  $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$  միացությունը վերը նկարագրված նուկլեաֆիլ միացման մեխանիզմով միանում է կարբոնիլ խմբին (I): Թույլ թթվային միջավայրում (օրինակ, ացետատային բուֆերի դեպքում, pH 4,5) հիդրօքսիլ խմբի թթվածինը պրոտոնացվում է, որից հետո անջատվում է ջուր և, ապա պրոտոն (II)՝



Առաջացած իմինները հիդրոլիզվում են առաջացնելով ալդեհիդներ և կետոններ: Կախված համապատասխան ռադիկալների բնույթից հիդրոլիզի ենթարկվելու հավանականությունը նվազում է՝



Վերջինների դեպքում անհրաժեշտ է կատալիզատոր:

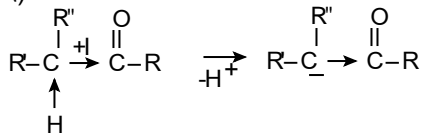


**Աղյուսակ 7. Ալդեհիդների և կետոնների կոնդենսացման մեխանիզմով ընթացող հիմնական ռեակցիաները և արդյունքները**

$H_2N-Y$	Ալդեհիդ կամ կետոն	Ռեակցիայի արդյունքը
$H_2N-R$	$  \begin{array}{c}  R \\    \\  C=O \\    \\  R'  \end{array}  \rightarrow  $	$  \begin{array}{c}  R \\    \\  C=N-R \\    \\  R'  \end{array}  $ իմին (եթե R կամ R' Ar- C իֆի հիմք)
$H_2N-OH$		$  \begin{array}{c}  R \\    \\  C=N-OH \\    \\  R'  \end{array}  $ օքսիմ
$H_2N-NH_2$		$  \begin{array}{c}  R \\    \\  C=N-NH_2 \\    \\  R'  \end{array}  $ հիդրազոն
$H_2N-NH-C_6H_5$		$  \begin{array}{c}  R \\    \\  C=N-NH-C_6H_5 \\    \\  R'  \end{array}  $ ֆենիլհիդրազոն

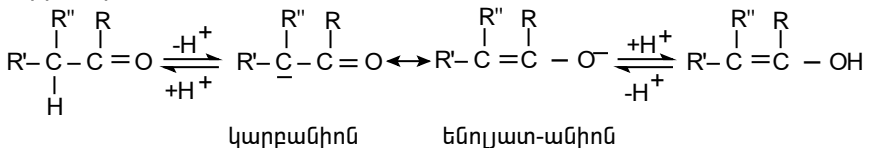
**7.2.2. Ալդեհիդների և կետոնների կետո-ենոլ տաուտոմերիա. ալդոլ միացում:**

Հիմնային միջավայրում կարբոնիլ խմբի հարևան ածխածնի ատոմից պրոտոնի արագ անջատման շնորհիվ առաջանում է անիոն (CH-թթվայնություն): Պրոցեսը կատարվում է արագ, շնորհիվ կարբոնիլ խմբի էլեկտրասկզբատորային էֆեկտի և առաջացած մեզոմեր կառուցվածք ունեցող ենոլատ-անիոնի կայունության (անիոնում բացասական լիցքը ապատեղայնացված է):

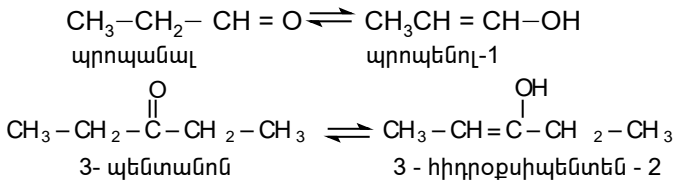


Առաջացած ենոլատ-անիոնը կարող է պրոտոնացվել իր երկու սահմանային դիրքերով, իզոմերների, կամ տաուտոմերների (կետո և ենոլ ձևերի) առաջացումով:

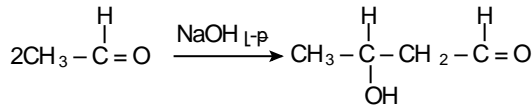
Օրինակ՝



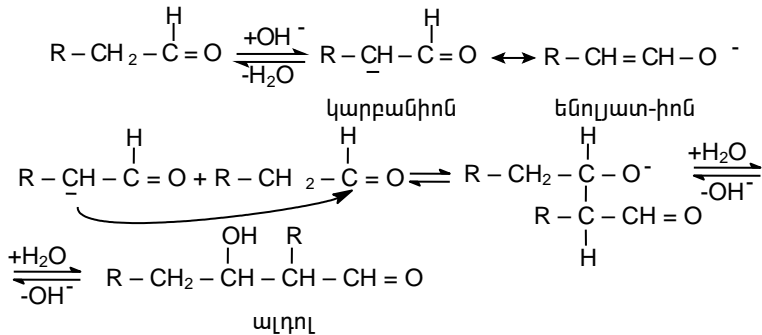
Տառուտների բնորոշ է «շարժում» ջրածնի ատոմ ունեցող միացություններին՝



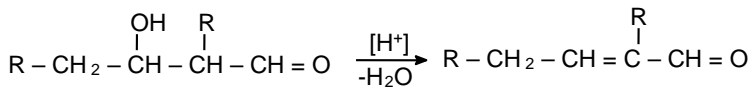
Չինքերի և թթուների կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ ալդեհիդները և կետոնները առաջացնում են դիմերներ: Այդ ռեակցիաները կոչվում են *ալդոլ միացման ռեակցիաներ* և կատարվում միջանկյալ ենոլատ-անիոնի առաջացումով, որը հանդես է գալիս որպես մուկլեաֆիլ և գրոհում ալդեհիդի կամ կետոնի հաջորդ մուկլեոլի կարբոնիլ խմբի վրա:



Այս ռեակցիայի մեխանիզմը հետևյալն է՝

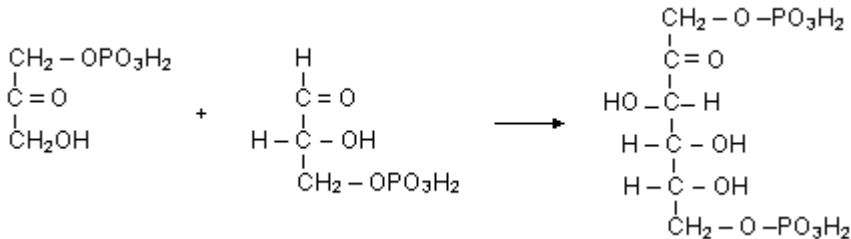


Տվյալ պրոցեսի բոլոր ռեակցիաները դարձելի են և, սովորաբար, միջավայրում գտնվում է ելանյութերի և ալդոլի հավասարակշիռ խառնուրդ: Ավելի խիստ պայմաններում, թթվային կատալիզատորի ներկայությամբ տեղի է ունենում կրոտոնային կոնդենսացում, անջատվում է ջուր և առաջանում է α,β-չհագեցած կարբոնիլային միացություն՝



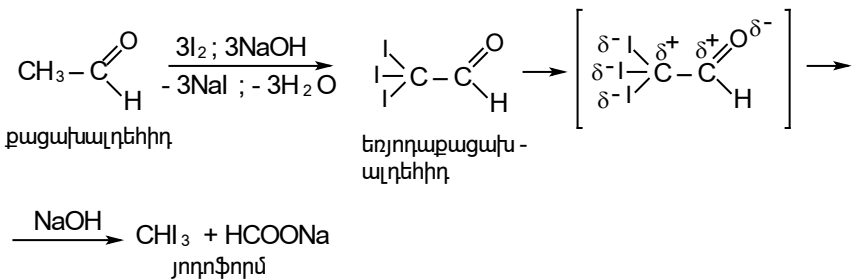
Կենսաբանական համակարգերում ալդոլային միացման եղանակով կատարվում են բազմաթիվ ռեակցիաներ՝ կիտրոնաթթվի սինթեզը (տես հետերոֆունկցիոնալ միաց.), գլյուկոզ-1,6-դիֆոսֆատի առաջացումը ածխաջրերի նյութափոխանակության ժամանակ, երբ երկու տրիոզֆոսֆատներից (ֆոսֆոգլիցերալդեհիդից և ֆոսֆոդիօքսիացետոնից) առա-

ջանում է հեքսոզդիֆոսֆատ (ֆրուկտոզ-1,6-դիֆոսֆատ), որի շնորհիվ օրգանիզմը կարող է պահիովել իրեն գլյուկոզով: Ռեակցիան կատալիզվում է ալդոլազ ֆերմենտով:



ֆոսֆոդիօքսիացետոն      ֆոսֆոգլիցերալդեհիդ      ֆրուկտոզ-1,6 դիֆոսֆատ

**Հալոֆորմային ռեակցիա:** Թթուների և հիմքերի ներկայությամբ ալդեհիդները և կետոնները հեշտությամբ փոխազդում են հալոգենների հետ՝ տեղակալելով ռադիկալում մեկ կամ մի քանի ջրածնի ատոմ: Ալդեհիդների և կետոնների α-հալոգենածանցյալները գրգռում են քթի և աչքերի լորձաթաղանթները (լակրիմատորներ են): CH<sub>3</sub>-CO-R տիպի կառուցվածք ունեցող միացությունները հիմնային միջավայրում փոխազդում են, առաջանում է եռհալոգենկարբոնիլային միացություն, որը քայքայվում է հալոֆորմի առաջացումով: Յոդի հետ ռեակցիան անցկացնելու դեպքում առաջանում է յուրահատուկ հոտ ունեցող միացություն՝ յոդոֆորմ: Անալիտիկ քիմիայում օգտվում են յոդոֆորմային ռեակցիայից, միացությունների կառուցվածքների պարզաբանման մպատակներով:



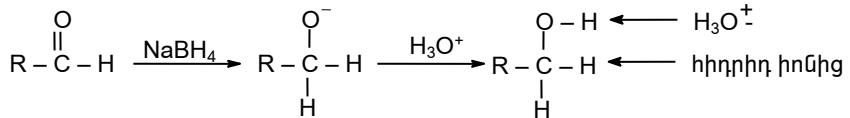
### 7.2.3. Կարբոնիլային միացությունների սիդավերականգնման ռեակցիաները

Կարբոնիլային միացությունների վերականգնումը կատարվում է միայն ուժեղ վերականգնիչների (LiAlH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>) ազդեցության պայմաններում, սպիրտների առաջացումով:

*Ալդեհիդների և կետոնների վերականգնման ռեակցիայի մեխանիզմը:*

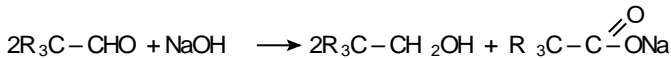
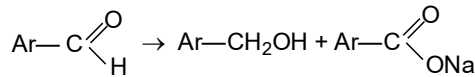
Պրոցեսը նման է կենսաքիմիական համակարգերում գործող մեխանիզմներին, որոնց մասնակցում է NADH որպես կոֆերմենտ և հիդրիդ-

իոնի դոնոր: Ռեակցիոն խառնուրդում բորհիդրիդը հանդես է գալիս որպես հիդրիդ-իոնի ( $H^-$ ) դոնոր, պրոցեսն ընթանում է երկու փուլով: Առաջին փուլում  $NaBH_4$  -ը կարբոնիլային ածխածնի հետ կովալենտ կապի առաջացմանը տրամադրում է հիդրիդ-իոնը իր երկու էլեկտրոնով. արդյունքում առաջանում է անիոն: Ռեակցիան շարունակվում է թթվի ջրային լուծույթում և առաջանում է չեզոք ալկոհոլ.

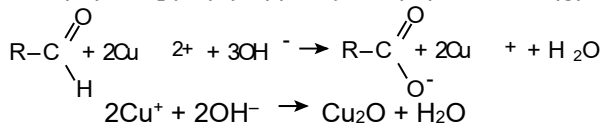


Ալդեհիդների օքսիդացման արդյունքում, կախված միջավայրի բնույթից առաջանում են տարբեր միացություններ: Ալդեհիդները, ի տարբերություն կետոնների, հեշտությամբ են օքսիդանում թթվային միջավայրում, վերածվելով համապատասխան կարբոնաթթուների:

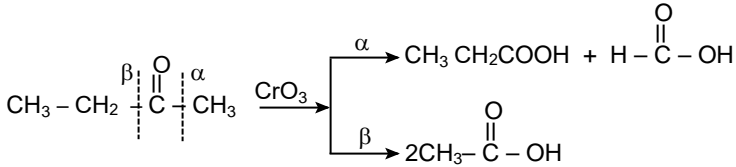
$\alpha$ - դիրքում ջրածին չունեցող ալդեհիդները ուժեղ հիմքերի ներկայությամբ տալիս են Կանիցարոյի ռեակցիան՝ ենթարկվում են ինքնաօքսիդացման-ինքնավերականգնման



Ալդեհիդները օքսիդանում են ինչպես սովորական օքսիդիչների օգնությամբ (քրոմաթթու, կալիում պերմանգանատ, ազոտական թթու), այնպես էլ թույլ օքսիդիչների ազդեցությամբ՝ արծաթի (I) և պղնձի (II) միացություններով (հիմնային միջավայրում): Օրինակ, Ֆելինգի հեղուկը, որը պարունակում է երկարժեք (II) պղինձ և Տոլենսի ռեակտիվը (արծաթի նիտրատի ամոնիակային լուծույթ) օքսիդացնում են ալդեհիդները, առաջացնելով պղնձի օքսիդ (I) և մետաղական արծաթ: Այդ ռեակցիաները օգտագործում են որպես ալդեհիդների հայտնաբերման ռեակցիաներ:



Կետոնների օքսիդացումը կատարվում է դժվարությամբ: Ռեակցիան ընթանում է ուժեղ օքսիդիչների ներկայությամբ և C-C կապերի քայքայումով՝

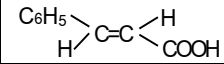


Առաջանում է կարճ շղթա ունեցող օքսիդացման տարբեր աստիճանի միացությունների խառնուրդ:

### 7.3. ԿԱՐՐՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐ

Կարբօքսիլ (-COOH) խումբ պարունակող միացությունները կոչվում են կարբոնաթթուներ: Ըստ կարբօքսիլ խմբերի թվի կարբոնաթթուները բաժանվում են միա-, երկ-, եռկարբոնաթթուների: Ըստ օրգանական ռադիկալի բնույթի կարբոնաթթուները պատկանում են ալիֆատիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ շարքերին:

#### Աղյուսակ 8. Կարբոնաթթուներ

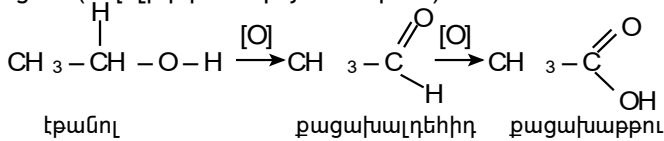
Անունը	«C»-ատոմների քանակը	բանաձևը
<b>Հագեցած մոնոկարբոնաթթուներ</b>		
մրջնաթթու (մեթանաթթու)	C <sub>1</sub>	HCOOH
քացախաթթու (էթանաթթու)	C <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
պրոպիոնաթթու (պրոպանաթթու)	C <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH
կարագաթթու (բութանաթթու)	C <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
վալերիանաթթու (պենտանաթթու)	C <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
կապրոնաթթու (հեքսանաթթու)	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
ֆենիլքացախաթթու	C <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH
բենզոաթթու	C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH
<b>Հագեցած դիկարբոնաթթուներ</b>		
օքսալաթթու (էթանդիթթու)	C <sub>2</sub>	HOOC-COOH
մալոնաթթու (պրոպանդիթթու)	C <sub>3</sub>	HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH
սաքաթթու (բութանդիթթու)	C <sub>4</sub>	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH
գլուտարաթթու (պենտանդիթթու)	C <sub>5</sub>	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH
<b>Չհագեցած մոնոկարբոնաթթուներ</b>		
ակրիլաթթու (պրոպենաթթու)	C <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCOOH
բուրենաթթու-2(տրանս) կրոտոնաթթու	C <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CH=CHCOOH
տրանս - դարչնաթթու	C <sub>9</sub>	
<b>Չհագեցած դիկարբոնաթթուներ և արոմատիկ կարբոնաթթուներ</b>		



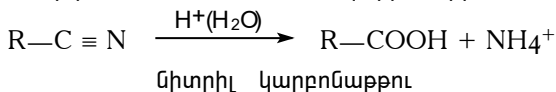
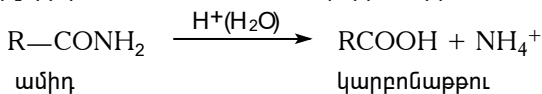
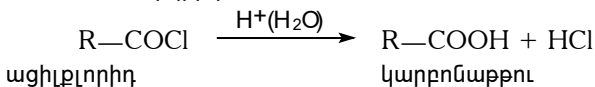
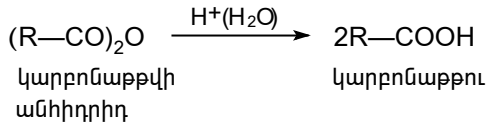
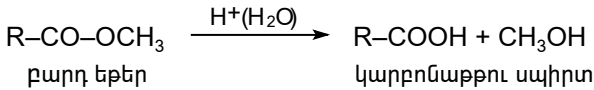
մալեինաթթու (ցիս - բուլբենդիթթու)	C <sub>4</sub>	
ֆումարաթթու (տրանս- բուլբենդիթթու)	C <sub>4</sub>	
ֆթալաթթու	C <sub>8</sub>	
տերեֆթալաթթու	C <sub>8</sub>	

### 7.3.1. Կարբոնաթթուների ստացման եղանակները

1. Առաջնային սպիրտների և ալդեհիդների օքսիդացում, կամ կետոնների օքսիդացում (ավելի խիստ պայմաններում)

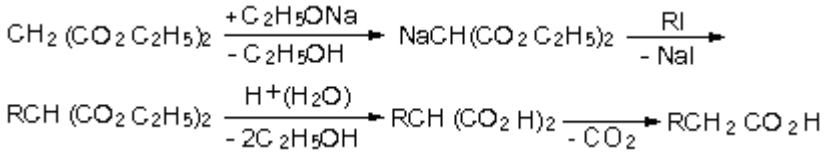


2. Կարբոնաթթուների ածանցյալների (անհիդրիդների, եթերների, միտրիլների, ամիդների և այլն) հիդրոլիզի ճանապարհով՝



3. Մալոնային սինթեզի եղանակ: Որպես կարբոնաթթուների սինթեզի մախանյութ օգտագործում են ալկիլհալոգենիդ և մալոնաթթվի դիէթիլէսթեր: Նատրիում էթօքսիդի ներկայությամբ մալոնաթթվի դիէթիլէսթերը փոխազդում է ալկիլհալոգենիդի հետ նուկլեաֆիլ տեղակալման մեխա-

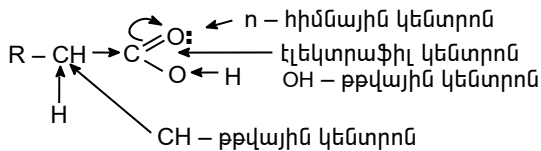
միզմով: Առաջացած ակիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերը ենթարկվում է թթվային հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլացման: Առաջացած կարբոնաթթվի ածխածնային շղթան երկու ածխածնով երկար է նախանյութի, ակիլհալոգենիդի, շղթայից՝



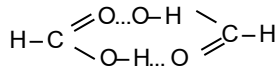
Այս պրոցեսը հիշեցնում է կենսաբանական համակարգերում գործող ճարպաթթուների բիոսինթեզի մեխանիզմը:

### 7.3.2. Կարբոնաթթուների քիմիական հատկությունները

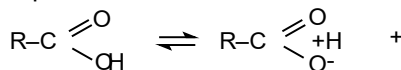
Էլեկտրոնային խտության որոշակի բաշխման շնորհիվ կարբոնաթթուների մոլեկուլներում ստատիկ պայմաններում գոյանում են մի շարք ռեակցիոն կենտրոններ՝



Կարբոքսիլ խմբում զուգորդման հետևանքով, կարբոնիլ խմբի ածխածնի վրա էֆեկտիվ դրական լիցքի մեծությունը ավելի փոքր է, քան կարբոնիլային միացություններում: Դա է պատճառը, որ կարբոնաթթուները տալիս են միայն նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ: Թթվային և հիմնային կենտրոնների միջև ջրածնական կապերի առաջացման պատճառով ցածր մոլեկուլյար կշիռ ունեցող կարբոնաթթուները հանդիպում են դիմերների ձևով՝



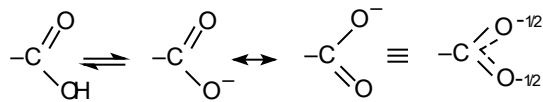
Կարբոնաթթուները թույլ էլեկտրոլիտներ են: Կարբոնաթթուները ջրային լուծույթում ենթարկվում են իոնացման, առաջացնելով կարբոքսիլատ-անիոն և ջրածնի կատիոն՝



Ալիֆատիկ շարքի կարբոնաթթուների  $pK_a$  տատանվում է է 4,7 - 4,9 սահմաններում: Նրանք ավելի ուժեղ թթուներ են, քան սպիրտները և ֆենոլները: Հիմնական պատճառը՝ ացիլատ-իոնի բարձր կայունությունն

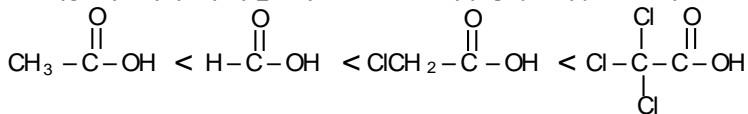
է (ստաբիլությունը), պայմանավորված մեզոմեր էֆեկտով, որի շնորհիվ կապերի երկարությունը և լիցքերի մեծությունը իոնում հավասարվում են:

Կարբոքսիլատ - անիոնը երկու կանոնիկ կառուցվածքների ռեզոնանսային հիբրիդ է՝



Բացասական լիցքի ապատեղայնացման շնորհիվ անիոնը կայունանում է:

Կարբոնաթթուների թթվայնությունը կախված է նաև R - ռադիկալի բնույթից: Ալիֆատիկ կարբոնաթթուների թթվայնությունը նվազում է ռադիկալի շղթայի երկարացմանը զուգընթաց՝ որքան երկար է շղթան, այնքան ավելի թույլ են արտահայտված թթվային հատկությունները: Էլեկտրաակցեպտոր խմբերը նպաստում են թթվայնության աճին՝



քաղախաթթու մրջնաթթու մոնոքլոր- եռքլոր-  
քաղախաթթու քաղախաթթու

—————>  
թթվայնության աճ

իսկ էլեկտրադոնոր տեղակալիչները ունեն հակառակ ազդեցություն:

### 7.3.2.1. O – H կապի ճեղքումով ընթացող ռեակցիաներ

Կարբոնաթթուները, որպես թույլ թթուներ փոխազդում են ուժեղ հիմքերի հետ, առաջացնելով աղեր, օրինակ՝  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : Լինելով ավելի ուժեղ թթուներ, քան ածխաթթուն, դուրս են մղում ածխածնի երկօքսիդը հիդրոկարբոնատներից և կարբոնատներից: Բարձրագույն կարբոնաթթուների աղերը կոչվում են օժառներ: Կարբոնաթթուների աղերը ջրում հիդրոլիզված են:

### 7.3.2.2. C – OH կապի ճեղքումով ընթացող ռեակցիաներ:

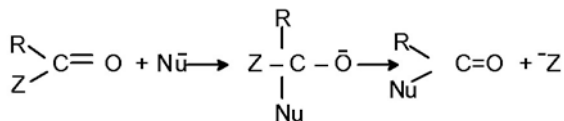
Այդ ռեակցիաներին մասնակցում է էլեկտրաֆիլ կենտրոնը, և արդյունքում առաջանում են կարբոնաթթուների ածանցյալներ: Քանի որ այդ ռեակցիաների արդյունքում առաջանում են կարբոնաթթվի մնացորդ, ացիլ- (R-CO) պարունակող միացություններ, ապա այդ ռեակցիաները անվանում են **ացիլացման ռեակցիաներ**: Բոլոր ֆունկցիոնալ ածանցյալ-

ների առաջացումը և հիդրոլիզը ընթանում է նուկլեաֆիլ տեղակալման եղանակով:

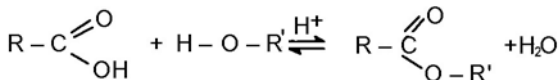
Նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիաները ընթանում են երկու փուլով՝

ա) առաջին փուլում տեղի է ունենում նուկլեաֆիլի գրոհը, որը ընթանում է այնպես, ինչպես և նուկլեաֆիլ միացման ռեակցիաներում, անհոնի առաջացումով,

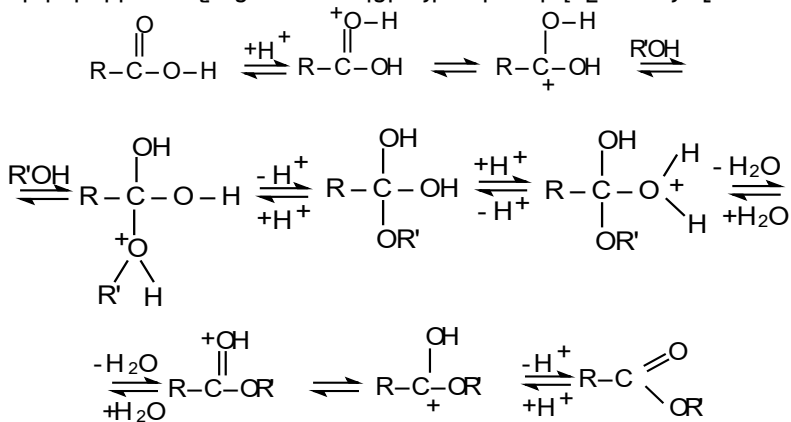
բ) երկրորդ փուլում տեղի է ունենում՝ անհոնի կայունացում, որը կատարվում է տեղակալվող խմբի՝ Z-ի (Z-լավ հեռացող խումբ) անջատումով՝



Որքան կայուն է հեռացող խումբը, այնքան հեշտ է նա անջատվում և այնքան արագ է ընթանում ռեակցիան: Հաշվի առնելով յուրաքանչյուր փուլի արդյունքը այս ռեակցիաները կարելի է անվանել միացման-պոկման ռեակցիաներ: Օգտագործելով թթվային կատալիզատոր հնարավոր է մեծացնել ռեակցիայի արագությունը, մեծացնելով կարբոնիլ խմբի ածխածնի էֆեկտիվ դրական լիցքը: Օրինակ, կարբոնաթթուները, հանքային թթուների ներկայությամբ (որպես կատալիզատոր) փոխազդում են սպիրտների հետ՝ առաջացնելով բարդ եթերներ:



Բարդ եթերի առաջացման ռեակցիայի մեխանիզմը հետևյալն է՝

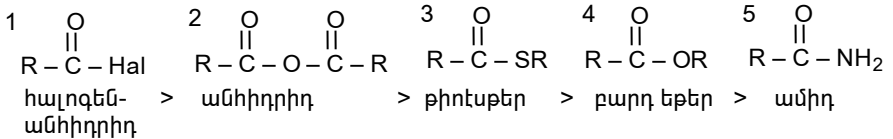


Ռեակցիայի բոլոր փուլերը դարձելի են: Հիդրոլիզը ընթանում է (ի տարբերություն էսթերացման ռեակցիայի) և՛ թթվային, և՛ հիմնային միջավայրում: Թթվային հիդրոլիզի ընթացքը կարելի է պատկերել էսթերացման պրոցեսի ընթացքի հակառակ ուղղությամբ՝ աջից ձախ:

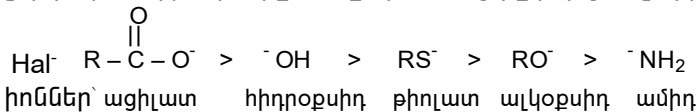
Հիմնային պայմաններում հիդրոլիզը անդարձելի է և պահանջում է հիմքի էկվիմոլյար քանակներ:

Մեծ թվով դեղանյութեր ըստ կառուցվածքի բարդ եթերներ են և օգտագործման ուղիները փնտրելիս պետք է հաշվի առնել, որ ստամոքսի թթվային, կամ աղիների հիմնային միջավայրում նրանք կարող են ենթարկվել հիդրոլիզի:

Կարբոնիլ խմբի ածխածնի լիցքի մեծության վրա ազդում է նաև տեղակալիչների բնույթը՝ էլեկտրաակցեպտոր տեղակալիչները մեծացնում են, իսկ էլեկտրադոնոր տեղակալիչները՝ փոքրացնում: Հաշվի առնելով երկու գործոնները՝ լիցքի մեծությունը կարբոնիլ խմբի ածխածնի վրա և հեռացող խմբի կայունությունը, թթուները և նրանց ֆունկցիոնալ ածանցյալները ըստ ացիլացման և հիդրոլիզի ենթարկվելու ունակության, այսինքն ըստ նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներին մասնակցելու հնարավորության, կազմում են հետևյալ շարքը (հիշենք հիմնական օրինաչափությունը. ձախ կողմում գտնվող միացություններից կարելի է սինթեզել աջ կողմում գտնվողները, հակառակը՝ անհնար է).



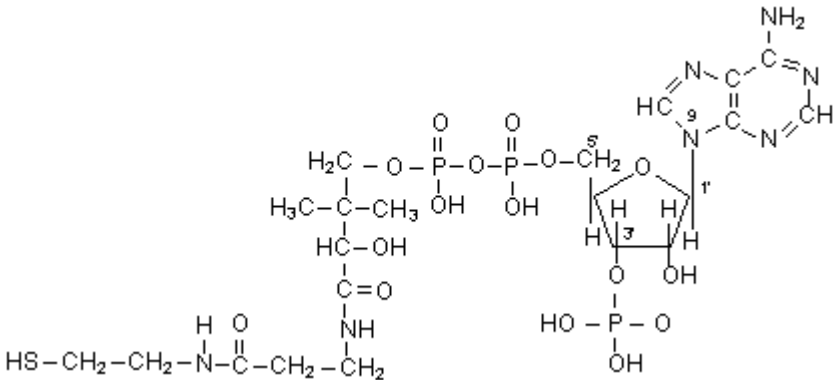
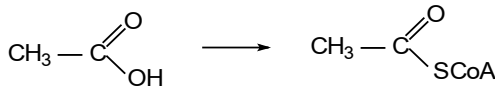
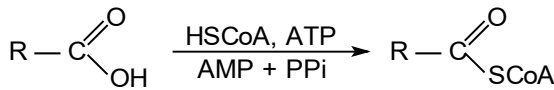
Ըստ կայունության նվազման հեռացող անիոնները դասավորվում են հաջորդականությամբ, որը համընկնում է վերը բերված շարքի հետ:



**Թիոէթերների և խառը անհիդրիդների կենսաբանական դերը**

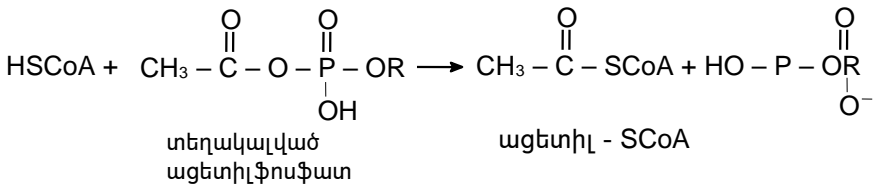
Էսթերների առաջացումը կարբոնաթթվից և սպիրտից թերմոդինամիկ տեսակետից անշահավետ պրոցես է.  $\Delta G$  տատանվում է +10 մինչև +30 կՋ/մոլ սահմաններում տարբեր ռեագենտների և պայմանների դեպքում: Ռեակցիայի էֆեկտիվությունը բարձրացնելու համար անհրաժեշտ է վատ հեռացող  $\text{OH}^-$  խումբը փոխարինել ավելի լավ հեռացող խմբով, օրինակ ացիլատ-իոնով կամ հալոգեն-անիոններով (այսինքն որպես նախանյութ լաբորատոր պայմաններում կամ արդյունաբերության մեջ օգտագործել անհիդրիդներ կամ հալոգենանհիդրիդներ):

Կենսաբանական համակարգերում էսթրացման ռեակցիաները կարող են ընթանալ միայն «ակտիվացված» կարբոնաթթուների հետ: Օրգանիզմում կարբոնաթթուների «ակտիվացումը» կատարվում է բարդ թիոէսթրների առաջացմամբ: Կենսաբանական կարևոր նշանակություն ունի SH-խումբ կրող միացությունը, ԿոԱՏՀ-ը (CoASH), որը ունի բարդ կառուցվածք, և հանդիսանում է վիտամին պանտոտենաթթվի ածանցյալը:



#### Ացիլացման կոֆերմենտ (CoASH)

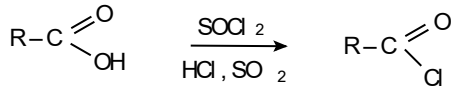
Նյութափոխանակության մեջ կարևոր նշանակություն ունի ակտիվ քացախաթթուն ( $\text{CH}_3\text{COSCoA}$ ), որը մասնակցում է մի շարք կարևոր կենսաքիմիական պրոցեսների՝ կիտրոնաթթվի, ճարպաթթուների, խոլեստերինի բիոսինթեզին:



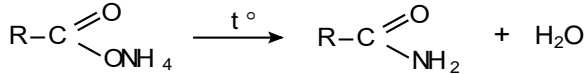
### 7.3.2.3. Կարբոնաթթուների ածանցյալների առաջացման եղանակները

1. Կարբոնաթթուների ցանկացած ֆունկցիոնալ ածանցյալը կարելի է ստանալ վերը բերված շարքում իրենից ձախ գտնվող միացությունից: Հակառակը հնարավոր չէ:

2. Կարբոնաթթուները փոխազդելով ոչմետաղների հալոգենիդների ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) հետ առաջացնում են ացիլհալոգենիդներ, ուժեղ ացիլացնող միացություններ: Թիոնիլքլորիդի օգտագործումը նախընտրելի է, քանի որ հիմնական միացության հետ զուգահեռ առաջացող միացությունները գազային նյութեր են և հեռանում են ռեակցիոն միջավայրից՝



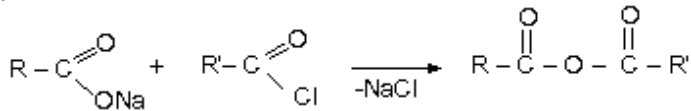
3. Կարբոնաթթուների ամոնիումային աղերի տաքացման արդյունքում առաջանում են ամիդներ՝



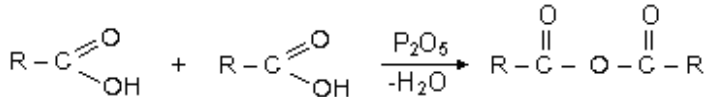
Ամիդային և պեպտիդային կապերը հաճախ են հանդիպում ամինաթթուների, պեպտիդների, սպիտակուցների կազմում: Շնորհիվ  $p$ - $\pi$  զուգորդմանը, ամիդների հիմնայնությունը ամիններից ավելի ցածր է:

4. Անհիդրիդների առաջացման եղանակները:

ա) Կարբոնաթթվի հալոգեն անհիդրիդների և կարբոնաթթուների աղերի փոխազդեցության շնորհիվ՝



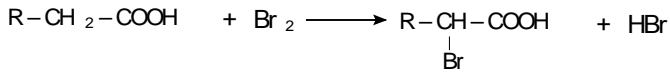
բ) Կարբոնաթթուների դեհիդրատացման արդյունքում՝



Կարբոնաթթուները, ի տարբերություն կարբոնիլային միացությունների, չեն տալիս նուկլեաֆիլ միացման և կոնդենսացման ռեակցիաներ, ենդոլատ-իոնի առաջացում:

## 7.4. CH-թթվային կենտրոնի հաշվին ընթացող ռեակցիաներ

Կարբոնաթթուների հալոգենածանցյալների առաջացումը՝

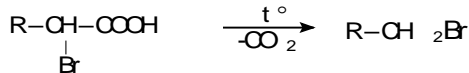


կարբոնաթթու

α-բրոմկարբոնաթթու

## 7.5. Դեկարբոքսիլացման ռեակցիաներ

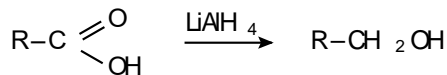
Դեկարբոքսիլացումը շահավետ պրոցես է, քանի որ այդ պրոցեսի արդյունքում առաջանում է CO<sub>2</sub>՝ թերմոդինամիկորեն կայուն միացություն: Այդ ռեակցիան բնորոշ է այն կարբոնաթթուների ածանցյալների համար, որոնցում α-դիրքում գտնվում է էլեկտրաակցեպտորային բնույթի տեղակալիչ:



Կենսաբանական համակարգերում դեկարբոքսիլացումը տեղի է ունենում ֆերմենտատիվ եղանակներով համապատասխան դեկարբոքսիլազ ֆերմենտների մասնակցությամբ: Օրինակ. օրգանիզմում նյութափոխանակության ընթացքում առաջացող CO<sub>2</sub> –ը դեկարբոքսիլացման արդյունք է:

## 7.6. Կարբոնաթթուների վերականգնման ռեակցիաներ

Կարբոնաթթուների վերականգնումը կատարվում է միայն ուժեղ վերականգնիչների ազդեցության պայմաններում սպիրտների առաջացումով՝

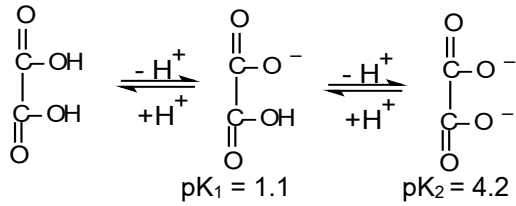


## 7.7. Դիկարբոնաթթուներ

Դիկարբոնաթթուները ունեն երկու դիսոցման հաստատուն, քանի որ պարունակում են երկու կարբոքսիլ խումբ: Երբ խմբերը գտնվում են հարևան դիրքերում, ինչպես օրինակ օքսալաթթվում, ապա դիսոցման հաստատունները՝ pK<sub>1</sub> և pK<sub>2</sub> զգալիորեն տարբերվում են միմյանցից՝

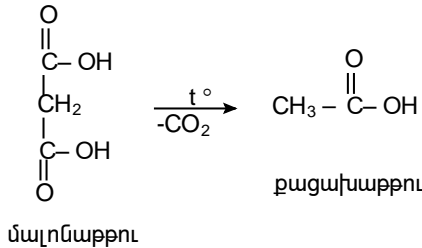
pK<sub>1</sub> > pK<sub>2</sub>: Դա պայմանավորված է նրանով, որ հարևան դիրքում գտնվող չդիսոցված խումբը լինելով էլեկտրաակցեպտոր խումբ, մեծացնում է նյուս խմբի թթվայնությունը՝



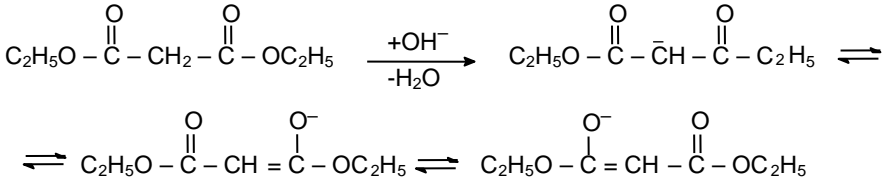


Մյուս կողմից,  $\text{pK}_2$  զգալիորեն մեծ է, քանի որ անիոնի բացասական լիցքը դժվարեցնում է իոնացման հաջորդ փուլը, որի հետևանքով հարևան դիրքում գոյանում է երկրորդ բացասական լիցք կրող խումբը: Որքան հեռու գտնվեն միմյանցից կարբօքսիլ խմբերը, այսինքն որքան ավելի երկար լինի դիկարբոնաթթուների ածխածնային շղթան, այնքան ավելի մոտ կլինեն  $\text{pK}_1$  և  $\text{pK}_2$  արժեքները:

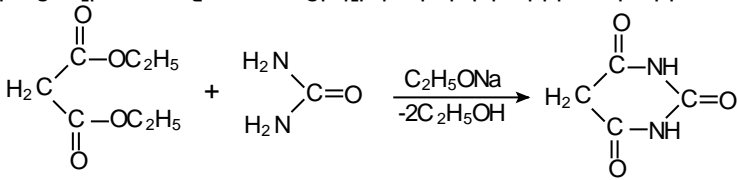
Դիկարբոնաթթուների քիմիական հատկությունները նման են մոնոկարբոնաթթուների հատկություններին՝ տալիս են աղերի, բարդ եթերների, ացիլհալոգենիդների, ամիդների առաջացման, դեկարբօքսիլացման ռեակցիաներ: Մինևույն ժամանակ, պայմանավորված կառուցվածքային առանձնահատկություններով, տալիս են նաև այլ տիպի ռեակցիաներ: Օքսալաթթուն և մալոնաթթուն հեշտությամբ դեկարբօքսիլացվում են տաքացման պայմաններում, առաջացնելով մոնոկարբոնաթթուներ:



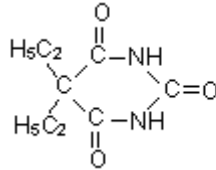
Մալոնաթթվի դիեթիլէթերը, դիեթիլմալոնատը  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  - կարևոր ռեագենտ է, օգտագործվում է կարբոնաթթուների սինթեզում: Հիմնային միջավայրում երկու բարդ եթերային խմբերի միջև գտնվող մեթիլենային խումբը անջատում է պրոտոն՝ առաջացնելով ենոլյատ-անիոն, որը կայունանում է շնորհիվ ռեզոնանսի: Մալոնէթերը փոխազդում է նատրիումի էթօքսիդի ( $\text{Na}^+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) հետ բացարձակ սպիրտի միջավայրում՝



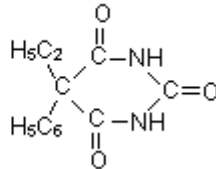
Դիեթիլմալոնատը և միզանյութը նատրիումի էթօքսիդի ներկայությամբ տաքացնելիս, առաջանում է ցիկլիկ ուրեիդ՝ բարբիտուրաթթու:



Բարբիտուրաթթուն ուժեղ թթու է և նախանյութ է ծառայում բազմաթիվ սեդատիվ (հանգստամոտ) ռեոանուլետի սինթեզի համար: Օրինակ

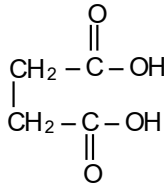


բարբիտալ (վերոնալ)

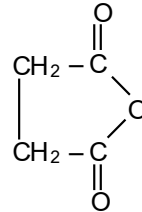


ֆենոբարբիտալ (լյունինալ)

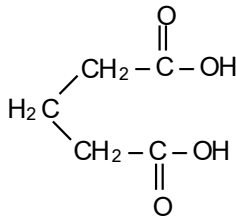
Սաթաթթուն՝  $(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$  և գլուտարաթթուն՝  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , այլ դիկարբոնաթթուներից տարբերվում են նրանով, որ տաքացման պայմաններում առաջացնում են ցիկլիկ անհիդրիդներ՝



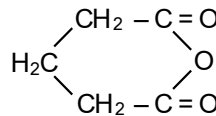
սաթաթթու



սաթաթթվի անհիդրիդ



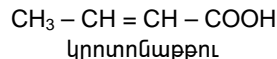
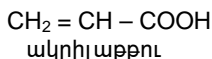
գլուտարաթթու



գլուտարաթթվի անհիդրիդ

## 7.8. Չհագեցած կարբոնաթթուներ

Չհագեցած մոնոկարբոնաթթուների պարզագույն ներկայացուցիչները ակրիլաթթուն և կրոտոնաթթուն են.

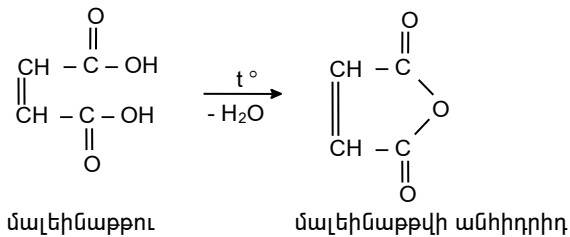


Այս միացությունների համար բնորոշ են բոլոր այն քիմիական հատկությունները, որոնք պայմանավորված են կարբօքսիլ խմբի և կրկնակի կապի առկայությամբ: Շնորհիվ կարբօքսիլ խմբի էլեկտրասկզբապտոր հատկության, միացման ռեակցիան գնում է Մարկովնիկովի կանոնին հակառակ:

Չհագեցած կարբոնաթթուները, շնորհիվ կրկնակի կապի, հանդես են գալիս ցիս- և տրանս- իզոմերների ձևով:

### 7.9. Չհագեցած դիկարբոնաթթուներ

Օրգանիզմներում նյութափոխանակության ընթացքում, հատկապես Կրեբսի ցիկլի գործունեության ժամանակ, առաջանում է ֆումարաթթու (բուբենդիթթու, տրանս-իզոմեր)՝ չհագեցած դիկարբոնաթթու: Նրա ցիս-իզոմերը (մալեիմաթթու) կենդանի օրգանիզմներում չի հանդիպում: Երկու թթուների քիմիական հատկությունները նման են գունագրկում են բրոմաջուրը, կալիումի պերմանգանատի լուծույթը, առաջացնում են թթու և չեզոք աղեր, էսթերներ, ամիդներ և այլն: Տարբերել այս թթուները միմյանցից կարելի է անցկացնելով դեհիդրատացում մեղմ պայմաններում: Մալեիմաթթվի ներմուլեկուլյար դեհիդրատացման արդյունքում առաջանում է ցիկլիկ անհիդրիդ.

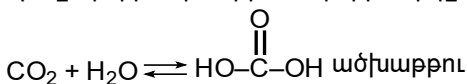


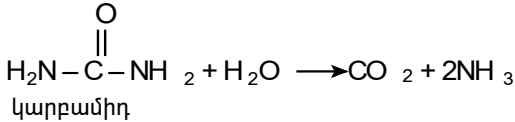
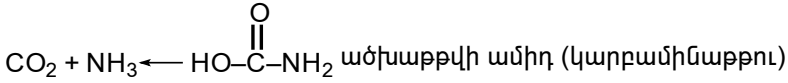
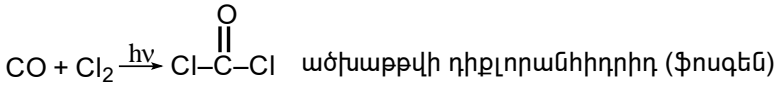
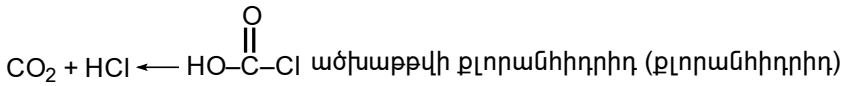
Ֆումարաթթուն կարբօքսիլ խմբերի տարածության մեջ միմյանցից հեռու գտնվելու պատճառով նման ռեակցիա չի տալիս:

Արոմատիկ դիկարբոնաթթուները՝ ֆթալաթթու և տերեֆթալաթթու, առաջանում են զանազան օ- և պ- դիալկիլ տեղակալված արոմատիկ միացությունների օքսիդացման արդյունքում:

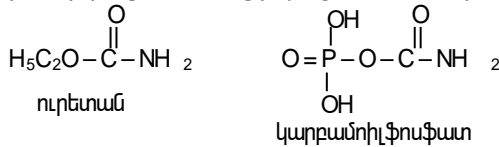
### 7.10. Ածխաթթու (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>): Ածխաթթվի ածանցյալներ

Ածխաթթուն կարելի է համարել երկհիմն կարբոնաթթու (դիկարբոնաթթու) կամ հիդրօքսիմիդրջնաթթու: Ածխաթթուն անկայուն թթու է, քայքայվում է, առաջացնելով CO<sub>2</sub> և H<sub>2</sub>O, բայց նրա ածանցյալները կայուն են և ունեն կարևոր նշանակություն: Ածխաթթվի ածանցյալներից են քլորածխաթթուն, ֆոսգենը, կարբամինաթթուն, կարբամիդը (միզանյութը)

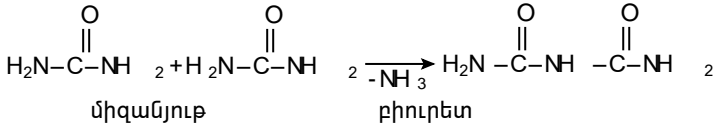




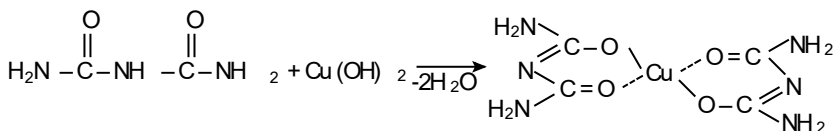
Ածխաթթվի ամինա- և ալկոքսիածանցյալները կայուն միացություններ են և ունեն կիրառման լայն ասպարեզ: Օրինակ, կարբամինաթթվի էթիլէսթերը (ուրետան, նարկոտիկ միացություն) ունի ցավազրկիչ հատկություն և օգտագործվում է անզգայացման համար՝



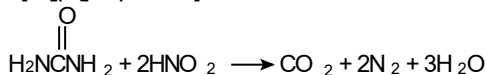
Կարբամիդը դանդաղ տաքացնելու պայմաններում անջատվում է ամոնիակ (երկու մոլ. կարբամիդից) և առաջանում է բիուրետ,



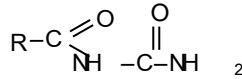
որը հիմնային միջավայրում երկարժեք պղնձի (II) իոնի հետ առաջացնում է մանուշակագույն խելատային կոմպլեքս միացություն (բիուրետային ռեակցիա)՝



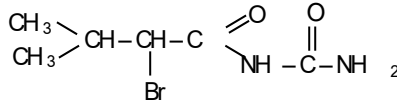
Միզանյութի քանակական որոշումը կատարվում է վան-Սլայկի եղանակով, ազոտային թթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ անջատված ազատ ազոտի ծավալի չափումով՝



Առավել մեծ հետաքրքրություն ունեն բժշկության մեջ կարբամիդի և կարբոնաթթուների տեղակալված ածանցյալները, ուրեիդները և ուրեիդաթթուները: **Ուրեիդներ** են անվանում այն միացությունները, որոնցում կարբոնաթթվի կարբոքսիլ խմբի OH -խումբը տեղակալված է միզանյութի մնացորդով՝

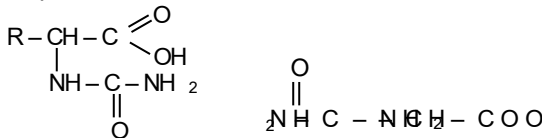


Կարևոր նշանակություն ունի բրոմիզովալերիանաթթվի ուրեիդը, բրոմուրալը կամ բրոմիզովալը ( թույլ քնաբեր դեղամիջոց)



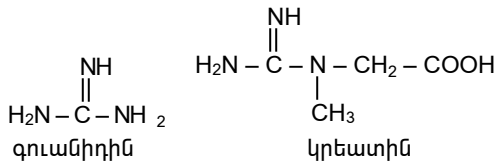
Ավելի լայն կիրառման ասպարեզ ունեն ցիկլիկ ուրեիդները, բարբիտուրաթթուն և նրա ածանցյալները, վերոնալը, լյունինալը և այլն (նայիր կարբոնաթթուների բաժին):

**Ուրեիդաթթուներ** են կոչվում այն միացությունները, որոնցում ածխաջրածնային ռադիկալի ջրածինն է տեղակալված միզանյութի մնացորդով, օրինակ՝



ուրեիդոքացախաթթու

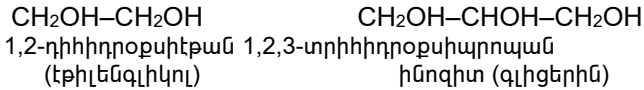
Կարբամիդի ածանցյալներից է գուանիդինը, որը ըստ կառուցվածքի իմինամիզանյութ է, ունի հիմնային հատկություններ: Գուանիդինի մնացորդը մտնում է ամինաթթու՝ արգինինի, մակրոէրգիկ միացություն՝ կրեատինի (որը մկանային հյուսվածքում մասնակցում է էներգիայի պահեստավորմանը) կազմի մեջ.



## 8. ՊՈԼԻ- և ՉԵՏԵՐՈՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

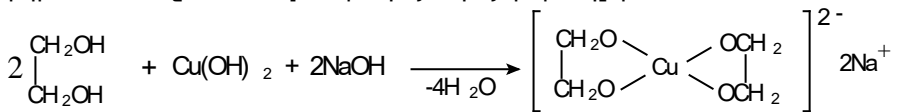
### 8.1. Պոլիֆունկցիոնալ միացություններ

Այն միացությունները, որոնց կազմում միևնույն ֆունկցիոնալ խումբը հանդիպում է մեկից ավելի անգամ, կոչվում են **պոլիֆունկցիոնալ**: Այդ խմբին են պատկանում բազմատոմ ացիլլիկ և ցիկլիկ սպիրտները, բազմաօրգան քիմիկները, դիամինները, որոնք ունեն կիրառման լայն ասպարեզ, իսկ ածանցյալները՝ կարևոր դեր նյութափոխանակության մեջ:

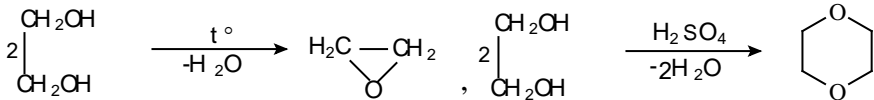


Էթիլենգլիկոլը տոքսիկ հեղուկ է, օգտագործվում է որպես անտիֆրիզ:

Գլիցերինը լայն կիրառում ունի քունկների պատրաստման համար, մտնում է մի շարք կենսաբանական կարևոր նշանակություն ունեցող միացությունների օճառացվող լիպիդների (ճարպերի, ֆոսֆոլիպիդների, գլիկոլիպիդների և այլն) կազմի մեջ: Բազմատոմ սպիրտները համեմատ միատոմ սպիրտների ցուցաբերում են ավելի բարձր թթվայնություն, ինչը պայմանավորված է հիդրօքսիլ խմբերի միմյանց հանդեպ դրսևորվող բացասական ինդուկտիվ էֆեկտով: Քիմիական հատկություններով բազմատոմ սպիրտները նման են միատոմ սպիրտներին: Սպիրտային խմբերը կարող են լինել առաջնային, երկրորդային, երրորդային և ռեակցիային կարող են մասնակցել միաժամանակ մեկ կամ մի քանի սպիրտային խումբ: Այդ հատկության վրա է հիմնված դիոլային ֆրազմենտի հայտնաբերման ռեակցիան: Բազմատոմ սպիրտները որոշ ծանր մետաղների հիդրօքսիդների հետ հիմնային միջավայրում առաջացնում են գունավոր ներկոնալեքսային (խելատային) միացություններ: Մասնավորապես, պղնձի (II) հիդրօքսիդի հետ առաջանում է վառ կապույտ գույնի կոմպլեքս՝

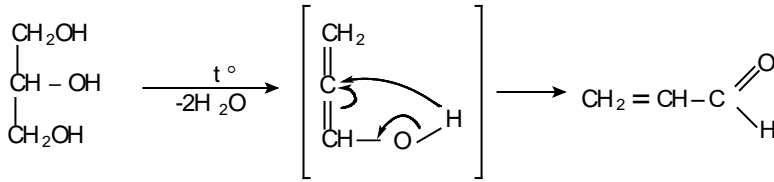


Էթիլենգլիկոլի դեհիդրատացման արդյունքում, կախված պայմաններից, առաջանում է էթիլենօքսիդ (ներմոլեկուլային դեհիդրատացում) կամ դիօքսան (միջմոլեկուլային դեհիդրատացում), որը լավ լուծիչ է բայց բավականին տոքսիկ:

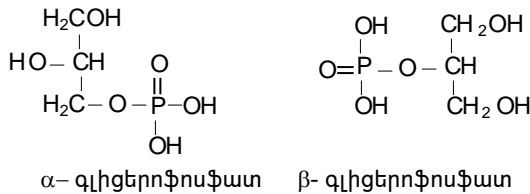


էթիլենօքսիդ դիօքսան

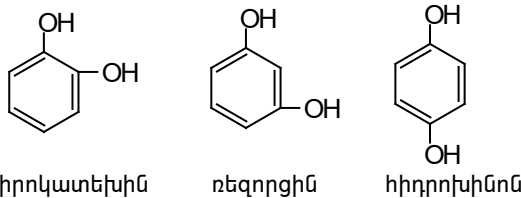
Գլիցերինը տաքացնելիս անջատում է ջուր և առաջանում է  $\alpha, \beta$ -չհագեցած ալդեհիդ-ակրոլեին՝



Բժշկության մեջ լայն կիրառում ունեն գլիցերինի որոշ բարդ եթերները: Գլիցերինի եռնիտրատը (1% սպիրտային լուծույթ) օգտագործվում է որպես անոթալայնիչ, գլիցերոֆոսֆատները, ֆոսֆոլիպիդները որպես ընդհանուր կազդուրող միջոց թաղանթային ախտահարումների ժամանակ: Ֆոսֆորական թթվի և գլիցերինի փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է  $\alpha$ - և  $\beta$ - գլիցերոֆոսֆատների խառնուրդ՝

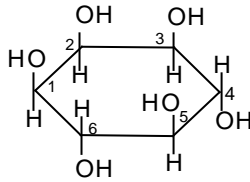


Ցիկլիկ դիոլներից կարևոր կենսաբանական դեր ունեն պիրոկատեխինը, ռեզորցինը, հիդրոխինոնը.



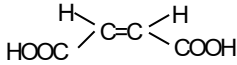
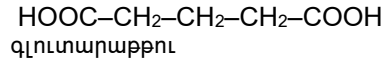
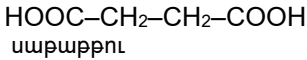
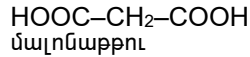
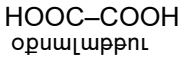
Պիրոկատեխինը բիոլոգիապես ակտիվ միացությունների նորադրենալինի և ադրենալինի կառուցվածքային բաղադրամասն է: Հիդրոխինոնը (տես 6.2.2.3) մտնում է մի շարք օքսիդավերականգնման պրոցեսներին մասնակից միացությունների կազմի մեջ:

Վեցատոմ ցիկլիկ սպիրտ ինոզիտի ֆոսֆորական եթերները կենդանի օրգանիզմներում կատարում են երկրորդային մեսենջերների դեր՝ ներբջջային կարգավորիչներ են: Առավել լայն տարածում ունի միոինոզիտոլը.

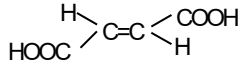


միոհինոզիտոլ

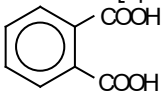
Ացիկլիկ և ցիկլիկ դիկարբոնաթթուները նույնպես պատկանում են պոլիֆունկցիոնալ միացությունների խմբին (տես 7.3.)`



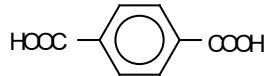
մալեիկաթթու



ֆումարաթթու

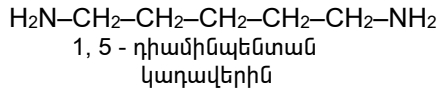
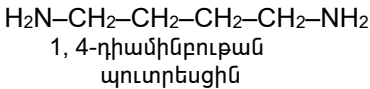


ֆթալաթթու



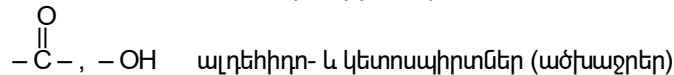
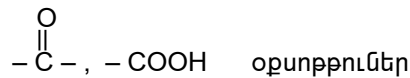
տերեֆթալաթթու

Նեխման պրոցեսների ընթացքում առաջացող դիամինները ունեն տրոքսիկ հատկություններ և հայտնի են որպես դիակալյին թույներ`



## 8.2. Հետերոֆունկցիոնալ միացություններ

Տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող միացությունները կոչվում են **հետերոֆունկցիոնալ**: Առավել կարևոր կենսաբանական նշանակություն ունեն ֆունկցիոնալ խմբերի հետևյալ համակցությունները պարունակող միացությունները`





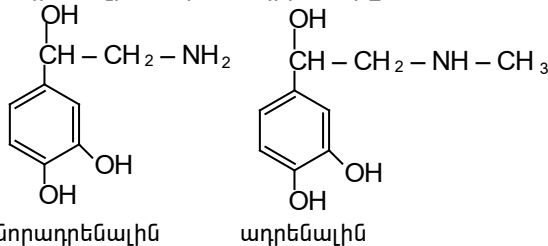
Հետերոֆունցիոնալ միացությունների կազմի մեջ հանդիպում են նաև -SH, -SO<sub>3</sub>H և այլ խմբեր: Այդ միացություններին բնորոշ են բոլոր այն հատկությունները, որոնք պայմանավորված են նրանց կազմի մեջ մտնող ֆունկցիոնալ խմբերով: Միևնույն ժամանակ նրանք դրսևորում են և իրենց բնորոշ քիմիական հատկությունները: Ալիֆատիկ միացություններում բոլոր վերը նշված խմբերն ունեն էլեկտրասկզբապտորային ազդեցություն, որի շնորհիվ յուրաքանչյուր ֆունկցիոնալ խմբի ռեակցիոնունակությունը աճում է:

Օրինակ՝ օքսոթթուներում երկու կարբոնիլային ածխածիններից յուրաքանչյուրի էլեկտրաֆիլությունը մեծանում է մյուս ֆունկցիոնալ խմբի ինդուկտիվ ազդեցության շնորհիվ և, հետևաբար, աճում է ռեակցիոնունակությունը նուկլեաֆիլ ռեագենտի գրոհի նկատմամբ:

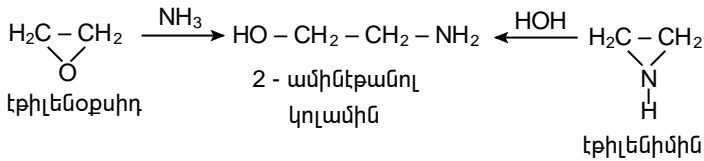
Քանի որ ինդուկտիվ էֆեկտը «մարում է» է 3 - 4 կապ հետո, ապա ֆունկցիոնալ խմբերի դիրքը (մոտիկությունը) ունի չափազանց կարևոր նշանակություն: Հետերոֆունկցիոնալ խմբերը կարող են գտնվել նույն ածխածնի (α դիրք), կամ միմյանցից ավելի հեռու գտնվող (β, γ, δ դիրքեր) ածխածինների մոտ: Բավարար հեռավորության վրա գտնվող հետերոֆունկցիոնալ խմբերը բարձրացնում են միմյանց ռեակցիոնունակությունը:

### 8.2.1. Ամինասպիրտներ:

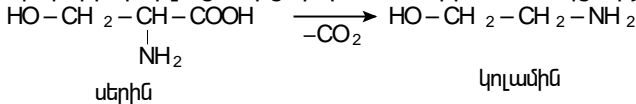
Այս խմբին են պատկանում մի շարք կարևոր կենսաբանական դեր ունեցող միացություններ, այդ թվում կոլամին, խոլին, ացետիլխոլին, ադրենալին, նորադրենալին ամինասպիրտները:



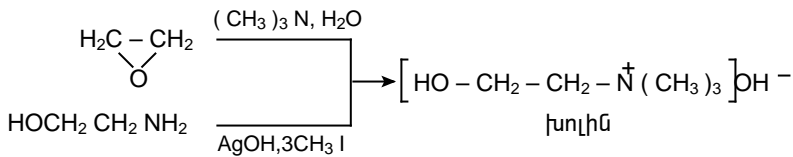
Լաբորատոր պայմաններում էթանոլամինը ստանում են էթիլենօքսիդից կամ էթիլենիմինից (կոլամին) հետևյալ ռեակցիաներով՝



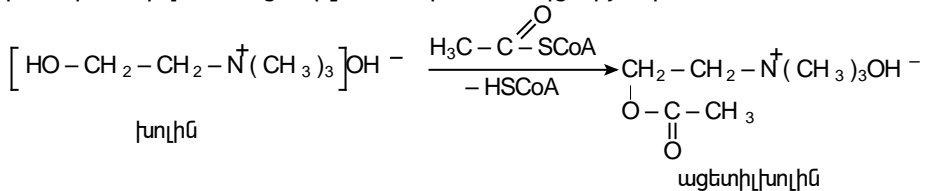
Կենսաբանական համակարգերում կոլամինը առաջանում է սերին ամինաթթվի դեկարբօքսիլացումից՝ ֆերմենտների մասնակցությամբ՝



Խոլինի առաջացումը լաբորատոր պայմաններում կատարվում է երկու հիմնական եղանակներով՝ 1. էֆիլեն օքսիդի և եռմեթիլամինի փոխազդեցությամբ ջրային միջավայրում, 2. ուժեղ ացիլացնող միացությունների՝ ալկիլհալոգենիդների և էթանոլամինի փոխազդեցությամբ:

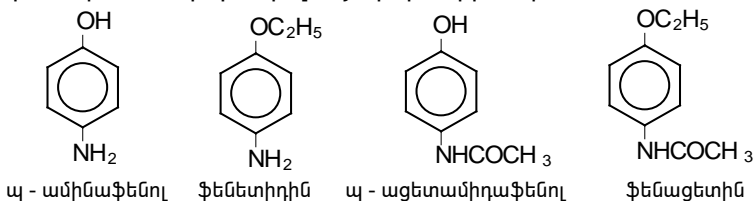


Կոլամինը և խոլինը ֆոսֆոլիպիդների կառուցվածքային բաղադրամասերն են: Խոլինը մասնակցում է նաև նյութափոխանակության արագացմանը: Ացետիլխոլինի առաջացումը կենսաբանական համակարգերում կատարվում է ացետիլ - CoA -ի մասնակցությամբ՝



*Չարին, տաբուն նյարդապարալիզող թունավոր նյութերը, որոնք օգտագործվում են որպես քիմիական զենք, խոլինեսթերազի, ացետիլխոլինը հիդրոլիզող ֆերմենտի ինհիբիտորներն են: Տրոսիկ և ֆեկտրո պայմանավորված է ացետիլ խոլինի կուտակումով:*

Ցիկլիկ ամինասպիրտները և նրանց ածանցյալները օգտագործվում են հիմնականում որպես դեղանյութեր: Օրինակ՝



պ-ացետամիդաֆենոլն (պարացետամոլ) և ֆենացետինը (պ-ացետամիդաֆենոլի էթիլ եթեր) ցուցաբերում են անալգետիկ և ջերմիջեցնող ազդեցություն: պ-ացետամիդաֆենոլն ունի ավելի լայն կիրառում, մտնում է բազմաթիվ դեղամիջոցների կազմի մեջ (թայլանոլ, քոլդրեքս, և այլն):

### 8.2.2. Հիդրօքսիթթուներ

Հիդրօքսիկարբոնաթթուները բնութագրվում են ատոմայնությամբ և հիմնայնությամբ: *Ատոմայնությունը* որոշվում է հիդրօքսիլ խմբերի թվով, ներառյալ կարբօքսիլ խմբի OH խումբը, իսկ *հիմնայնությունը* որոշվում է միայն կարբօքսիլ խմբերի թվով: Օրինակ, կաթնաթթուն միահիմն երկատոմանի հիդրօքսիթթու է:

*Օքսիթթուների իզոմերիան պայմանավորված է*

1. ածխածնային շղթայի կառուցվածքով

2. OH խմբի դիրքով

3. ասիմետրիկ ածխածինների առկայությամբ (ստերեոիզոմերիա կամ օպտիկական իզոմերիա, զինեթթուների օրինակով, տես 4.1.2. բաժինը):

*Միահիմն հիդրօքսիթթուներ:* Ընդհանուր բանաձևն է.



Առավել կարևոր կենսաբանական դեր ունեն հետևյալ հիդրօքսիկարբոնաթթուները՝

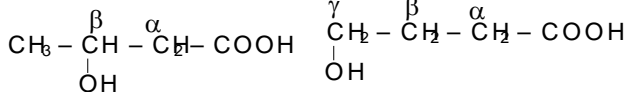


գլիկոլաթթու

կաթնաթթու

2 - հիդրօքսիէթանաթթու

2 - հիդրօքսիպրոպանաթթու

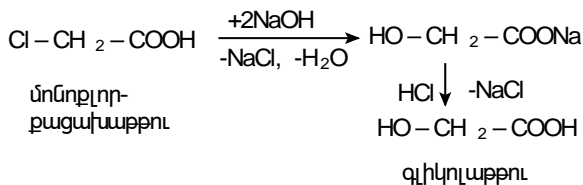


β - հիդրօքսիկարագաթթ    γ - հիդրօքսիկարագաթթ

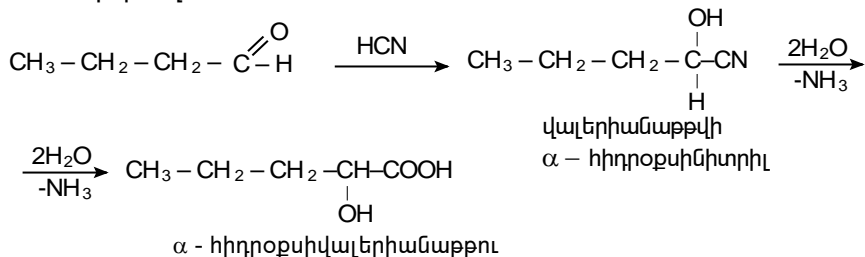
3 - հիդրօքսիբութանաթթ    4 - հիդրօքսիբութանաթթ

### Հիդրօքսիթթուների առաջացման եղանակները՝

1. Կարբոնաթթուների հալոգենածանցյալներից մուկլետաֆիլ տեղակալման մեխանիզմով (հիմքերի հետ փոխազդելիս)

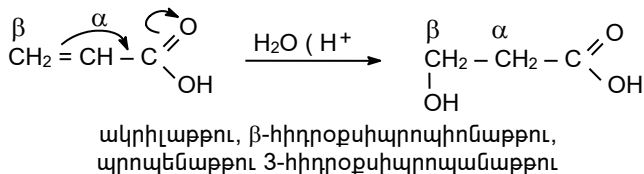


2. Կարբոնիլ միացություններին HCN-ի նուկլեաֆիլ միացման (ցիան-հիդրիմային սինթեզ) և առաջացած հիդրոքսիմիտրիլի հետագա իդրոլիզի ճանապարհով՝

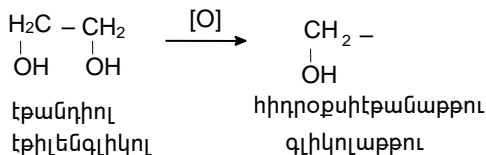


Այս եղանակներով ստանում են միայն α-հիդրոքսիթթուներ:

3. α, β-չհագեցած ճարպաթթուների հիդրատացումից, սովորաբար առաջանում են β-հիդրոքսիթթուներ (շնորհիվ էլեկտրոնային խտության վերաբաշխման ռեակցիան գնում է հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի):

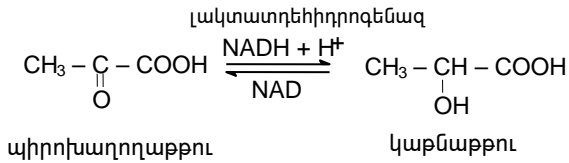


4. Դիոլների առաջնային սպիրտային խմբի, կամ ալդեհիդոսպիրտների ալդեհիդային խմբերի օքսիդացումից՝



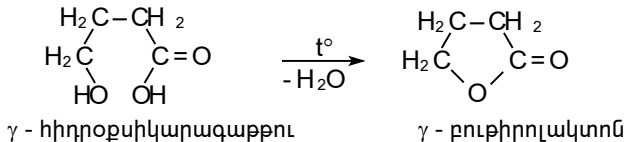
5. կետոթթուների վերականգնման եղանակով, որը հյուսվածքներում կատարվում է ֆերմենտատիվ եղանակով: Օրինակ՝ կաթնաթթվի առաջա-

ցունը պիրոլիսաղողաթթվից լակտատդեհիդրոգենագ ֆերմենտի մասնակցությամբ՝

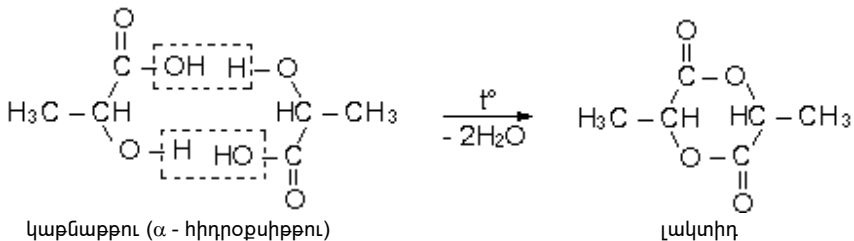


### Ֆիդոքսիթթուների քիմիական հատկությունները

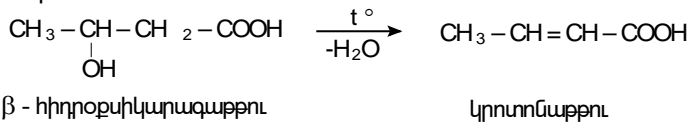
Ֆիդոքսիթթուները շնորհիվ OH և COOH խմբերի առկայության՝ տալիս են բոլոր այն ռեակցիաները, որոնք բնորոշ են սպիրտներին և թթուներին՝ պարզ և բարդ եթերների առաջացում, օքսիդացում, տեղակալում և այլն: Սակայն տալիս են նաև յուրահատուկ ռեակցիաներ, որոնք պայմանավորված են ֆունկցիոնալ խմբերի միմյանց նկատմամբ որոշակի դասավորությամբ: Այսպես, հիդրօքսիթթուներում նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիան կարբոնիլ խմբի  $sp^2$ - հիբրիդացված ածխածնի ատոմի և հիդրօքսիլ խմբերի միջև կարող է տեղի ունենալ ինչպես նույն մոլեկուլի խմբերի միջև (ներմոլեկուլային), այնպես էլ տարբեր մոլեկուլների միջև (միջմոլեկուլային): Քանի որ ներմոլեկուլային ռեակցիաների արդյունքում առաջանում են ցիկլիկ բարդ եթերներ (լակտոններ), ապա չափազանց կարևոր է առաջացած ցիկլերի թերմոդինամիկական կայունությունը: Դրանով է պայմանավորված այն փաստը, որ ռեակցիայի արդյունքները, որպես կանոն, վեցանդամանի կամ հինգանդամանի ցիկլեր են, հետևաբար այդպիսի ռեակցիաներ կարող են տալ  $\gamma$ -հիդրօքսիթթուները՝



$\alpha$ -օքսիթթուների համար բնորոշ է միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը, որի հետևանքով առաջանում են ցիկլիկ բարդ եթերներ - լակտիդներ: Օրինակ, կաթնաթթվից, տաքացման պայմաններում առաջանում է լակտիդ՝

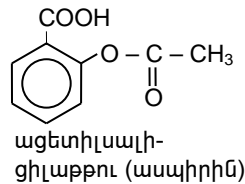
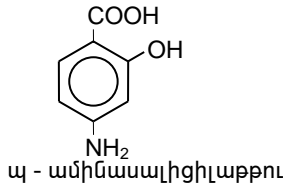
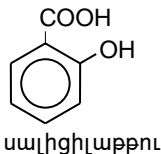


*β*-հիդրօքսիթթուների  $\alpha$ -ածխածնի մոտ գոյանում է – CH թվային կենտրոն, որի շնորհիվ նրանք ենթարկվում են ներմուլեկուլային դեհիդրատացման, առաջացնելով  $\alpha, \beta$ -չհագեցած կարբոնաթթուներ: Օրինակ՝



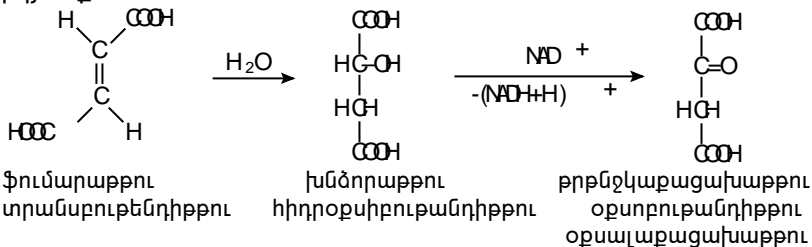
Այս ռեակցիաներից օգտվում են  $\alpha, \beta, \gamma$ -թթուների տարբերակման համար:

Ցիկլիկ հիդրօքսիթթուների ածանցյալները օգտագործվում են որպես դեղանյութեր՝

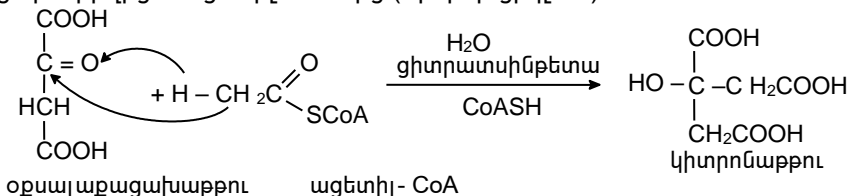


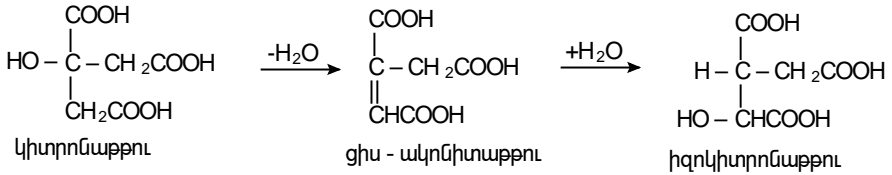
### **Բազմահիմն հիդրօքսիթթուներ**

Բազմահիմն հիդրօքսիթթուներից առավել մեծ կենսաբանական դեր ունեն հիդրօքսիթթուբանդիթթուն (խնձորաթթուն), 2-հիդրօքսի-1,2,3-ետ-կարբօքսիարոպան (կիտրոնաթթու) և 2,3-դիհիդրօքսիթթուբանդիթթուները (զինեթթուներ): Խնձորաթթուն առաջանում է ֆունարաթթվի հիդրատացման արդյունքում՝



Կիտրոնաթթուն առաջանում է ալդոլ միացման մեխանիզմով, օքսալաքացախաթթվից և ացետիլ-CoA -ից (Կրեբսի ցիկլում)՝



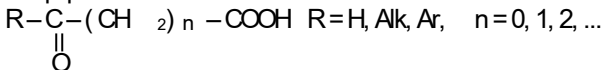


Կիտրոնաթթուն ենթարկվում է դեհիդրատացման նման  $\beta$ -հիդրօքսիկարազաթթվին, առաջացնելով չհագեցած եռկարբոնաթթու՝ ցիս-ակոնիտաթթու, որը միացնելով ջուր վերածվում է իզոկիտրոնաթթվի (1-հիդրօքսի-1,2,3-եռկարբօքսիպրոպան): Ջրի միացումը գնում է հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի: Այս եղանակով է ընթանում եռկարբոնաթթուների փոխանակությունը միտոքոնդրիաներում՝ համապատասխան ֆերմենտների մասնակցությամբ:

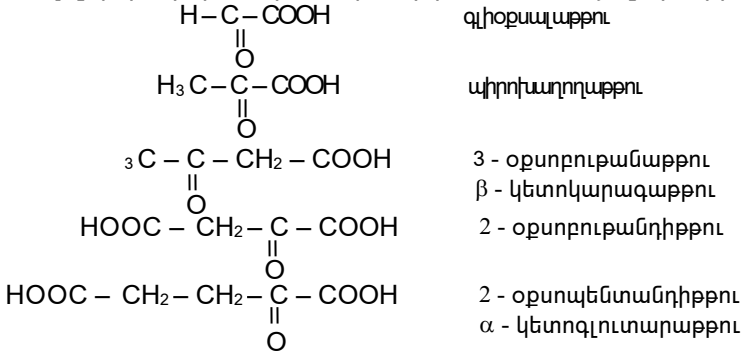
Հիդրօքսիթթուները, բացի նյութափոխանակության մեջ իրենց կարևոր դերից, ունեն նաև կիրառական մեծ դեր մի շարք ասպարեզներում: Բժշկության հետ անմիջապես առնչվում է նրանց յուրահատուկ ազդեցությունը մաշկի վրա: Թթուների շփումը մաշկի հետ բերում է այրվածքների (ֆենոլի, ծծմբական թթվի դեպքում չափազանց ծանր): Այնուամենայնիվ նրանք լայն կիրառում ունեն տարբեր մաշկային հիվանդությունների բուժման համար: Թույլ թթուների լուծույթները միջանկյալ տեղ են գրավում դեղանյութերի և շաքարի միջև: Եռքլորքացախաթթուն, որը ուժեղ թթու է, օգտագործվում է էկզեմայի և պսորիասի բուժման ժամանակ, կնճիռների և սպիների հեռացման համար: Դա պայմանավորված է նրանով, որ կարճատև ազդեցության հետևանքով մաշկի մակերեսային շերտերը քայքայվում են: Արդյունքը համենատեղի է I և II աստիճանի այրվածքի հետ, որի հետևանքում ծեր մաշկը փոխարինվում է նոր, նուրբ, հարթ մաշկով: Մի շարք բնական ծագում ունեցող  $\alpha$ -հիդրօքսիթթուներ, որոնք քացախաթթվի նման թույլ թթուներ են, ավելի մեղմ բուժիչ ազդեցություն ունեն: Օրինակ, գլիկոլաթթվի օգտագործումից մի քանի ժամ հետո մաշկը վերադառնում է նորմալ տեսքի: Թթուների բարձր կոնցենտրացիաները կիրառում են նախաքաղցկեղային ախտահարումների ժամանակ և տիաճ, կոշտացած մաշկը (կեռատոզ) հեռացնելու համար:  $\alpha$ -հիդրօքսիթթուների էֆեկտիվությունը լայն կիրառում է գտել շաքար (դիմահարդարման միջոցներ) արտադրող արդյունաբերության մեջ: Այժմ բազմաթիվ քսուկների և լոսյոնների կազմում հաճախ են ընդգրկում կաթնաթթու (լոսյոններում 12%, քսուկներում ավելի փոքր կոնցենտրացիայով):

### 8.2.3. Օքսոթթուներ

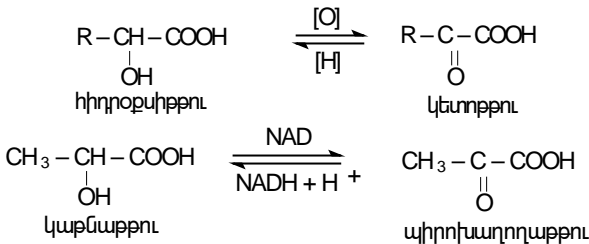
Ընդհանուր բանաձևն է.



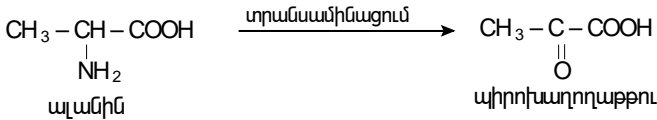
Առավել կարևոր կենսաբանական դեր ունեն հետևյալ օքսոթթուները՝



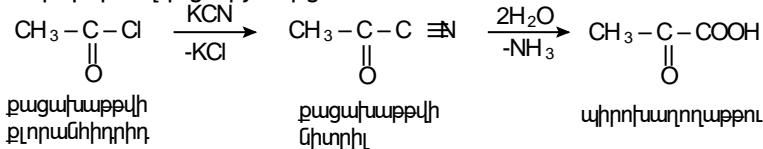
Օքսոթթուների ստացման հիմնական եղանակը հիդրօքսիթթուների օքսիդացումն է՝



Պիրովադոլաթթուն մեծ քանակությամբ առաջանում է գլյուկոզի աերոբ օքսիդացման և ալանինի տրանսամինացման ժամանակ:



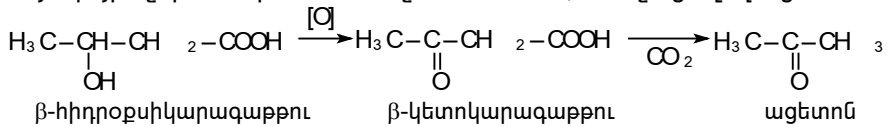
Պիրովադոլաթթու կարելի է ստանալ քացախաթթվի քլորանհիդրիդի և KCN-ի փոխազդեցությունից:



Թրթնջկաքացախաօքսալաթթուն կրեբսի ցիկլի հիմնական սուբստրատներից մեկն է և առաջանում է օրգանիզմում ասպարագինաթթվի տրանսամինացման և պիրովադոլաթթվի կարբօքսիլացման ժամանակ: α-կետոգլուտարաթթուն նույնպես կրեբսի ցիկլի հիմնական սուբստրատներից է և առաջանում է գլուտամինաթթվի տրանսամինացումից: Ացետոքացախաթթուն (β-կետոկարագաթթուն) առաջանում է β-հիդրօքսի-



կարագաթթվի օքսիդացումից, անկայուն միացություն է և անգամ սենյակային ջերմաստիճանում անջատում է CO<sub>2</sub>, առաջացնելով ացետոն՝



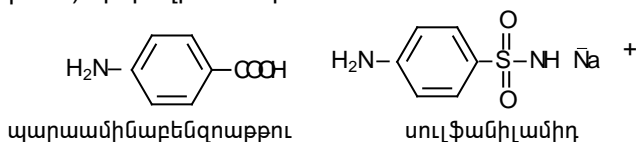
Նյութափոխանակության խանգարման հետևանքով, շաքարախտով հիվանդների մոտ այս երեք միացությունները (β-հիդրօքսիկարագաթթուն, β-կետոկարագաթթուն, ացետոնը) մեծ քանակությամբ են առաջանում և կոչվում են ացետոնային կամ կետոնային մարմիններ:

β-կետոթթուներում, ինչպես և այլ β-հետերոֆունկցիոնալ միացություններում, երկու կարբոնիլային խմբերի միջև գտնվող մեթիլենային խմբի (–CH<sub>2</sub>–) ջրածինները էլեկտրաակցեպտոր խմբերի երկկողմանի ազդեցության շնորհիվ դառնում են ավելի շարժուն, և այդ խումբը ցուցաբերում է CH-թթվային կենտրոնի հատկություն: Դա է β-կետոթթուների դինամիկ իզոմերիայի՝ տաուտոմերիայի պատճառը, երբ միացությունը առաջացնում է միաժամանակ երկու տաուտոմեր ձևերի (կետոնային և ենոլային) հավասարակշիռ խառնուրդ՝

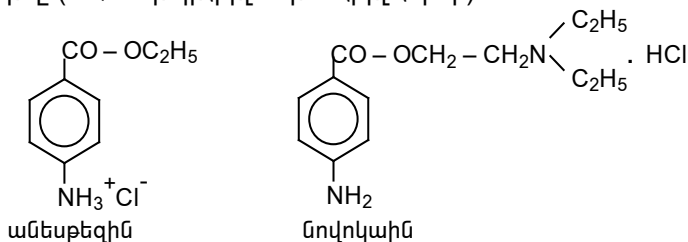


## 9. ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆԵՐ

Ամինաթթուները հետերոֆունկցիոնալ միացություններ են, որոնց կազմի մեջ են մտնում մեկ կամ մի քանի ամինա և կարբօքսիլ խմբեր: Ամինաթթուները ունեն կարևոր նշանակություն բոլոր կենսաբանական համակարգերի համար: Նրանցից շատերն ունեն կարգավորիչ ֆունկցիա զանազան հյուսվածքներում, որոնց մասին ավելի մանրամասն կտեղեկանաք կենսաքիմիայի և ֆիզիոլոգիայի դասընթացներում: Արոմատիկ ամինաթթուների ներկայացուցիչները (բենզոլի ածանցյալները) մտնում են մի շարք կյանքի համար անհրաժեշտ միացությունների կազմի մեջ և կիրառվում են որպես դեղանյութեր: Օրինակ, պարաամինաբենզոլաթթու (ՊԱԲԹ) որոշ բակտերիաները օգտագործում են տետրահիդրաֆոլաթթվի (վիտամին B<sub>9</sub>) սինթեզի համար:



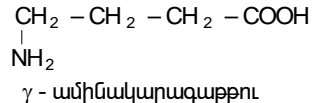
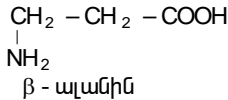
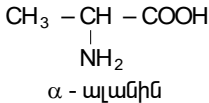
Սուլֆա-դեղանյութերը (սուլֆանիլամիդները) նման են ՊԱԲԹ-ին և գործում են շնորհիվ այդ նմանությանը: Սուլֆանիլամիդների կիրառման պայմաններում մանրէները ՊԱԲԹ-ի փոխարեն սկսում են օգտագործել սուլֆամիացությունները և մահանում են ֆոլաթթվի անբավարարության զարգացման հետևանքով: Որոշ արոմատիկ ամինաթթուների էսթրներ առաջացնում են տեղային անզգայացում. այդ հատկությունը առավել արտահայտված է պարա-ածանցյալների մոտ: Բժշկության մեջ լայն կիրառում ունեն անեսթեզիկը (պ-ամինաբենզոլաթթվի էթիլ էսթր) և նովոկաինը (ՊԱԲԹ-ի դիէթիլամինատիլ էսթր)։



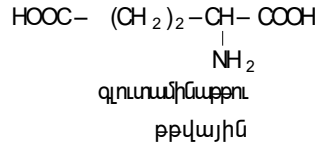
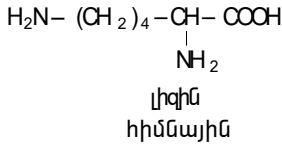
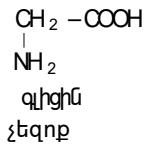
Ամինաթթուների առավել կարևոր դերը կայանում է նրանում, որ սպիտակուցները, որոնք կենդանի օրգանիզմներում կատարում են բազմաթիվ ֆունկցիաներ (կարգավորիչ, կատալիտիկ, պաշտպանողական, տրանսպորտային, ռեցեպտոր, կառուցվածքային և այլն), կազմված են ամինաթթուներից: Մի շարք անտիբիոտիկներ, հորմոններ և տոքսիններ նույնպես ունեն պեպտիդ-սպիտակուցային կառուցվածք: *Պեպտիդները և սպիտակուցները* α-ամինաթթուներից կառուցված բարձրամոլեկուլյար

միացություններ են: Սպիտակուցների կազմի մեջ մտնող ամինաթթուները բոլորը L-շարքի α-ամինաթթուներ են, այսինքն ամինա- և կարբօքսիլ խմբերը գտնվում են նույն ատոմի մոտ և ամինաթթուները տարբերվում են միայն ռադիկալների կառուցվածքով:

Այժմ գոյություն ունեն ամինաթթուների մի շարք դասակարգումներ՝ ըստ ատոմաճային շղթայի կառուցվածքի, ամինախմբի դիրքի, կարբօքսիլ- և ամինախմբերի քանակի, ստերեոիզոմերների, կենսաբանական դերի և այլն: Օրինակ, ըստ ամինախմբի դիրքի տարբերում են α,β,γ և այլն ամինաթթուներ՝



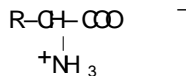
ըստ կարբօքսիլ- և ամինախմբերի քանակի՝ թթվային, հիմնային և չեզոք՝



Ըստ կենսաբանական դերի ամինաթթուները բաժանվում են երկու խմբի՝ փոխարինելի և անփոխարինելի (ոչ էսենցիալ և էսենցիալ): Կենդանի օրգանիզմի ամինաթթվային պահանջը բավարարվում է երկու ճանապարհով.

1. օրգանիզմում որոշ ամինաթթուներ սինթեզվում են համապատասխան կետոթթուներից (այդ պրոցեսը կոչվում է սինթեզ de novo),

2. ամինաթթուները առաջանում են սննդամթերքի սպիտակուցների հիդրոլիզից: Այն ամինաթթուները, որոնք կարող են սինթեզվել կենդանի օրգանիզմում, կոչվում են փոխարինելի, մնացած ամինաթթուները կոչվում են անփոխարինելի և օրգանիզմում չեն սինթեզվում: Անփոխարինելի ամինաթթուների խմբին են պատկանում վալինը, լեյցինը, իզոլեյցինը, լիզինը, տրեոնինը, մեթիոնինը, ֆենիլալանինը, տրիպտոֆանը: Բնության մեջ հայտնաբերված մոտ 300 ամինաթթուներից միայն 20 (22) են մտնում սպիտակուցների կազմի մեջ: Պինոլ վիճակում և ջրային լուծույթներում չեզոքին մոտ pH-ի պայմաններում α-ամինաթթուները գտնվում են ներքին աղերի ձևով՝



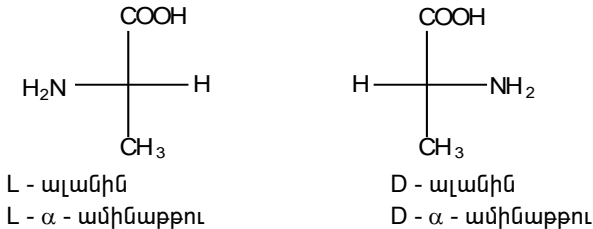
երկբևեռ (բիպոլյար) իոն

Սպիտակուցի կազմի մեջ մտնող α-ամինաթթուները ջրում լավ լուծելի, բարձր հալման ջերմաստիճան ունեցող բյուրեղային նյութեր են: Որոշ ներկայացուցիչները քաղցրահամ են (գլիցինը), մի մասը անհամ, իսկ,

օրինակ, L-գլուտամինաթթուն պայմանավորում է մսի յուրահատուկ համը: Կարևոր նշանակություն ունի այն փաստը, որ բավականին հաճախ սպիտակուցների սինթեզը ավարտվելուց հետո սպիտակուցի կազմում որոշ ամինաթթուներ ենթարկվում են մոդիֆիկացիայի: Դրանով է պայմանավորված սպիտակուցների հիդրոլիզատներում քսանից ավելի ամինաթթուների առկայությունը:

### 9.1. Ամինաթթուների ստերեոիզոմերիա

Քանի որ α-ածխածինը ասիմետրիկ է (խիրալ կենտրոն է), α- ամինաթթուները (գլիցինի բացառությամբ) գոյություն ունեն տարբեր կոնֆիգուրացիոն ստերեոիզոմերների ձևով՝ L և D α-ամինաթթուների ձևով: α-ամինաթթուների, ինչպես և օքսիթթուների կոնֆիգուրացիան, որոշվում է կոնֆիգուրացիոն ստանդարտների օգնությամբ: Ամինաթթուների բանաձևերը նույնպես ընդունված է գրել Ֆիշերի կառուցվածքային բանաձևերով՝

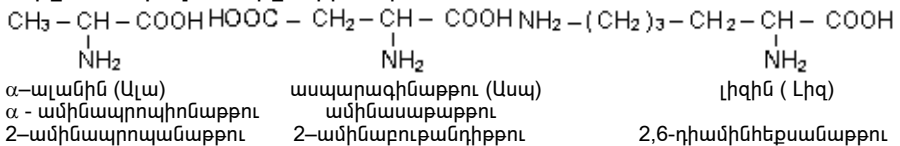


Մի շարք ամինաթթուներ ունեն մեկից ավելի խիրալ կենտրոն. օրինակ իզոլեյցինը, տրեոնինը, 4-հիդրօքսիպրոլինը ունեն երկու խիրալ կենտրոն և համապատասխանաբար չորս դիաստերեոմերներ:

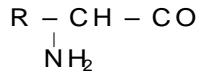
Կենդանական օրգանիզմների սպիտակուցների կազմի մեջ մտնում են միայն L- շարքի ամինաթթուներ, մանրէների մոտ հանդիպում են նաև D-շարքի ներկայացուցիչներ:

### 9.2. Ամինաթթուների անվանակարգը

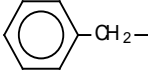
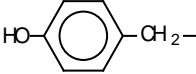
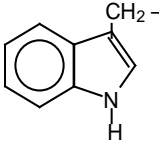
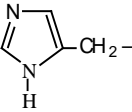
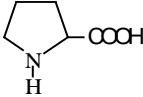
Ամինաթթուները անվանվում են համաձայն սիստեմատիկ անվանակարգի կանոնների, սակայն սովորաբար օգտագործում են ամինաթթուների կիրառական, այսպես կոչված, տրիվիալ կամ գործածական անունները և հապավումները, օրինակ՝



**Աղյուսակ 9. Սպիտակուցների կազմի մեջ մտնող ամինաթթուների ռադիկալները և անվանակարգը:**



R -ի կառուցվածքը	Անվանումը	Ամինաթթվային ռադիկալի կրճատ անվանումը	
		3	4
1	2	3	4
<b>Ալիֆատիկ</b>			
H-	Գլիցին	Գլի	Gly
CH <sub>3</sub> -	Ալանին	Ալա	Ala
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	Վալին	Վալ	Val
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -	Լեյցին	Լեյ	Leu
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>	Իզոլեյցին	Իլե	Ile
<b>OH խումբ պարունակող</b>			
HO-CH <sub>2</sub> -	Սերին	Սեր	Ser
CH <sub>3</sub> -CHOH-	Տրեոնին	Տրե	Thr
<b>COOH խումբ պարունակող</b>			
HOOC-CH <sub>2</sub> -	Ասպարազինաթթու	Ասպ	Asp
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Գլուտամինաթթու	Գլու	Glu
<b>NH<sub>2</sub>CO խումբ պարունակող</b>			
NH <sub>2</sub> CO-CH <sub>2</sub> -	Ասպարազին	Ասն	Asn
NH <sub>2</sub> CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Գլուտամին	Գլն	Gln
<b>NH<sub>2</sub> խումբ պարունակող</b>			
NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Լիզին	Լիզ	Lys
NH <sub>2</sub> -C-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -    NH	Արգինին	Արգ	Arg
<b>Ծծումբ պարունակող</b>			
HS-CH <sub>2</sub> -	Ցիստեին	Ցիս	Cys

$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Մեթիոնին	Մեթ	Met
<b>Արոմատիկ</b>			
	Ֆենիլալանին	Ֆեն	Phe
	Թիրոզին	Թիր	Tyr
<b>Հետերոցիկլիկ</b>			
	Տրիպտոֆան	Տրի	Trp
	Հիստիդին	Գիս	His
<b>Իմինաթթու</b>			
	Պրոլին	Պրո	Pro

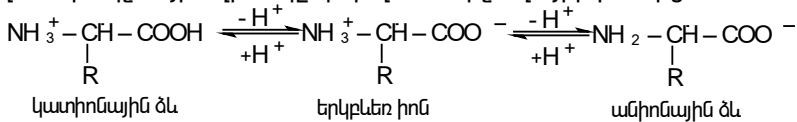
Սպիտակուցների սինթեզին մասնակցող ամինաթթուների ժամանակակից դասակարգումը հիմնված է ամինաթթուների ռադիկալների հատկությունների վրա: ***Ըստ ռադիկալների կառուցվածքային յուրահատկությունների սպիտակուցների կազմի մեջ մտնող ամինաթթուները բաժանվում են երկու հիմնական խմբերի՝ հիդրոֆիլ և հիդրոֆոբ:*** Հիդրոֆիլ ամինաթթուները իրենց հերթին բաժանվում են երկու խմբի՝ լիցքավորված (դրական և բացասական ) և բևեռացված չլիցքավորված ամինաթթուների: Դրական լիցքավորված ամինաթթուների խմբին են պատկանում արգինինը, լիզինը և հիստիդինը, բացասական լիցքավորվածների՝ ասպարագինաթթուն և գլուտամինաթթուն: Բևեռացված չլիցքավորված ամինաթթուների խմբին են պատկանում սերինը, ցիստեինը, թիրոզինը, տրեոնինը, գլուտամինը, ասպարագինը: Հիդրոֆոբ ամինաթթուներն են ալանինը, մեթիոնինը, վալինը, լեյցինը, իզոլեյցինը, տրիպտոֆանը, ֆենիլալանինը:

Սպիտակուցների հիդրոլիզատներում հաճախ հայտնաբերվում են մի շարք այլ ամինաթթուներ: Դա պայմանավորված է նրանով, որ բավական

մին հաճախ սպիտակուցների սինթեզը ավարտվելուց հետո սպիտակուցի կազմում որոշ ամինաթթուներ ենթարկվում են մոդիֆիկացիաների, առաջացնելով մի շարք նոր, տվյալ սպիտակուցների ֆունկցիաները կատարելու համար կարևոր, ամինաթթուներ: Օրինակ՝ կոլագեն սպիտակուցում պրոլինի հիդրօքսիլացման հետևանքով առաջանում է 4-հիդրօքսիպրոլին, բոլոր սպիտակուցների երրորդային կառուցվածքի ձևավորման ժամանակ ցիստեինի օքսիդացման շնորհիվ առաջանում է ցիստին, մակարոէլիությանը մասնակից պրոտրոնբին սպիտակուցի կազմում գլուտամինաթթուն ենթարկվում է կարբօքսիլացման  $\gamma$  – կարբօքսիգլուտամինաթթվի առաջացումով և այլն:

### 9.3. Ամինաթթուների թթվահիմնային հատկությունները

Ջրային լուծույթներում ամինաթթուները գտնվում են բիպոլյար, կատիոնային և անիոնային ձևերի հավասարակշիռ խառնուրդի ձևով: Հավասարակշռային վիճակը կախված է միջավայրի pH - ից՝



Լրիվ պրոտոնացված  $\alpha$ -ամինաթթուն (կատիոնային ձևը) ըստ Բրենստեդի, երկհիմն թթու է, ենթարկվում է աստիճանական դիսոցման և ունի դիսոցման հաստատունի երկու արժեք՝  $pK_{a1}$  և  $pK_{a2}$ :  $pK_{a1}$ , որի մեծությունը տատանվում է 1-3 սահմաններում, բնութագրում է կարբօքսիլ խմբի թթվային հատկությունները:  $pK_{a2}$  բնութագրում է ամոնիումային խմբի թթվայնությունը և գտնվում է 9 -ից մինչև 10 տիրույթում:

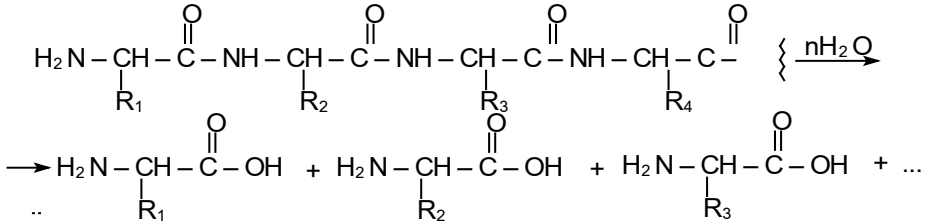
*pH-ի այն արժեքը, որի դեպքում բիպոլյար իոնների կոնցենտրացիան առավելագույնն է, իսկ կատիոնային և անիոնային ձևերի միմյանալ կոնցենտրացիաները հավասարվում են, կոչվում է իզոէլեկտրիկ կետ (pI):*

$$pI = 1/2 ( pK_{a1} + pK_{a2} )$$

Իզոէլեկտրիկ կետում  $\alpha$ -ամինաթթուների մոլեկուլների զուևարային լիցքը հավասար է զրոյի: Բիպոլյար իոնները չեն տեղաշարժվում էլեկտրական դաշտում: Եթե միջավայրի pH -ը ցածր է ամինաթթվի pI -ից, ամինաթթուն գտնվում է իր կատիոնային ձևով և շարժվում է դեպի կատոդ, եթե բարձր է՝ ապա անիոնային ձևով և շարժվում է դեպի անոդ: Այս հատկության վրա է հիմնված ամինաթթուների բաժանումը էլեկտրաֆորեզի եղանակով:

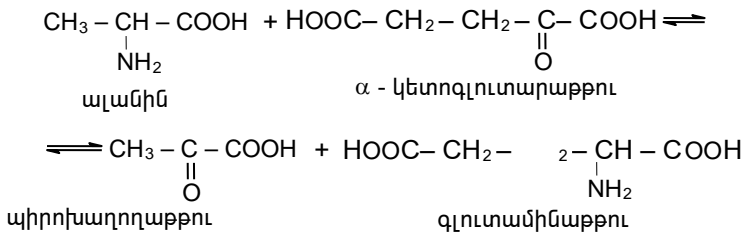
### 9.4. Ամինաթթուների առաջացման եղանակները

Օրգանիզմում ամինաթթուները հիմնականում առաջանում են պեպտիդների և սպիտակուցների հիդրոլիզի արդյունքում: Սպիտակուցների մարսողությունը աղեստամոքսային տրակտում և քայքայումը հյուսվածքներում կատարվում են մի շարք ֆերմենտների (պեպսին, տրիպսին, խիմոտրիպսին, կատեպսիններ և այլն) մասնակցությամբ: Հիդրոլիզը կարող է կատարվել ինչպես ֆերմենտների, այնպես էլ թթուների և հիմքերի ազդեցության պայմաններում: Լաբորատոր պայմաններում լայն կիրառում ունի թթվային հիդրոլիզը:

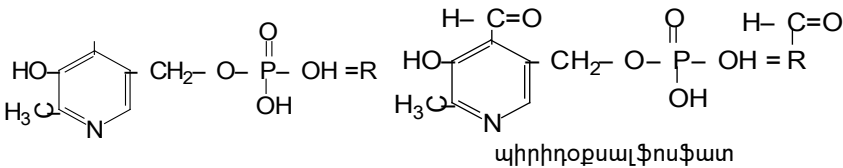


2. Ամինաթթուների կենսասինթեզը կետոթթուներից ընթանում է երկու հիմնական եղանակներով՝

ա) **տրանսամինացման**, որը հիմնական բիոսինթետիկ ուղին է: Տրանսամինացման ընթացքում կետոթթուն (հիմնականում  $\alpha$ -կետոգլուտարաթթուն) ընդունում է ամինախումբ որևէ ամինաթթվից, վերածվելով համապատասխան ամինաթթվի:



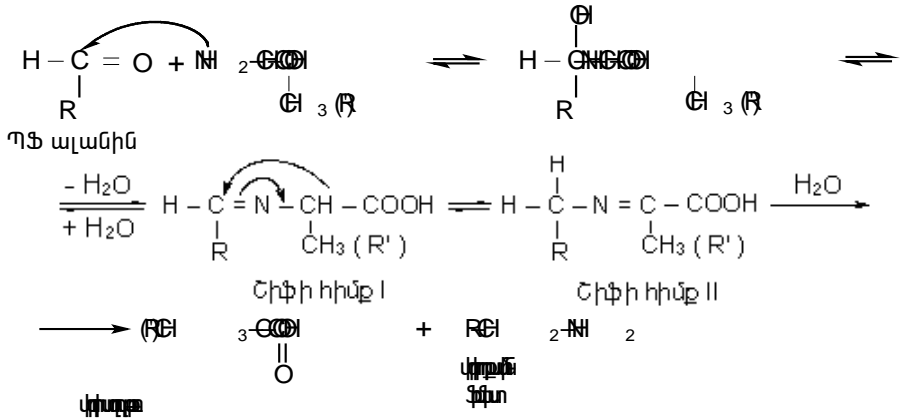
Պրոցեսը կատարվում է տրանսամինազ ֆերմենտների մասնակցությամբ: Որպես կոֆերմենտ մասնակցում է պիրիդոքսալֆոսֆատը:



Այս պրոցեսում պիրիդոքսալֆոսֆատը ծառայում է որպես ամինախմբի պահեստարան, որպեսզի հետագայում փոխանցի այն որևէ կետո-

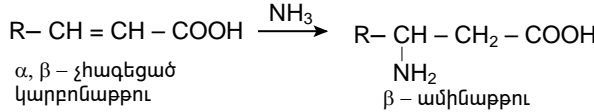


թթվի Ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով: Առաջին փուլում տեղի է ունենում որևէ ամինաթթվի փոխազդեցությունը ֆերմենտի հետ և ամինախմբի տեղափոխում կոֆերմենտի վրա՝

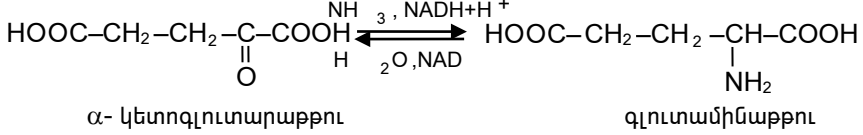


Երկրորդ փուլում պիրիդոքսամինֆոսֆատը փոխազդում է որևէ կետոթթվի հետ, փոխանցելով ամինախումբը նրա վրա: Փաստորեն տեղի է ունենում վերամինացում, կամ երկու ֆունկցիոնալ խմբերի՝ կետոթթվի կարբոնիլ և ամինաթթվի ամինախմբի փոխանակում:

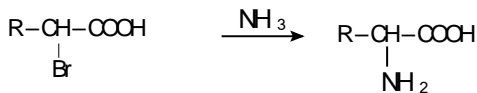
բ) չհագեցած թթվի և ամոնիակի փոխազդեցության արդյունքում (β - ամինաթթուների առաջացում α, β - չհագեցած կարբոնաթթուներից )



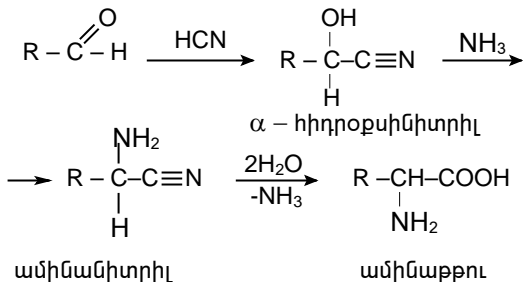
գ) α-կետոթթուների վերականգնիչ ամինացում, որը կատարվում է ֆերմենտատիվ եղանակով, որպես կոֆերմենտ հանդես է գալիս NADH+H<sup>+</sup>



2. Կարբոնաթթուներից հալոգենացման և հետագա ամոնոլիզի ճանապարհով՝

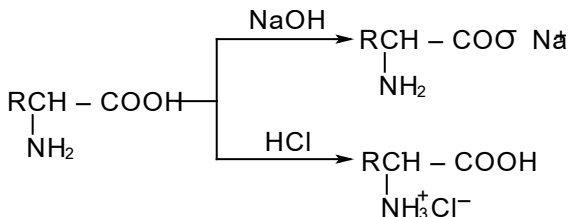


3. Ցիանհիդրինային սինթեզի եղանակով՝

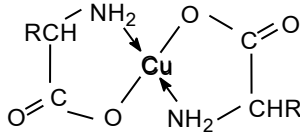


### 9.5. Ամինաթթուների քիմիական հատկությունները

Ամինաթթուներին բնորոշ են բոլոր այն քիմիական հատկությունները, որոնք պայմանավորված են ամինա և կարբօքսիլ խմբերով: Շնորհիվ իրենց կազմի մեջ մտնող ամինա- և կարբօքսիլ խմբերի ամինաթթուները հանդիսանում են ամֆոտեր միացություններ, հետևաբար, առաջացնում են աղեր և՛ թթուների, և՛ հիմքերի հետ փոխազդելիս՝



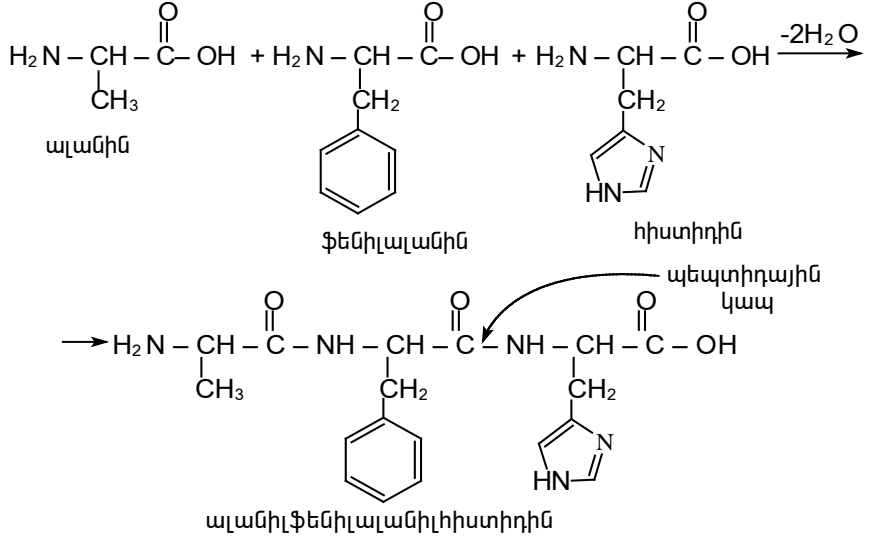
$\alpha$ -հետերոֆունկցիոնալ միացությունները, այդ թվում և ամինաթթուները հակված են խելատային կոմպլեքս միացությունների առաջացման և մեղմ պայմաններում առաջացնում են լավ բյուրեղացվող պղնձի՝ Cu (II) ներկոմպլեքսային աղեր: Դա պայմանավորված է երկու գործոններով՝ ա) կայուն հինգ և վեց անդամանի ցիկլերի առաջացման ձգտումով և բ) ֆունկցիոնալ խմբերի փոխադարձ ազդեցության շնորհիվ յուրաքանչյուր խմբի ռեակցիոնունակության բարձրացումով:



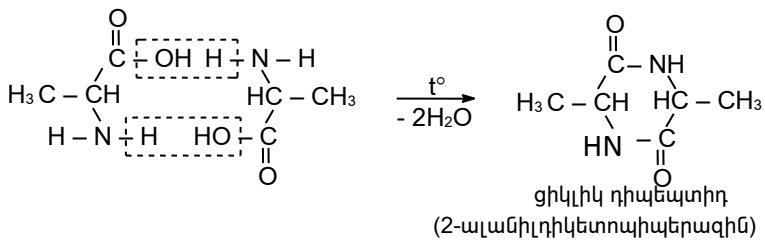
Սպիրտների հետ փոխազդելիս ամինաթթուները առաջացնում են բարդ էսթերներ, որոնք, ի տարբերություն ամինաթթուների, չունեն երկբևեռ կառուցվածք: Ամինաթթուների էսթերները լուծվում են օրգանական լուծիչներում, ցնդող են և այդ հատկության վրա է հիմնված ամինաթթուների բաժանման (առաջին անգամ առաջարկվել է Ֆիշերի կողմից 1901թ) էսթերային եղանակը: Ժամանակակից գազի եղուկային քրոմատոգրաֆիկ եղանակները նույնպես հիմնված են այդ հատկության վրա:

1. Ամինաթթուների կարևորագույն հատկություններից է պեպտիդների առաջացումը՝

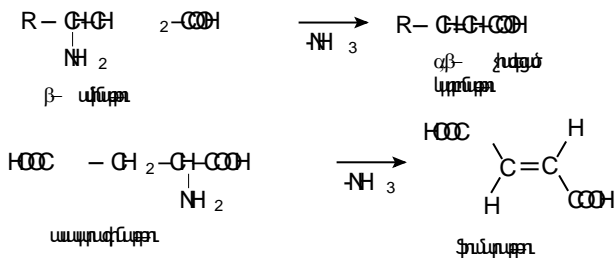
2.



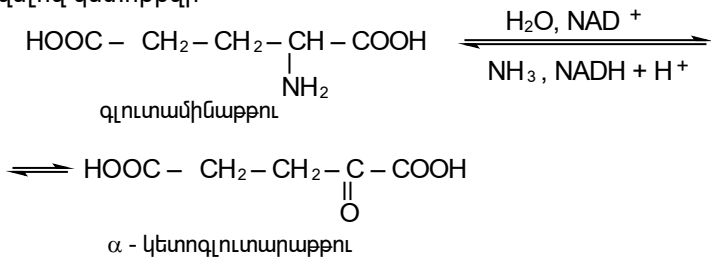
2. միջնուլենուլյար դեհիդրատացում α - ամինաթթուների միջև, ցիկլիկ դիպեպտիդների (դիկետոպիպերազիների) առաջացումով՝



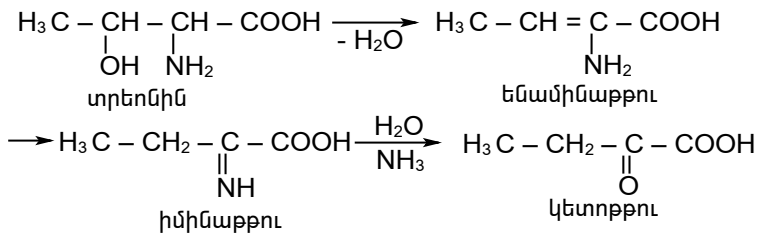
3. Ամինաթթուների դեզամինացման եղանակները զանազան են և պայմանավորված են կենսաբանական համակարգերում գործող ֆերմենտների բնույթով: Մանրէների մոտ կատարվում է  $\beta$ -ամինաթթուների ներմուլեկուլյար դեզամինացում: Կարևոր նշանակություն ունի ասպարազինաթթվի դեզամինացումը, որը կատարվում է այս մեխանիզմով՝ ասպարտազ ֆերմենտի ազդեցությամբ ֆունարաթթվի առաջացումով՝



բ) Կաթնասուների մոտ ամոնիակը հիմնականում առաջանում է ամինաթթուների օքսիդացնող դեզամինացման ճանապարհով: Հյուսվածքների ֆիզիոլոգիական pH-ի պայմաններում առավել ակտիվ է ընթանում գլուտամինաթթվի ֆերմենտային դեզամինացումը գլուտամատդեհիդրոգենազ ֆերմենտի մասնակցությամբ: Ռեակցիայի առաջին փուլում օքսիդացման հետևանքով առաջանում է իմինաթթու, որը ինքնաբերաբար ենթարկվում է հիդրոլիզի, անջատելով ամոնիակ և վերածվելով կետոթթվի՝

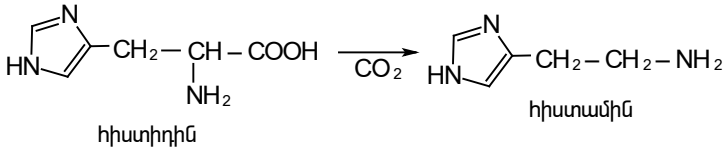
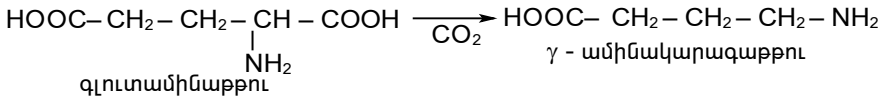


գ. հիդրօքսի խումբ պարունակող ամինաթթուները ենթարկվում են դեհիդրատացնող դեզամինացման (էլիմինացում - հիդրատացում), կետոթթուների առաջացումով.

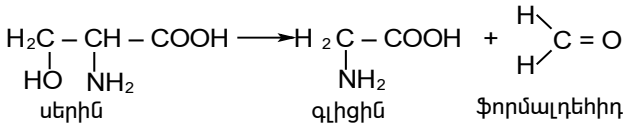


Նման եղանակով է կատարվում ցիստեինի դեսուլֆիդրինային դեզ-ամինացումը:

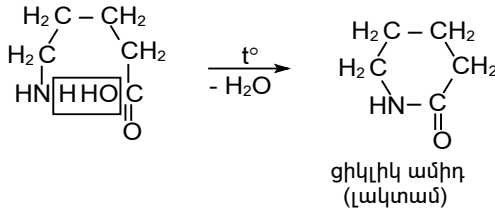
4. Ամինաթթուների դեկարբոքսիլացումը լաբորատոր պայմաններում, *in vitro*, կատարվում է բարձր ջերմաստիճանում  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ներկայությամբ ամինների առաջացումով: Կենդանի օրգանիզմներում դեկարբոքսիլացումը ընթանում է դեկարբոքսիլազ ֆերմենտների մասնակցությամբ և արդյունքում առաջանում են բիոգեն ամիններ՝



5. Ալդոլային ճեղքման եղանակով սերինից և տրեոնինից կարող է առաջանալ գլիցին, օրինակ՝

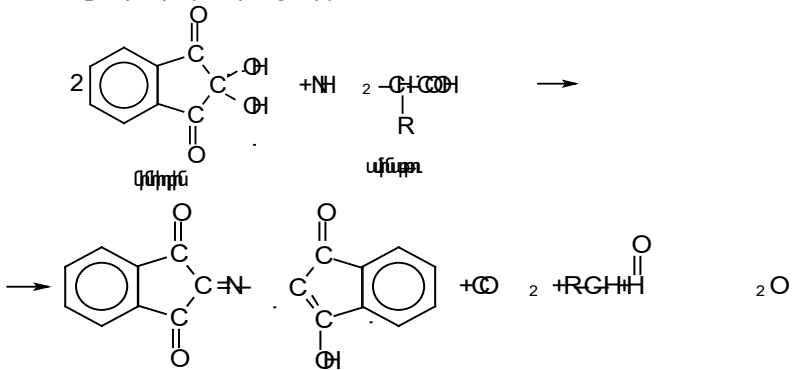


6. γ և δ-ամինաթթուների ներմուլեկուլային դեհիդրատացման արդյունքում առաջանում են ցիկլիկ ամիդներ, լակտամներ՝

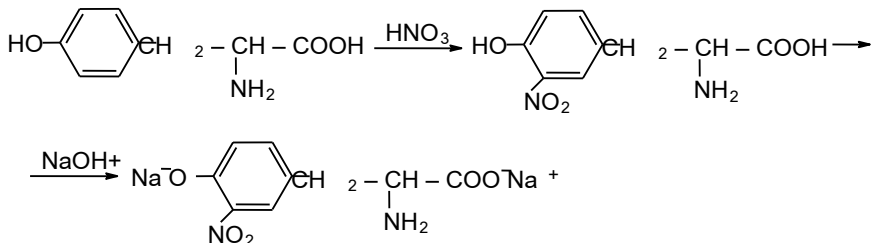


## 9.6. Ամինաթթուների հայտնաբերման որակական ռեակցիաներ

$\alpha$ -Ամինաթթուների հայտնաբերման ընդհանուր, (*Ունիվերսալ*) ռեակցիա է *ճինհիդրոնային* ռեակցիան, որի արդյունքում առաջանում է կապտամանուշակագույն միացություն՝

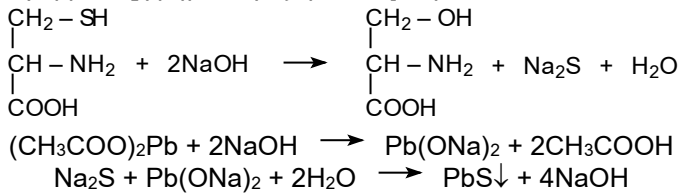


Ունիվերսալ ռեակցիաների խմբին է պատկանում նաև բիուրետային ռեակցիան, որը տալիս են մեկից ավելի պեպտիդային կապ ունեցող միացությունները: Հիմնային միջավայրում երկարժեք պղնձի (II) իոնները պեպտիդային կապի հետ փոխազդելով, առաջացնում են կապտամանուշակագույն կոմպլեքսներ: Ռեակցիան կոչվում է բիուրետային, քանի որ բիուրետը նույնպես տալիս է այս ռեակցիան (տես 7.3.6.): Գոյություն ունեն նաև ամինաթթուների հայտնաբերման մի շարք յուրահատուկ (*սպեցիֆիկ*), առանձին ամինաթթուների համար բնորոշ ռեակցիաներ: Օրինակ, *քսանտոպրոտեինային* ռեակցիան, որի օգնությամբ հայտնաբերվում են արոմատիկ ցիկլեր պարունակող ամինաթթուները՝ խիտ ազոտական թթվով թիրոզինի վրա ազդելիս առաջանում է դեղին գունավորում ունեցող նիտրոմիացություն՝



Հիմք ավելացնելիս դեղին գույնը փոխվում է նարնջագույնի՝ կապված ֆենոլային հիդրօքսիլ խմբի իոնացման հետ (ամինոնի մասնակցությունը գուգորդմանը ավելի մեծ է): Սպեցիֆիկ հայտնաբերման ռեակցիաների խմբին է պատկանում ծծումբ (SH-խումբ) պարունակող ամինաթթուների

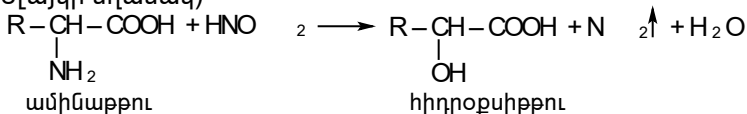
հայտնաբերման Ֆուլի ռեակցիան (ցիստեին), որի արդյունքում առաջացնում է կապարի սուլֆիդի սև գույնի նստվածք.



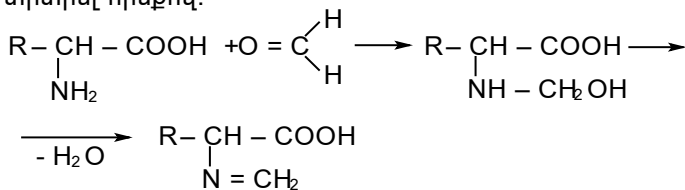
### 9.7. Ամինաթթուների քանակական որոշման եղանակներ

Հաճախ անհրաժեշտ է լինում հետազոտվող լուծույթներում որոշել ամինաթթուների քանակը: Գոյություն ունեն մի շարք եղանակներ, որոնցից ավելի կիրառելի էին Վան-Սլայկի և Սերենսենի եղանակները:

1. Առաջինի ելությունը կայանում է նրանում, որ ազոտային թվով ազդելիս ամինաթթուներից անջատվում է գազային ազոտ, որի ծավալը չափելով կարելի է որոշել ամինաթթուների կոնցենտրացիան լուծույթում (Վան-Սլայկի եղանակ)



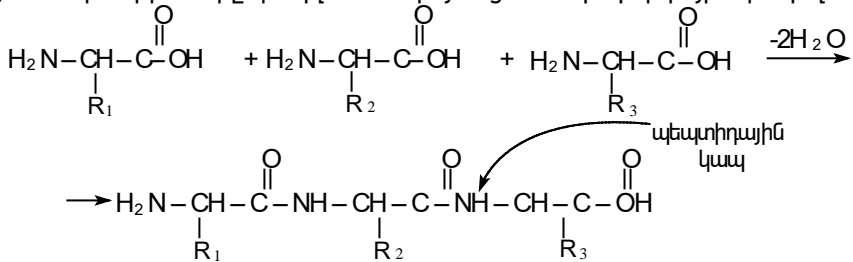
2. Սերենսենի կամ ֆորմոլ տիտրման եղանակ՝ ամինաթթուները ալդեհիդների հետ փոխազդելիս առաջացնում են տեղակալված իմիններ (ամինախումբը կապվում է), և հնարավոր է դառնում ազատ կարբօքսիլ խմբերը տիտրել հիմքով.



### 9.8. Պեպտիդներ, սպիտակուցներ

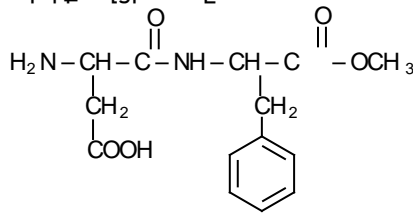
Պեպտիդները և սպիտակուցները բիոպոլիմերներ են, որոնց մոնոմերներ են հանդիսանում ամինաթթուները: Պայմանականորեն ընդունված է մինչև 50-100 ամինոթթվային մնացորդ ունեցող շղթան անվանել պեպտիդ, ավելի մեծ թվով ամինաթթուների դեպքում սպիտակուց: Պոլիպեպտիդները իրենց հերթին բաժանում են օլիգոպեպտիդների (մինչև 10 ամինոթթվային մնացորդ) և պոլիպեպտիդների: Պեպտիդները և սպիտա-

կուցները բնական կամ արհեստական ծագում ունեցող նյութեր են, որոնցում ամինաթթուները կապված են միմյանց հետ պեպտիդային կապով.



Սպիտակուցներում և պեպտիդներում ազատ ամինախումբ կրող ծայրը անվանվում է N-ծայրային և համարվում է շղթայի սկիզբը (ծախ ծայրը), ազատ կարբօքսիլ խումբ կրող ծայրը անվանվում է C-ծայրային և համարվում է շղթայի վերջը (աջ ծայրը): Պեպտիդների անվանումը սկսվում է N-ծայրից: Բոլոր ամինաթթվային մնացորդների, բացի C-ծայրային ամինաթթվից, անվան «-ին» վերջավորությունը փոխվում է «-իլ»-ով, օրինակ ալանին, ֆենիլալանին և հիստիդին ամինաթթուներից կազմված պեպտիդը կանվանվի ալանիլֆենիլալանիլհիստիդին:

Օրինակ երեք ամինաթթվային մնացորդից կարելի է կազմել 6 տարբեր պեպտիդ, իսկ ութ ամինաթթուներից կազմված հնարավոր պեպտիդների թիվը հասնում է 40000: Ամինաթթուների հաջորդականությունը պեպտիդներում և սպիտակուցներում ապահովում է այդ միացությունների յուրահատկությունները և ապացուցում սերտ կապը կառուցվածքի և ֆունկցիայի միջև: Օրինակ, ասպարտամի (ասպարտիլֆենիլալանինի մեթիլ էսթեր) յուրահատուկ կառուցվածքով է (կազմված է L-ամինաթթուներից) պայմանավորված նրա բացառիկ քաղցր համը.



ասպարտամ

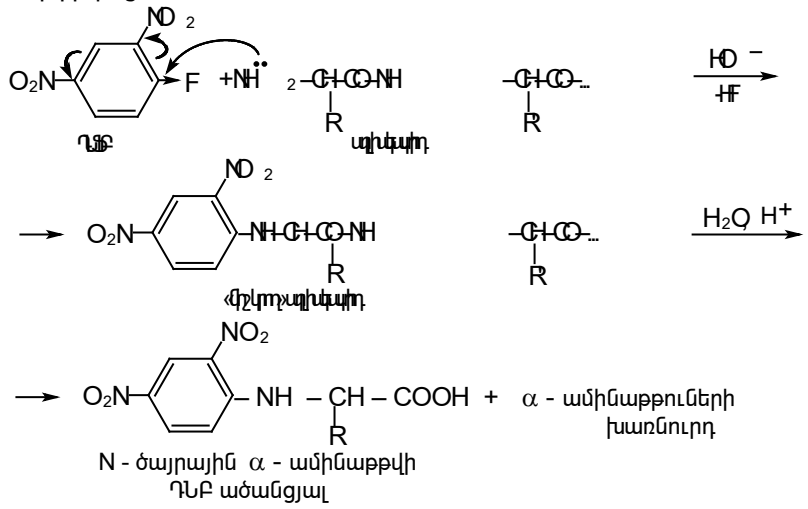
Այլ ստերեոքիմիական շարքի պատկանող ամինաթթուների ցանկացած համադրության դեպքում ստացվում են շատ ավելի անհամ միացություններ: Նույն ամինաթթուներից կազմված տարբեր հաջորդականություն ունեցող միացությունների հատկությունները զգալիորեն տարբերվում են: Բայց, սովորաբար, այդ բազմությունից միայն մեկ տարբերակն է դրսևորում բարձր կենսաբանական ակտիվություն: Սպիտակուցների և պեպտիդների առաջնային կառուցվածքը պայմանավորված է ամինա-



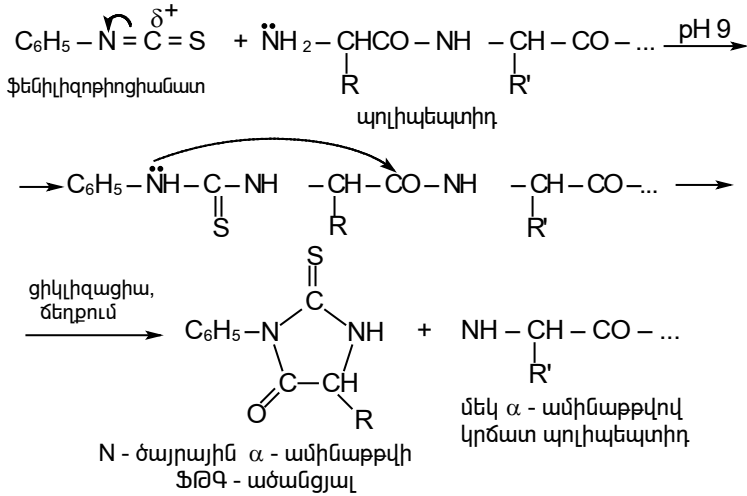
թթվային հաջորդականությամբ, որը կարելի է որոշել շղթայի որևէ ծայրից ամինաթթուները հաջորդաբար անջատելով:

### 9.9. Սպիտակուցների և պեպտիդների առաջնային կառուցվածքի որոշման եղանակները

Սպիտակուցների և պեպտիդների առաջնային կառուցվածքի որոշման առաջին եղանակներից մեկը Սենցերի կողմից մշակված պեպտիդային շղթայի N-ծայրային ամինաթթվի որոշման եղանակն է: Առաջին փուլում պոլիպեպտիդային շղթան (սպիտակուցը) փոխազդում է դինիտրոֆտորբենզոլի (ԴՆՖ) հետ, անջատվում է HF և դինիտրոբենզոլը (ԴՆԲ) միանում է շղթայի N - ծայրային ամինաթթվին: Երկրորդ փուլում անց է կացվում հիդրոլիզ, առաջանում է ամինաթթուների խառնուրդ, որում միայն N-ծայրային ամինաթթուն է հանդիսանում ԴՆԲ- ածանցյալ: Երրորդ փուլում կատարվում է նշակիր ամինաթթվի ԴՆԲ-ածանցյալի իդենտիֆիկացում:



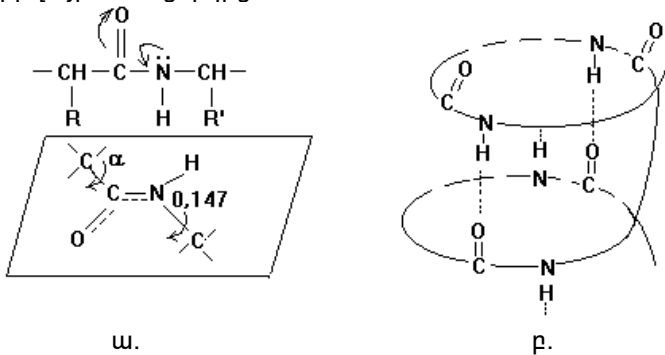
Երկրորդ եղանակը՝ Էդմանի եղանակն է, որն ավելի լայն կիրառում ունի, քանի որ ավելի շահավետ է և ռացիոնալ: Այս մեթոդում որպես «նիշ» օգտագործվում է ֆենիլիզոթիոցիանատը: Փուլերի հաջորդականությունը համարյա նույնն է՝ նիշի միացում (1), որի հետևանքով առաջանում է N-ծայրային ամինաթթվի ֆենիլթիոզիդանտոինային (ՖԹԳ) ածանցյալ, ամինաթթվի ածանցյալի անջատում (2) և իդենտիֆիկացում (3):



Առաջնային կառուցվածքի որոշման համար կիրառվում են նաև բազմաթիվ այլ եղանակներ, որոնց էությունը նույնն է:

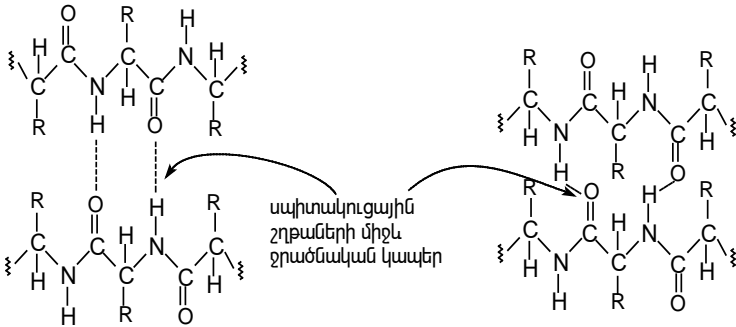
Պեպտիդային կապը իրենից ներկայացնում է եռկենտրոն զուգորդված համակարգ, որում C-N կապերի շուրջ պտույտ չի կատարվում ( նկ. 8 ա): Սպիտակուցների համար հայտնի են ավելի բարդ կառուցվածքներ՝ երկրորդային կառուցվածք՝  $\alpha$ -պարույր կամ  $\beta$ -կառուցվածք (ծալքավոր կառուցվածք), երրորդային կառուցվածք, չորրորդային կառուցվածք:

$\alpha$ -պարույրի յուրաքանչյուր պտույտ՝ «փոքր քայլ», պարունակում է միջին թվով 3,6  $\alpha$ -ամինաթթվային մնացորդ, որոնք ջրածնական կապերով կապված են վեր և վար գտնվող պեպտիդային շղթայի հատվածների հետ (նկ. 8 բ):  $\alpha$ -պարույրի մեծ քայլը կազմված է հինգ «փոքր քայլերից», կամ 18  $\alpha$ -ամինաթթվային մնացորդից:



Նկ. 8.  $\alpha$ -պարույր

$\beta$ -կառուցվածքը լինում է զուգահեռ և հակազուգահեռ: Այդ կառուցվածքը առաջանում է սպիտակուլը կազմող տարբեր (հարևան) շղթաների միջև ջրածնական կապերի շնորհիվ, և բնորոշ է ֆիբրիլյար սպիտակուլոցներին:

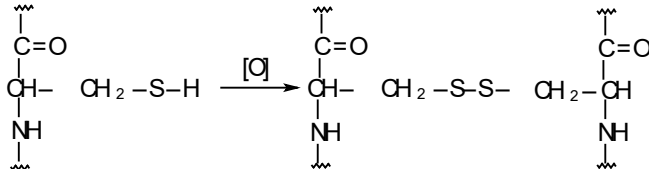


**Նկ. 9.** հակազուգահեռ զուգահեռ

Սպիտակուլոցների կենսաբանական ակտիվությունը պայմանավորված է նրանց երկրորդային և երրորդային կառուցվածքով:

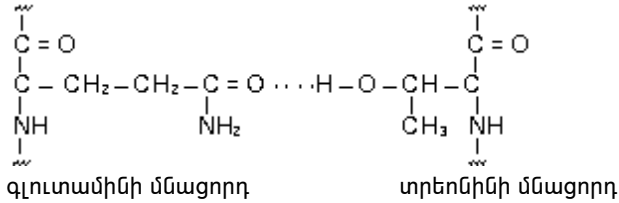
Երրորդային կառուցվածքը ավելի բարդ է՝ դա  $\alpha$ -շղթայի կամ  $\beta$ -ստրուկտուրայի տարածական դասավորվածությունն է: Հիմնականում տարբերում են կծիկաձև (գլոբուլյար) և թելաձև (ֆիբրիլյար) երրորդային կառուցվածք: Երրորդային կառուցվածքի ձևավորմանը մասնակցում են կովալենտ դիսուլֆիդային կապը (ցիստեին ամինաթթուների միջև՝ օքսիդացման հետևանքով) և չորս տիպի ոչ կովալենտ փոխազդեցություններ:

Դիսուլֆիդային կապեր («կամրջակներ») կարող են առաջանալ ինչպես նույն սպիտակուլի տարբեր հատվածներում գտնվող ցիստեինների միջև, այնպես էլ տարբեր պոլիպեպտիդային շղթաների միջև: Օրինակ, ինսուլինում, գլյուկոզի փոխանակությունը կարգավորող սպիտակուլոցային բնույթի հորմոնում, երեք դիսուլֆիդային կապերից երկուսը կապում են միմյանց հետ A (21 ամինաթթվային մնացորդ) և B (30 ամինաթթվային մնացորդ) շղթաները, իսկ երրորդը առաջանում է A շղթայի վեցերորդ և տասնմեկերորդ դիրքերում գտնվող ցիստեինների միջև:

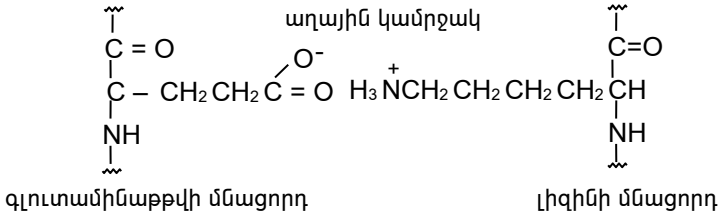


## 9.10. Սպիտակուցների երրորդային կառուցվածքի ձևավորմանը մասնակից ոչ կովալենտ կապերը

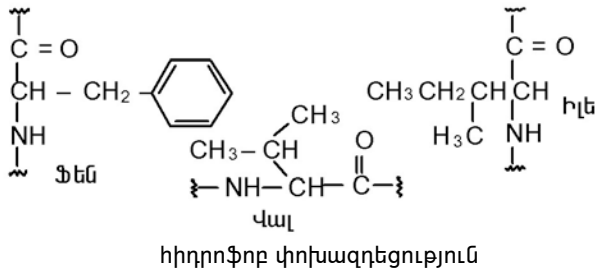
Երրորդային կառուցվածքի ձևավորման ժամանակ, երկրորդային կառուցվածքի նմանությամբ, առաջանում են ջրածնային կապեր առաջնային կառուցվածքի -NH և -C=O խմբերի միջև: Ջրածնային կապեր են առաջանում նաև այն ամինաթթուների միջև, որոնց ռադիկալներում կան բևեռացված, ոչ իոնացված ֆունկցիոնալ խմբեր՝



Ռադիկալներում կարբօքսիլ և ամինախումբ պարունակող ամինաթթուները ֆիզիոլոգիական պայմաններում իոնացված են, կրում են համապատասխան բացասական և դրական լիցք, որի հետևանքով, երբ նման ամինաթթուների զույգերը հայտնվում են բավականին մոտ դիրքերում (տարածական), նրանց միջև առաջանում է իոնական կապ (աղային կամրջակ).



Ամինաթթուների ոչ բևեռային (հիդրոֆոբ) ռադիկալները միավորվում են հիդրոֆոբ փոխազդեցությունների շնորհիվ (նման յուղի մոլեկուլների փոխազդեցությանը ջրի մակերեսին): Ջրի մոլեկուլների միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները այնքան ուժեղ են, որ հիդրոֆոբ խմբերը չեն կարող ներխուժել նրանց միջև և առաջացնում են «գրպանիկ».

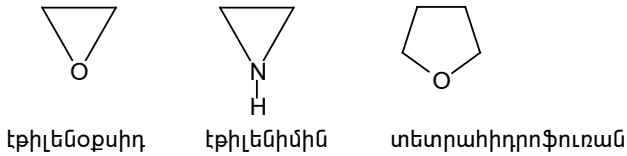


Սպիտակուցների չորրորդային կառուցվածքն առաջանում է, երբ երկու և ավելի սպիտակուցային շղթաներ միավորված են միմյանց հետ կովալենտ կամ ոչ կովալենտ փոխազդեցություններով և միայն այդ դեպքում կարող են կատարել իրենց ֆունկցիան: Սպիտակուցների կենսաբանական ակտիվությունը, այսպես կոչված նատիվ հատկությունները, պայմանավորված են երրորդային և չորրորդային կառուցվածքներով: Բոլոր գործոնները, որոնք խախտում են երրորդային և չորրորդային կառուցվածքը, բերում են բնափոխման: Բարձր ջերմաստիճանի, ֆիզիկական այլ գործոնների, դետերգենտների, օրգանական լուծիչների, pH-ի փոփոխության, անօրգանական աղերի ազդեցության դեպքում սպիտակուցները ենթարկվում են բնափոխման (դենատուրացիայի):

Քանի որ պեպտիդների և սպիտակուցների երկրորդային և երրորդային կառուցվածքները պայմանավորված են նրանց առաջնային կառուցվածքով, հետևաբար կենսաբանական ակտիվությունը և ֆունկցիաները ի վերջո պայմանավորված են առաջնային կառուցվածքով, այսինքն ամինաթթվային հաջորդականությամբ, որը գրանցված է ԴՆԹ-ի համապատասխան հատվածում (գենետիկ ինֆորմացիա):

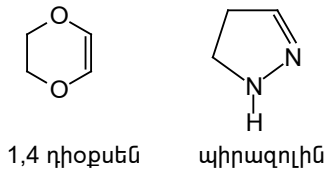
## 10. ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Կենսաբանական համակարգերում նյութափոխանակությանը մասնակից միացությունների զգալի մասը ունեն ցիկլիկ կառուցվածք, կամ կառուցվածքային հատված: Ցիկլերը տարբերվում են չափսերով, հետերոատոմների տեսակով և քանակով և այլն: Հետերոցիկլիկ միացությունների դասակարգումը կատարվում է ըստ ցիկլում ատոմների և հետերոատոմների թվի, հետերոատոմների տեսակի (ազոտ, թթվածին, ծծումբ պարունակող), հետերոցիկլերի թվի (կոնդենսացված): Բոլոր նշված դեպքերում նաև, ըստ հազեցվածության՝ հազեցած, չհազեցած, արոմատիկ: Օրինակ՝



Կենսաբանական համակարգերում առավել տարածված են 5 և 6 անդամանի ազոտ, թթվածին, ծծումբ (O,S,N) պարունակող հետերոցիկլերը: Նշված տարրերի վալենտային անկյունները համարյա չեն տարբերվում նույն հիբրիդացման վիճակում գտնվող ( $sp^2$  կամ  $sp^3$ ) ատոմների վալենտային անկյուններից, տարրերի չափսերն էլ մոտ են: Դա է պատճառը, որ «-CH<sub>2</sub>» կամ «-CH=» խմբի փոխարինումը օրգանոզեն տարրերի չի անդրադառնում ցիկլի լարվածության վրա: Հազեցած միացությունների ռեակցիաները ընթանում են ցիկլի բացումով:

Մեծ չափերի հազեցած հետերոցիկլիկ միացությունները իրենց հատկություններով նման են համապատասխան հետերոատոմ պարունակող ացիկլիկ միացություններին:

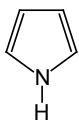


Չհազեցած հետերոցիկլերը (1,4-դիօքսեն, պիրազոլին և այլն) անկայուն են, հազվադեպ են հանդիպում կենսաբանական համակարգերում, բայց լայն կիրառում են գտել դեղագործական քիմիայում:

Կենդանի օրգանիզմում գործող բնական ծագում ունեցող մեծ թվով ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միացությունների կազմում ընդգրկված են արոմատիկ հետերոցիկլեր: Բացի այդ, բնական և սինթետիկ դեղանյութերի մեծ մասը նույնպես պարունակում են հետերոցիկլեր:

## 10.1. Մեկ հետերոատոմ պարունակող հինգանդամանի ցիկլեր

Այս խմբին են պատկանում 5-անդամանի արոմատիկ հետերոցիկլիկ միացություններ՝ պիրոլը, թիոֆենը, ֆուրանը, որոնք գենետիկորեն



պիրոլ



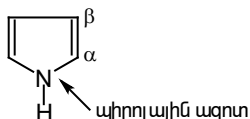
թիոֆեն



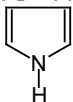
ֆուրան

կապված են միմյանց հետ և որոշակի պայմաններում փոխարկվում են մեկը մյուսի: Յուրևի կողմից մշակված եղանակի դեպքում փոխարկումները կատարվում են 400°C կատալիզատորի ( $Al_2O_3$ , ալյումինիում օքսիդի) առկայությամբ: Այս միացությունները պատկանում են, այսպես կոչված,  $\pi$ -ավելցուկային միացությունների շարքին, քանի որ էլեկտրոնային խտությունը ցիկլում բարձր է: Դրանով է պայմանավորված, բենզոլի համեմատ ավելի մեծ նախասիրությունը էլեկտրաֆիլ տեղակալման ռեակցիաների նկատմամբ և օքսիդանալու ավելի մեծ հնարավորությունը:

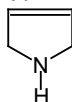
**Պիրոլը** հինգանդամանի ազոտ պարունակող հետերոցիկլ է: Անգույն, ջրում անլուծելի, օդում արագ մգանում է խեժերի առաջացման հետևանքով: Պիրոլում և այլ հետերոցիկլերում ատոմները համարակալում են, սկսած հետերոատոմից: Ածխածնի ատոմները ընդունված է մշել նաև  $\alpha$ ,  $\beta$  - տառերով:



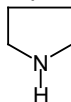
Պիրոլի արոմատիկությունը պայմանավորված է հարթ 6-էլեկտրոնային  $\pi$ -համակարգով, որոնցից չորսը պատկանում են 4  $sp^2$  հիբրիդացման վիճակում գտնվող ածխածիններին, իսկ երկուսը՝ ազոտի  $p_z$  օրբիտալի չբաշխված էլեկտրոնային զույգն է: Նման էլեկտրոնային վիճակում գտնվող ազոտը կոչվում է պիրոլային: Այսպիսով, պիրոլի ազոտի էլեկտրոնները չեն կարող նախընտրություն ցուցաբերել պրոտոն միացնելու գործում, այսինքն պիրոլը չի ցուցաբերում հիմնային հատկություններ: Ավելին, փոխազդելով ալկալիական մետաղների հետ առաջացնում է աղեր՝ ցուցաբերելով թթվային հատկություններ: Պիրոլի աստիճանական վերականգնումը կատարվում է ուժեղ վերականգնիչների ազդեցության պայմաններում:



պիրոլ



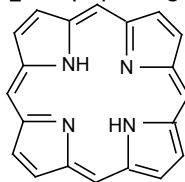
3-պիրոլին



պիրոլիդին

Պիրոլի ոչ լրիվ հիդրման պրոդուկտները զգալիորեն տարբերվում են հատկություններով համապատասխան ացիկլիկ միացություններից և, սովորաբար անկայուն են: Պիրոլիդինը ցիկլիկ երկրորդային ամին է՝ օժտված ուժեղ հիմնային հատկություններով: Պիրոլիդինը մտնում է մի շարք կարևորագույն բնական միացությունների, դեղամիջոցների, որոշ ալկալոիդների (նիկոտին, կոկաին, աստրոպին), պրոլին և օքսիպրոլին  $\alpha$ -ամինաթթուների և այլ միացությունների կազմի մեջ: Պիրոլի ածանցյալներից առավել կարևոր նշանակություն ունեն, այսպես կոչված, տետրապիրոլային միացությունները, որոնց հիմքը կազմում է պորֆինի մակրոցիկլիկ օղակը:

**Պորֆինը** կայուն արոմատիկ համակարգ է: Պորֆինի հարթ մակրոցիկլիկ զուգորդված համակարգի մեջ ընդգրկված է 26 էլեկտրոն: Զուգորդման էներգիայի մեծությունը (840 կՋ) վկայում է պորֆինի բարձր կայունության մասին: Պորֆինը հեմի կառուցվածքային հիմքն է,



պորֆին

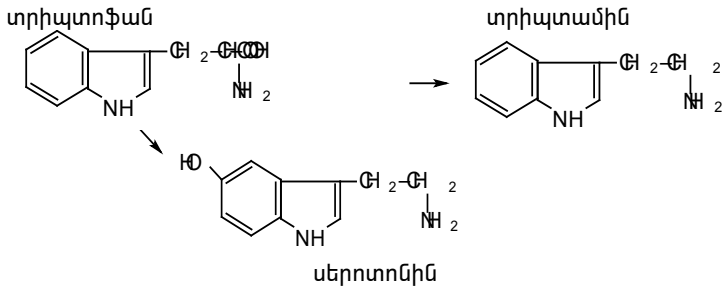
որը մի շարք սպիտակուցների գործունեության համար անհրաժեշտ ոչ սպիտակուցային (պրոստետիկ) հատվածն է: Հեմ պարունակող սպիտակուցներ են թթվածին փոխադրող հեմոգլոբինները, էլեկտրոն փոխադրող ցիտոխրոմները, մի շարք ֆերմենտներ: Տետրապիրոլների առավել կարևոր հատկությունը մետաղների հետ կոմպլեքսների առաջացումն է: Բոլոր մետաղի իոն պարունակող զուգորդված տետրապիրոլները ուժեղ զունավորված են՝ պորֆիրինները - կարմիր կամ մանուշակագույն, քլորինները - շականակագույն կամ կանաչ, կորինները - վարդագույն:

Քանի որ տետրապիրոլներն ունեն ընդարձակ  $\pi$  - համակարգ, նրանք զգայուն են էլեկտրաֆիլների ազդեցության նկատմամբ:

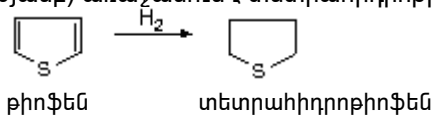
Նյութափոխանակության արդյունքում հեմի կատաբոլիզմի հետևանքով առաջանում են լեդապիզմենտներ, բիլիրուբինի ազատ և կապված ձևերը:

**Ինդոլ կամ բենզապիրոլը**, պիրոլի ածանցյալներից է, կոնդենսացված հետերոցիկլիկ արոմատիկ միացություն է, հատկություններով հիշեցնում է պիրոլին: Առավել ռեակցիոնունակ է պիրոլի  $\beta$ -դիրքը (էլեկտրաֆիլ տեղակալում): Ինդոլի կարևոր ածանցյալներն են ամինաթթու՝ տրիպտոֆանը, նեյրամեդիատոր՝ սերոտոնինը:

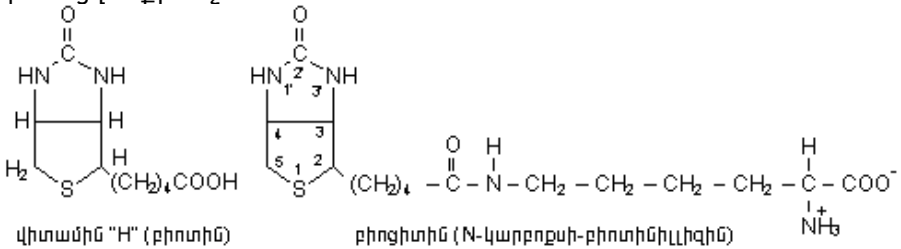




Հինգանդամանի մեկ թթվածնի ատոմ պարունակող արոմատիկ ցիկլը՝ **ֆուրանը**, հանդիպում է ֆուրացիլին, ֆուրազոլիդոն էֆեկտիվ հակաբորբոքային դեղանյութերի կազմում: Հինգանդամանի մեկ ծծմբի ատոմ պարունակող արոմատիկ հետերոցիկլիկ միացությունը՝ **թիոֆենը**, իր հատկություններով մոտ է բենզոլին և առաջին անգամ անջատվել է քարածխային խեժից: Թիոֆենի վերականգնման արդյունքում (պալադիումի ներկայությամբ) առաջանում է տետրահիդրոթիոֆեն:

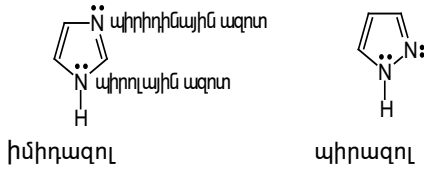


Թիոֆենի ածանցյալները մտնում են իխթիոլ քսուկի կազմի մեջ, ունեն հակաբորբոքային, անտիսեպտիկ և տեղային անզգայացնող ազդեցություն: Տետրահիդրոթիոֆենի օղակը մտնում է վիտամին H-ի (բիոտինի) կառուցվածքի մեջ:

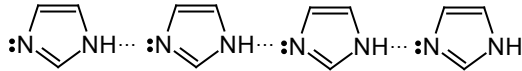


## 10.2. Երկու և ավելի հետերոատոմ պարունակող հինգանդամանի հետերոցիկլեր

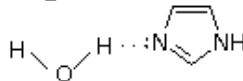
Այս ցիկլերը ավելի կայուն են, ավելի ցածր ակտիվություն են ցուցաբերում էլեկտրաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում: Հակված են տաուտոմեր (հավասարակշռային դինամիկ իզոմերիա) փոխակերպումների և միջմոլեկուլային ջրածնական կապերի առաջացմանը: Ազոտի երկու ատոմ պարունակող և կենսաբանական կարևոր դեր ունեցող ներկայացուցիչներից են իմիդազոլը և պիրազոլը:



**Իմիդազոլի** կազմի մեջ մտնող ազոտները տարբեր են իրենց հատկություններով: Արոմատիկ համակարգին իր չբաշխված էլեկտրոնային զույգը տրամադրող ազոտը կոչվում է պիրոլային ազոտ և ցուցաբերում է թույլ թթվային հատկություն, իսկ համակարգին մեկ էլեկտրոն տրամադրող ազոտը անվանվում է պիրիդինային ազոտ և դրսևորում է թույլ հիմնային հատկություն: Հանդիսանալով միաժամանակ պրոտոնների և դոնոր և ակցեպտոր, իմիդազոլի մոլեկուլները փոխազդում են միմյանց հետ.

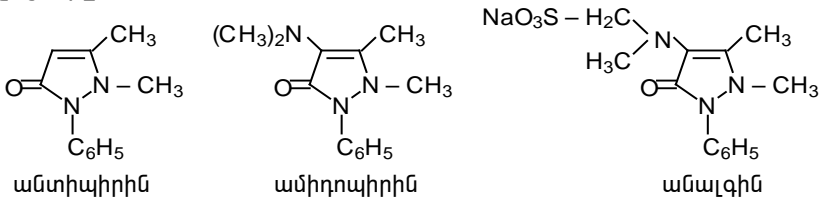


Առավել կարևոր է իմիդազոլի ունիկալ հատկությունը, փոխազդելով ջրի մոլեկուլների հետ, առաջացնել ջրածնական կապեր, բարձրացնելով նրա մուկլեաֆիլ ակտիվությունը.

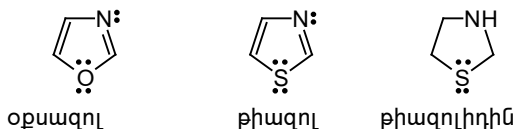


Այս և այլ մեխանիզմները կարևոր են ակտիվ կենտրոնում հիստիդին պարունակող հիդրոլիտիկ ֆերմենտների գործունեության համար:

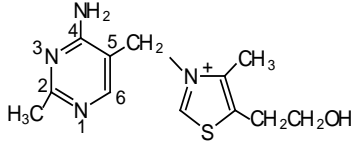
**Պիրազոլ-** իմիդազոլի իզոմերն է: Բնության մեջ ածանցյալները չեն հայտնաբերվել: Առավել կարևոր է նրա ածանցյալ՝ պիրազոլոն- 5, որի հիման վրա ստեղծվել են անտիպիրին, ամիդոպիրին, անալգին դեղամիջոցները՝



Երկու տարբեր հետերոատոմով հինգանդամանի հետերոցիկլների խմբին են պատկանում օքսազոլը, թիազոլը, թիազոլիդինը և այլն:

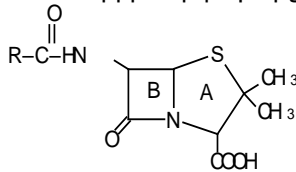


**Թիազոլը** վիտամին B<sub>1</sub> - ի կառուցվածքային միավորն է:



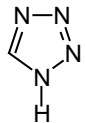
վիտամին B<sub>1</sub>

**Թիազոլիդինը** մտնում է անտիբիոտիկ պենիցիլինի կազմի մեջ.

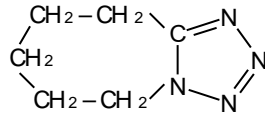


պենիցիլինների ընդհանուր կառուցվածքը

**Տետրազոլը** ազոտի չորս ատոմ պարունակող միացություն է, մտնում է դեղանյութերի կառուցվածքի մեջ, օրինակ, սրտի հիվանդությունների ժամանակ կիրառվող 1,5- պենտամեթիլեն-տետրազոլի- կորազոլի կազմի մեջ:



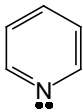
տետրազոլ



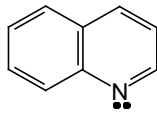
կորազոլ

### 10.3. Մեկ հետերոատոմ պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլեր

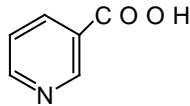
Վեց անդամանի ազոտի մեկ ատոմ պարունակող ցիկլը կոչվում է պիրիդին:



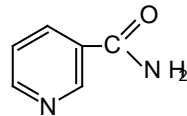
պիրիդին



խինոլին



β-պիրիդին-կարբոնաթթու

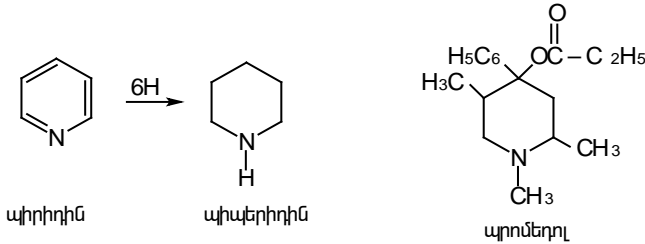


նիկոտինաթթու, (վիտ. PP)

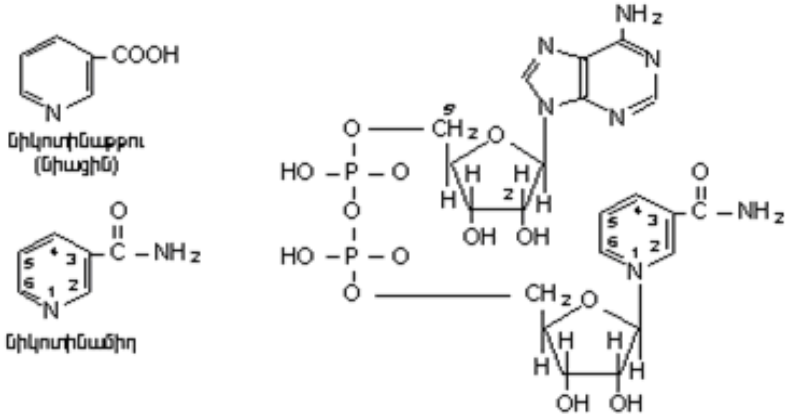
**Պիրիդինը** յուրահատուկ տիպի հոտով, թունավոր, անգույն հեղուկ է, եռման ջերմաստիճանը 115°C: Գոլորշիների ներշնչումը բերում է նյարդային համակարգի ծանր ախտահարումների:

Պիրիդինը արոմատիկ հետերոցիկլիկ միացություն է, ցուցաբերում է թույլ հիմնային հատկություններ: Պիրիդինի ազոտի չբաշխված էլեկտրոնային զույգը չի մասնակցում  $\pi$ -էլեկտրոնային համակարգի առաջացմանը:

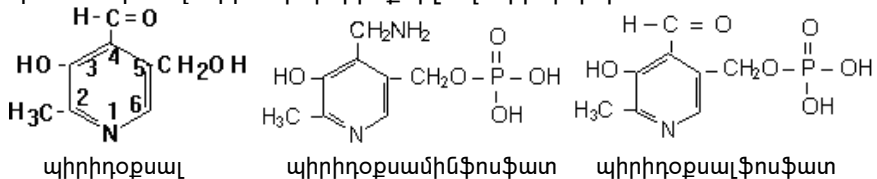
Պիրիդինը բենզոլի համեմատ ավելի հեշտ է վերականգնվում, առաջացնելով հեքսահիդրոպիրիդին (պիպերիդին), որի ածանցյալներից է հզոր ցավազրկիչներից (անեսթետիկներից) մեկը, պրոմեդոլը:



Պիրիդինի ածանցյալներից է պիրիդին- $\beta$ -կարբոնաթթուն, որը իր ամիդի (միկոտինամիդի) հետ միասին հանդիսանում է վիտամին PP-ն: Վիտամին PP-ի անբավարարության դեպքում զարգանում է պելագրա հիվանդություն: Սիկոտինամիդը մտնում է օքսիդավերականգնման ռեակցիաները կատալիզող ֆերմենտների կոֆերմենտների, ՆԱԴ-ի և ՆԱԴՖ-ի կազմի մեջ:

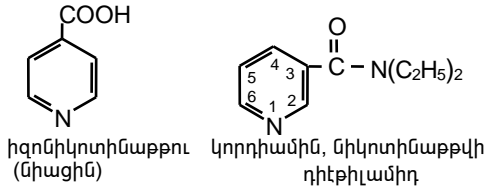


Պիրիդինի ցիկլը հանդիսանում է նաև վիտամին B<sub>6</sub>-ի՝ պիրիդօքսալի և պիրիդօքսամինի, կառուցվածքային հիմքը: Նրա ֆոսֆորական ածանցյալը՝ պիրիդօքսալֆոսֆատը, հանդես է գալիս որպես տրանսամինազների և դեկարբօքսիլազների կոֆերմենտ:



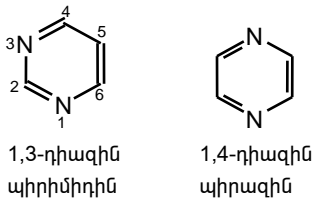
(վիտամին B<sub>6</sub>)

Պիրիդինի ցիկլը մտնում է նաև մի շարք դեղանյութերի կազմի մեջ: Նրա ածանցյալները ցուցաբերում են հզոր ֆիզիոլոգիական ակտիվություն, օրինակ՝ կորդիամինը, որը լայն կիրառում ունի սրտաբանության մեջ: Պիրիդինի 4-կարբօքսիածանցյալը՝ իզոնիկոտինաթթուն, նախանյութ է ծառայում հակատուբերկուլյոզային դեղանյութերի՝ տուբազիդի և ֆտիվազիդի սինթեզում:

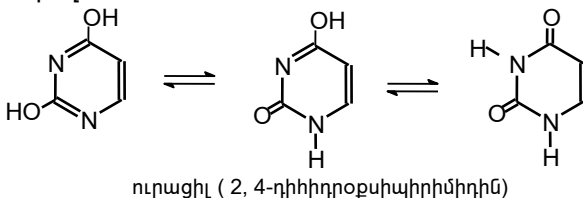


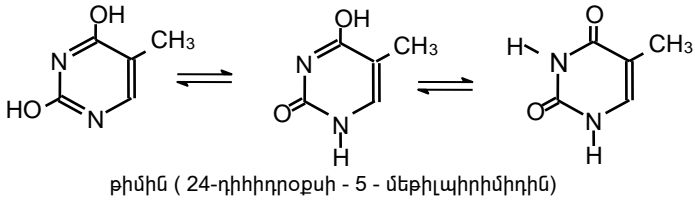
### 10.4. Երկու հետերոատոմ պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլեր

Այս խմբին են պատկանում պիրիմիդինը (1,3-դիազին) և պիրազինը (1,4-դիազին):

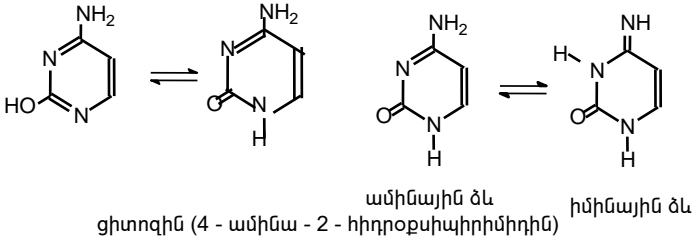


**Պիրիմիդինի** կազմի մեջ մտնում են երկու պիրիդինային բնույթի ազոտի ատոմներ, որոնց շնորհիվ պիրիդինի համեմատ նա ավելի ցածր ակտիվություն է ցուցաբերում: Բնության մեջ կենդանի օրգանիզմներում առավել տարածված են պիրիմիդինի հիդրօքսի- և ամինա- ածանցյալները՝ **ուրացիլը, թիմինը, ցիտոզինը**: Նրանք հանդես են գալիս լակտիմ - լակտամ տաուտոմեր ձևերով:





Ցիտոզինի համար բնորոշ է նաև ամին-իմինային տաուտոմերիա.

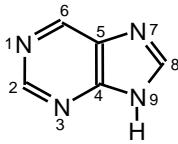


Այս երեք միացությունները կրում են «պիրիմիդինային ազոտային հիմքեր» անվանումը և մտնում են նուկլեոզիդների, նուկլեոտիդների, նուկլեինաթթուների կազմի մեջ: Պիրիմիդինային ազոտային հիմքերը ջրում լուծվող, հալման բարձր ջերմաստիճան ունեցող նյութեր են: Նրանց համար բնորոշ է ամուր միջնուկլեոլյար ջրածնական կապերի առաջացումը: Նման փոխազդեցությունները կարևոր դեր ունեն նուկլեինաթթուների կառուցվածքի ձևավորման համար:

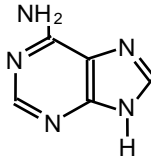
Պիրիմիդինի ածանցյալը վիտամին B<sub>1</sub> -ի, թիամինի կառուցվածքային հատվածն է: Պիրիմիդինի ցիկլը մտնում է նաև մեծ թվով դեղանյութերի, օրինակ՝ բարբիտուրաթթվի և նրա ածանցյալների կազմի մեջ (տես 7.7.):

### 10.5. Կոնդենսացված հետերոցիկլեր

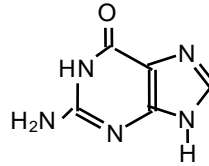
Կենսաբանական համակարգերում առավել կարևոր նշանակություն ունեն բիցիկլիկ հետերոցիկլեր պուրինի և պտերիդինի ածանցյալները: Պուրինը արոմատիկ համակարգ է, կայուն օքսիդիչների նկատմամբ, ամֆոտեր: Կենսաբանական համակարգերի համար առավել մեծ նշանակություն ունեն պուրինի ամինա- և հիդրօքսի-ածանցյալները:



պուրին

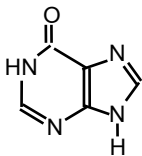


ադենին

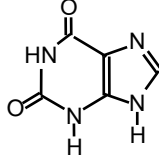


գուանին

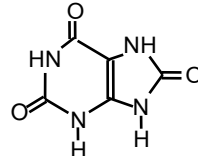
Մետաբոլիզմի արդյունքում պուրինային հիմքեր պարունակող միացությունները վերածվում են հիպոքսանտինի, քսանտինի և միզաթթվի՝



հիպոքսանտին  
6-օքսոպուրին

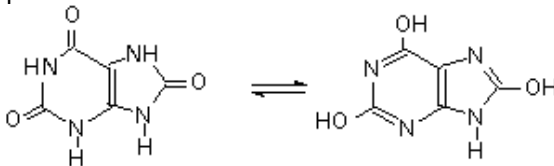


քսանտին  
2,6,դիօքսոպուրին



միզաթթու  
2,6,8- տրիօքսոպուրին

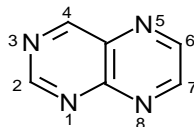
Հիդրօքսիպուրինների մոտ նույնպես հնարավոր է լակտիմ-լակտամային տաուտոմերիա:



միզաթթու (լակտամ-լակտիմ տաուտոմեր ձևերը)

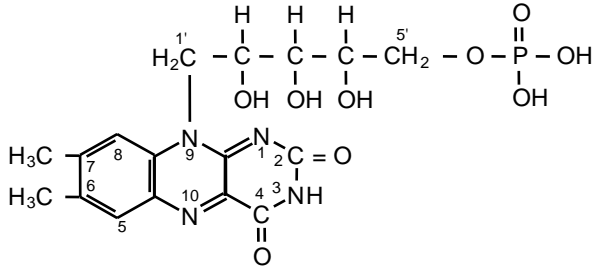
Միզաթթվային աղերը կոչվում են **ուրատներ**։ Պուրինային աղերը վատ լուծելի են և որոշ հիվանդությունների դեպքում կուտակվում են մաշկում, հողերում (հողատապ (պողպարա)), երիկամներում, միզուղիներում, միզապարկում:

**Պտերիդինը**, նույնպես արոմատիկ համակարգ է, կայուն օքսիդիչների հանդեպ, ցուցաբերում է հիմնային հատկություններ, մտնում է ֆոլաթթվի և

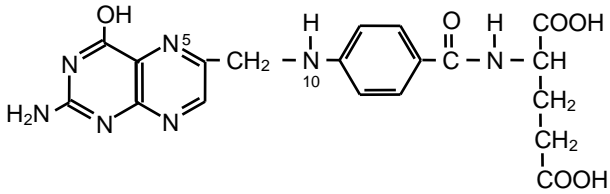


պտերիդին

վիտամին B<sub>2</sub>-ի (րիբոֆլավին) կազմի մեջ, որպես կառուցվածքային հատված: Նշված վիտամինների ածանցյալները հանդիսանում են կոֆերմենտներ և դրանով է պայմանավորված նրանց կարևոր կենսաբանական դերը:

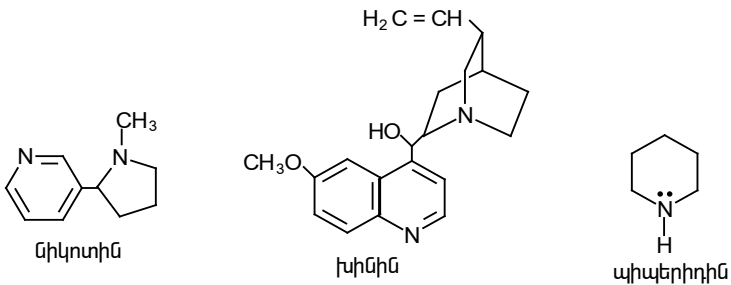


Ֆլավին մոնոնուկլեոտիդ (FMN), ռիբոֆլավին ֆոսֆատ



պտերոիլգլուտամինաթթու, ֆոլաթթու (վիտամին B 9)

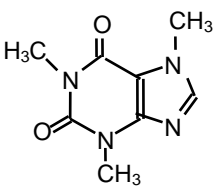
**Ալկալոիդներ:** Բուսական ծագումն ունեցող և հզոր ֆիզիոլոգիական ազդեցություն ունեցող ազոտ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունները կոչվում են *ալկալոիդներ*, քանի որ ջրային լուծույթներն ունեն հիմնային ռեակցիա: Ներկայումս ուսումնասիրված է հազարավոր ալկալոիդների կառուցվածք: Նրանց մեծամասնությունը դառնահամ է, մեծ քանակները թունավոր են (տոքսիկ) մարդու և կենդանիների համար: Նրանցից երկուսը, որոնք հզոր բիոստիմուլյատորներ են՝ կոֆեինը և ցիկոտինը, ծանոթ են գրեթե բոլորին՝



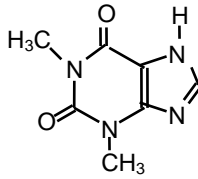
Խինինը, որն օգտագործվում է որպես դառնության ստանդարտ, երկար տարիներ շարունակ մալարիայի բուժման միակ էֆեկտիվ դեղամիջոցն էր: Նրա նույնիսկ  $10^{-6}M$  կոնցենտրացիայի դեպքում լուծույթները դառնահամ են:



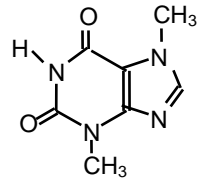
Կոֆեինը պուրինային ալկալոիդ է: Պուրինային ալկալոիդները նույնպես լայն տարածում և կիրառություն ունեն, օրինակ քսանտինի մեթիլ ածանցյալները՝ կոֆեինը, թեոֆիլինը, թեոբրոմինը:



1,3,7-եռմեթիլքսանտին կոֆեին

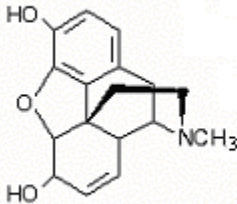


1,3-երկմեթիլքսանտին թեոֆիլին

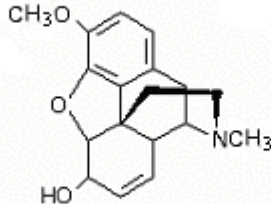


3,7-երկմեթիլքսանտին թեոբրոմին

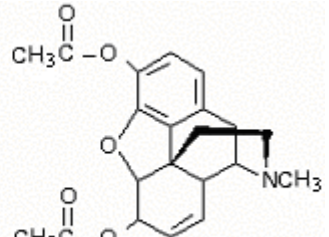
Մի շարք ալկալոիդներ հայտնի են ոչ միայն իրենց տրոսիկ ազդեցությամբ, այլ նաև հզոր ցավազրկիչ (անալգետիկ) հատկություններով: Ափիոնը (մորֆինը (*Papaver somniferum*)) օգտագործվում է այդ նպատակներով դեռևս 17-դարից: Մորֆինը առաջին մաքուր միացությունն է, որն անջատվել է ափիոնային կակաչից: Չեսագայում նրանից անջատվել է նաև կոդեինը:



մորֆին

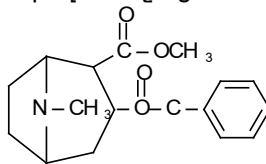


կոդեին



հերոին

Չերոինը, որը մոտ է իր ազդեցությամբ մորֆինին, ստացվում է սինթետիկ ճանապարհով և օրգանիզմում, կորցնելով  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$  խմբերը, վերածվում է մորֆինի: Հզոր տեղային անզգայացման հատկություն է ցուցաբերում կոկաինը, որը նույնպես բնական ծագում ունեցող ալկալոիդ է, ներծծվելով լորձաթաղանթներով առաջացնում է էյֆորիա:



կոկաին

## 11. ԱԾԽԱԶՐԵՐ

Ածխաջրերը լայն տարածում ունեն բնության մեջ և կատարում են բազմազան ֆունկցիաներ՝ էներգետիկ, կառուցվածքային. կենսաքիմիական պրոցեսներում հանդես են գալիս որպես սուբստրատներ և կարգավորիչներ: Այժմ պարզաբանված է նրանց կարևոր դերը բջջային ճանաչման և իմունիտետի դրսևորման մեջ: Ածխաջրերը ուղեկցում են մեզ ամենուր և հանդիսանում են երկրագնդի վրա ամենատարածված միացությունները, հիմնականում շնորհիվ ցելյուլոզի:

Ածխաջրերն առաջանում են ածխաթթու գազից և ջրից իբրև ֆոտոսինթեզի առաջնային պրոդուկտներ և հանդես են գալիս որպես "կամուրջ" անօրգանական և օրգանական նյութերի միջև: Այս դասին պատկանող միացություններին դժվար է տալ միանշանակ սահմանում, քանի որ դրանք ընդգրկում են տարբեր տիպի միացություններ - սկսած ցածրամոլեկուլային մի քանի ատոմից բաղկացած մոլեկուլներից մինչև մի քանի միլիոն մոլեկուլային զանգված ունեցող բիոպոլիմերներ: Հարմարության համար ածխաջրերը բաժանում են երեք խմբի՝ մոնոսախարիդներ, օլիգոսախարիդներ և պոլիսախարիդներ՝ ըստ հիդրոլիզի արդյունքում առաջացած նյութերի:

Հայտնի են նաև խառը բիոպոլիմերներ՝ **ածխաջրատ-սպիտակուց**, որոնք ըստ կառուցվածքային յուրահատկությունների, բաժանվում են **պրոտեոգլիկանների, գլիկոպրոտեինների և ածխաջրատ-լիպիդների՝ գլիկոլիպիդների:**

### 11. 1.Մոնոսախարիդներ

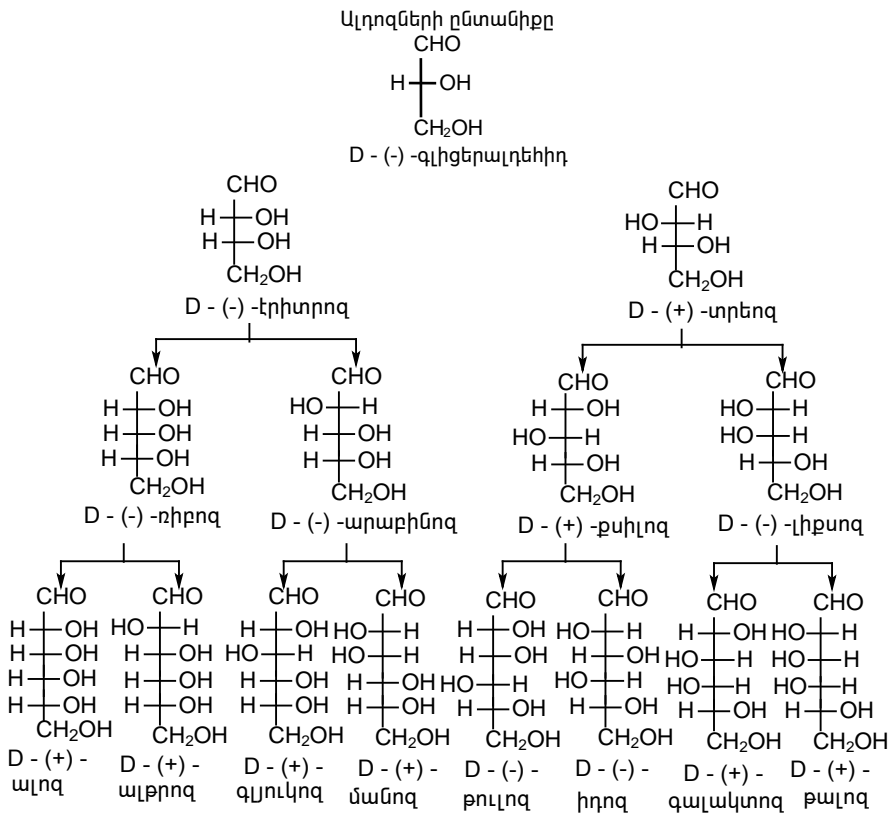
Մոնոսախարիդները ըստ կառուցվածքի պոլիհիդրօքսիկարբոնիլային միացություններ են (պոլիհիդրօքսիալդեհիդներ և պոլիհիդրօքսիկետոններ): Նրանք պինդ, ջրում լավ լուծելի, հիմնականում քաղցրահամ, միացություններ են: Ջրային լուծույթներն ունեն չեզոք ռեակցիա:

#### 11.1.1. Մոնոսախարիդների դասակարգումը

Մոնոսախարիդների դասակարգումը հիմնված է կառուցվածքային յուրահատկությունների վրա: Ըստ կարբոնիլային խմբի բնույթի տարբերում են ալդոզներ ( $-CHO$ ) և կետոզներ ( $-C=O$ ), իսկ շղթայում ածխածնի ատոմների թվի՝ տրիոզներ, տետրոզներ, պենտոզներ, հեքսոզներ և հեպտոզներ:

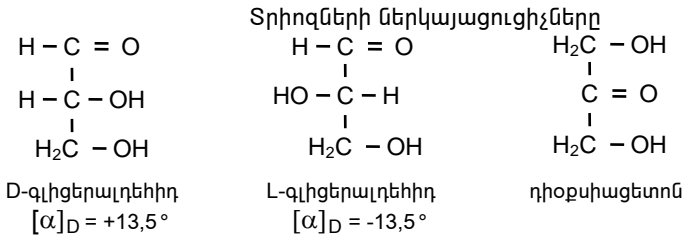
Կենսաբանական համակարգերում կարևոր նշանակություն ունեն պենտոզները և հեքսոզները, որոնք, հաշվի առնելով վերը նշված հատկանիշները, բաժանվում են ալդոպենտոզների, ալդոհեքսոզների, կետոպենտոզների, կետոհեքսոզների: Քանի որ յուրաքանչյուր մոնոսախարիդի կազմում կա մի քանի ասիմետրիկ ածխածնի ատոմ, հետևաբար մոնոսախարիդները առաջացնում են տարբեր ստերեոիզոմերներ (օրինակ, գլյուկոզ,

մանող, գալակտոզ՝ բոլորը ալդոհեքսոզ են, մտնում են ալդոզների ընտանիքի մեջ (նկ.10) և տարբերվում են իրենց ֆիզիկական հատկություններով:

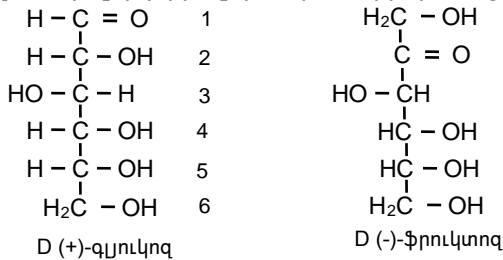


**Նկ. 10**

Մոնոսախարիդների ստերեոիզոմերների թիվը որոշվում է  $2^n$  բանաձևով, որտեղ n-ասիմետրիկ ածխածինների թիվն է: Ալդոպենտոզների ստերեոիզոմերների թիվը հավասար է 8 ( $2^3$ ), և նրանք կազմում են չորս զույգ էմանտիոմերներ: Ալդոհեքսոզների ստերեոիզոմերների թիվը 16 ( $2^4$ ) է, նրանք կազմում են 8 զույգ էմանտիոմերներ: Մոնոսախարիդները պատկանում են երկու ստերեոքիմիական շարքի՝ D և L: Ածխաջրերի պարզագույն ներկայացուցիչներն են ալդո- և կետոտրիոզները:



D և L շարքերի պատկանելիությունը որոշվում է ամենամեծ համարը կրող ասիմետրիկ ածխածնի կոնֆիգուրացիայով, այն համեմատելով D կամ L- գլիցերալդեհիդի կոնֆիգուրացիայի հետ: Տվյալ մոնոշաքարի անվանումը որոշվում է բոլոր խիրալ կենտրոնների կառուցվածքով:



Մոնոսախարիդները օպտիկապես ակտիվ միացություններ են. նրանց լուծույթները պտտում են բևեռացված լույսի հարթությունը: Բևեռացված լույսի հարթության պտտման մեծությունը և ուղղությունը յուրահատուկ է յուրաքանչյուր ստերեոիզոմների համար, կապված չէ D կամ L շարքերի պատկանելության հետ և որոշվում է փորձնական ճանապարհով: Բնական ծագում ունեցող մոնոսախարիդները հիմնականում D-շարքի ներկայացուցիչներն են:

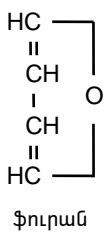
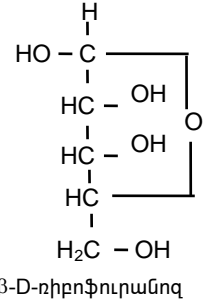
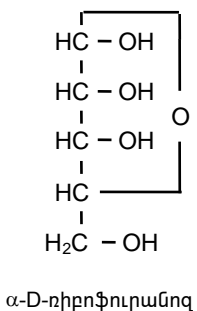
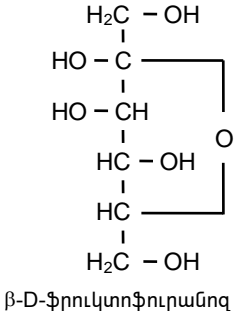
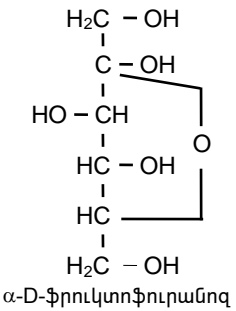
Մոնոսախարիդների կառուցվածքը ընդունված է պատկերել Ֆիշերի պրոյեկցիոն բանաձևերով, որոնցում ասիմետրիկ ածխածինը չի նշվում:

### 11.1.2. Մոնոսախարիդների ցիկլիկ կառուցվածքը

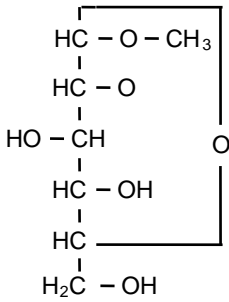
Մոնոսախարիդները ցուցաբերում են բոլոր այն հատկությունները, որոնք պայմանավորված են նրանց կազմի մեջ մտնող ֆունկցիոնալ խմբերով: Սակայն որոշ քիմիական հատկություններ հնարավոր չէ բացատրել ելնելով վերը բերված կառուցվածքներից: Առաջինը ռուս գիտնական Ա.Ա. Կոլինը կարծիք հայտնեց այն մասին, որ մոնոսախարիդներն ունեն ցիկլիկ կառուցվածք: Լինելով հիդրօքսիալդեհիդներ (կամ կետոններ), մոնոսախարիդների բաց ձևերը ինքնաբերաբար կարող են վերածվել ցիկլիկ կառուցվածք ունեցող կիսաացետալների: Օրինակ,

ռիբոզի ճանկածև (աքցանածև) կոնֆիգուրացիայի կարբոնիլային խումբը և 4-րդ կամ 5-րդ ածխածնի OH խումբը տարածության մեջ մոտ են գտնվում և OH-ի թթվածնի նուկլեաֆիլ ատոմը գրոհում է կարբոնիլային ածխածնի էլեկտրաֆիլ ատոմի վրա: Առաջանում է ցիկլիկ կիսաացետալ: Կախված ցիկլի չափսերից, առաջացող միացությունները կոչվում են ֆուրանոզային (հինգանդամանի) կամ պիրանոզային (վեցանդամանի):

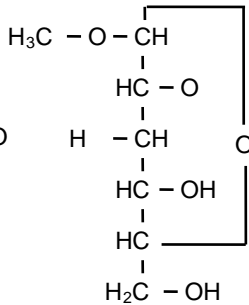
Ցիկլիկ ձևում պրոխիրալ (կարբոնիլային խմբի ածխածինը) ոչ սիմետրիկ կենտրոնը վերածվում է խիրալ կենտրոնի: Հետևաբար աճում է ստերեոիզոմերների թիվը: Առաջացած կիսաացետալային «OH» խումբը կոչվում է գլիկոզիդային, իսկ «C-1» ածխածինը՝ անոմերային: Ըստ գլիկոզիդային խմբի դիրքի տարբերում են  $\alpha$ - և  $\beta$ -անոմերներ: Ներմուլեկուլային փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են 5 և 6 անդամանի թերմոդինամիկորեն կայուն ցիկլեր՝ ֆուրանոզային և պիրանոզային:



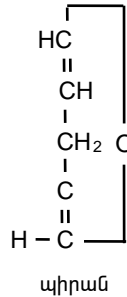
ֆուրանոզի կառուցվածքը  
Հեուրսի բանաձևով



մեթիլ- $\alpha$ -D-գլյուկոզիդ  
 $[\alpha]_D^{20} = +158,9^\circ$



մեթիլ- $\beta$ -D-գլյուկոզիդ  
 $[\alpha]_D^{20} = -34,2^\circ$



պիրանոզի  
 կառուցվածքը  
 Չեուրսի բանաձևով

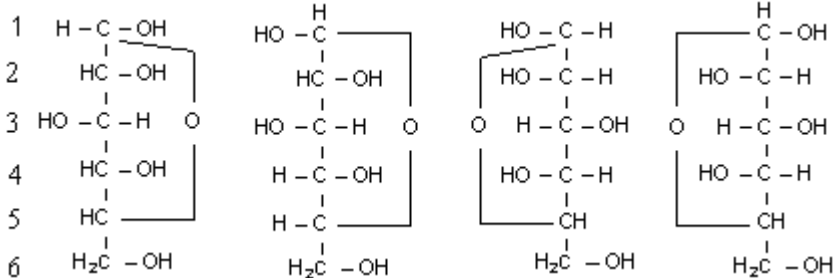
Մոնոսախարիդների ցիկլիկ կառուցվածքները ընդունված է պատկերել նաև Չեուրսի բանաձևերով (նկ. 11):

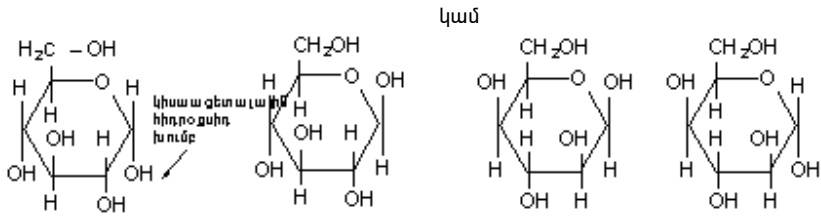
Չեուրսի բանաձևերում պիրանոզային ցիկլի թթվածինը պատկերում են աջ հեռավոր անկյունում ( C-1-ը՝ աջից): OH - խմբերը, որոնք բաց ձևերի մոտ (Ֆիշերի բանաձևերում) գտնվում էին աջ կողմից գրվում են ցիկլի հարթությունից ցածր, իսկ ձախ կողմից գտնվող OH - խմբերը՝ հարթությունից վեր: Այն անոմերները, որոնցում գլիկոզիդային խումբը պատկերում են հարթության տակ, կոչվում են  $\alpha$ -անոմերներ: Անոմերները, որոնցում գլիկոզիդային խումբը պատկերում են հարթությունից վեր կոչվում են  $\beta$  - անոմերներ:

### 11.1.3. Ցիկլո-օքս տաուտոմերիա

Անոմերները տարբերվում են հալման, եռման ջերմաստիճաններով, օպտիկական հատկություններով: Չայտնի է, որ  $\alpha$ -D- գլյուկոպիրանոզի թարմ լուծույթի տեսակարար պտտման անկյունը հավասար է  $112^\circ$ , իսկ  $\beta$ -D-գլյուկոպիրանոզինը՝  $19^\circ$ :

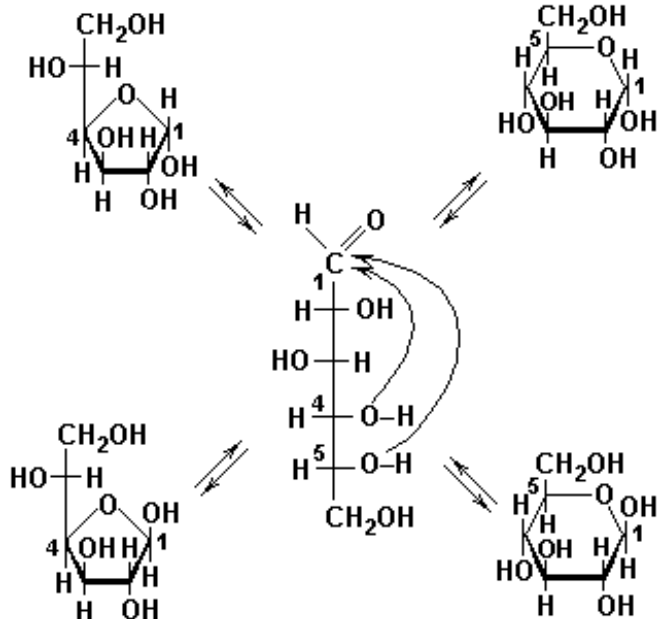
Մոնոսախարիդի բոլոր 5 ձևերը (ացիկլիկ,  $\alpha$  - և  $\beta$  ֆուրանոզային և  $\alpha$  - և  $\beta$  պիրանոզային) լուծույթում գտնվում են դինամիկ հավասարակշռության մեջ: Առավել կայուն են մոնոսախարիդների պիրանոզային ձևերը:





$\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզ  $\beta$ -D-գլյուկոպիրանոզ  $\alpha$ -L-գլյուկոպիրանոզ  $\beta$ -L-գլյուկոպիրանոզ  
 L և D գլյուկոզի  $\alpha$ - և  $\beta$ - անոմերների պիրանոզային  
 ձևերի հետևորսի բանաձևերը

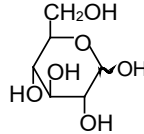
Օրինակ, գլյուկոզի ջրային լուծույթում 99,9% կազմում է գլյուկոզի պիրանոզային ձևը: Բաց ձևը կազմում է ընդամենը 0,003-0,03% և միջանկյալ է ցիկլիկ ձևերը փոխարկվում են մեկը մյուսին բաց ձևի միջոցով: Այսինքն գոյություն ունի տաուտոմերիայի ևս մեկ տեսակ՝ ցիկլո-օքսո (նկ. 11):



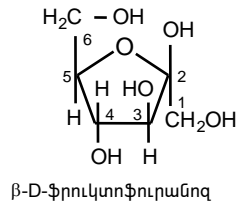
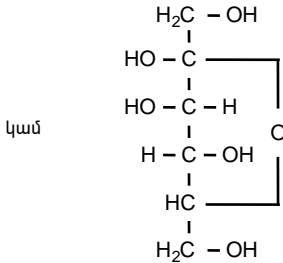
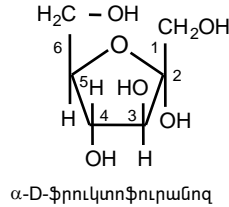
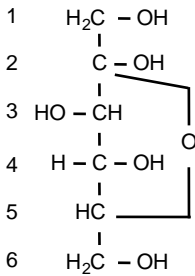
Նկ. 11.

Դրանով է բացատրվում այն փաստը, որ բյուրեղային  $\alpha$ - և  $\beta$ -D- գլյուկոպիրանոզներից պատրաստված թարմ լուծույթների բևեռացված լույսի պտտման անկյունը, որը համապատասխանաբար հավասար է  $+112^\circ$  և  $+19^\circ$ , մի քանի ժամ հետո փոխվում է և հավասարվում  $+52,7^\circ$ : Դա պայմանավորված է նրանով, որ լուծույթում հաստատվում է դինամիկ հավասարակշռություն տարբեր իզոմերների միջև, որում գերակշռում են  $\alpha$ - և  $\beta$ -

պիրանոզային ձևերը (1:2 հարաբերությամբ, 36%  $\alpha$ - և 64%  $\beta$ -): Մոնոսախարիդների թարմ լուծույթների ժամանակի ընթացքում բևեռացված լույսի պտտման անկյան փոփոխության երևույթը կոչվում է **մուտառոտացիա**: Այդ պատճառով լուծույթում գտնվող մոնոսախարիդների համար սովորաբար չեն նշում անոմերային ածխածնի կոնֆիգուրացիան՝



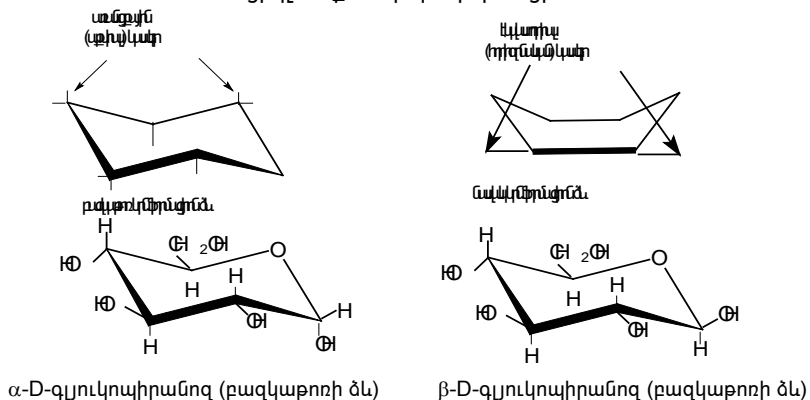
Ֆրուկտոզի անոմերները կարելի է պատկերել այսպես՝





### 11.1.4. Մոնոսախարիդների կոնֆորմացիաները

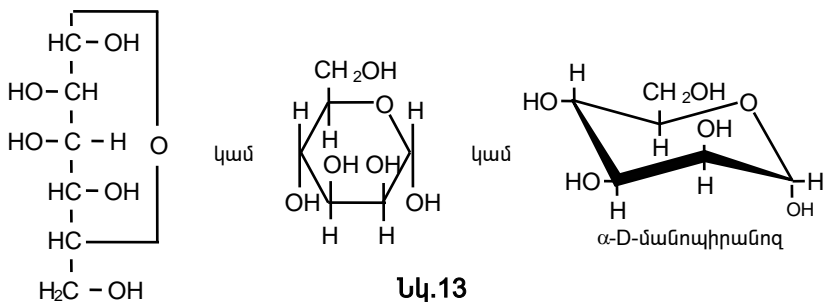
Քանի որ վեցանդամանի (պիրանոզային) ցիկլը հարթ չէ, Հեուուսի բանաձևերը լրիվ պատկերացում չեն տալիս մոնոսախարիդների ցիկլիկ ձևի տարածական կառուցվածքի մասին: Ինչպես և ցիկլոհեքսանի դեպքում, ածխաջրերի առավել կայուն կոնֆորմացիան բազկաթռն է: ցիկլոհեքսանի կոնֆորմացիան



Նկ. 12

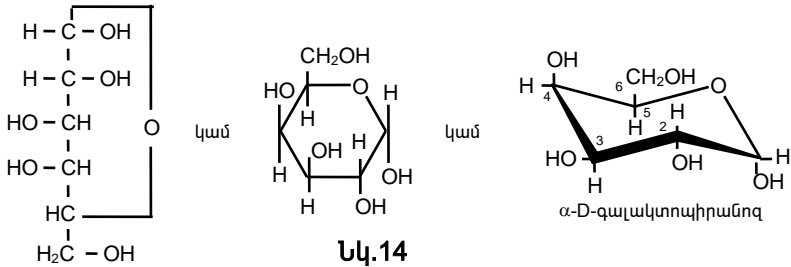
Կոնֆորմացիոն կառուցվածքով է բացատրվում D - գլյուկոզի առավել կայուն լինելը՝ նրանում առաջնային սպիրտային և բոլոր հիդրօքսիլ խմբերը (բացառությամբ կիսաացետալային խմբի, այն էլ միայն  $\alpha$ -անոմերի դեպքում) գտնվում են էկվատորիալ դիրքում: Յուրաքանչյուր այլ հեքսոզ ունի գոնե մեկ արսիալ OH- խումբ (Նկ. 12, 13, 14):

Կոնֆորմացիոն կառուցվածքների հարաբերական կայունությամբ է բացատրվում գլյուկոզի  $\alpha$ - և  $\beta$ - պիրանոզային ձևերի քանակները լուծույթում: Տառտոմեր հավասարակշռությունը շեղված է դեպի  $\beta$ -D-անոմերի առաջացում, քանի որ առավել կայուն են տեղակալիչների էկվատորիալ դասավորվածություն ունեցող կոնֆորմերները:



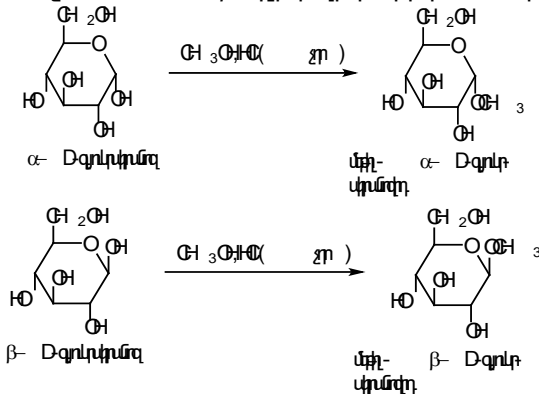
Նկ.13

Մոնոսախարիդի կոնֆիգուրացիան, հատկապես անոմերային ածխածնինը ( $\alpha$ - կամ  $\beta$ -) չափազանց կարևոր է պոլիսախարիդների տարածական կառուցվածքի ձևավորման համար. էկվատորիալ դիրքերի դեպքում առաջացած շղթան ունի գծային կառուցվածք (ցելյուլոզ), իսկ արբիալ դասավորվածության դեպքում առաջանում են գալարներ և ձևավորվում է պարուրածն երկրորդային կառուցվածք (օսլա):

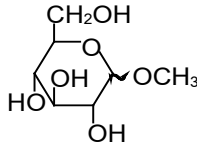


### 11.1.5. Մոնոսախարիդների քիմիական հատկությունները

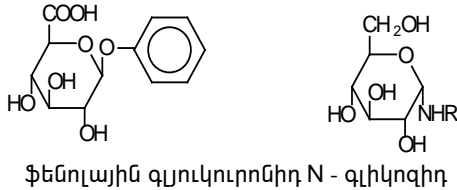
Մոնոսախարիդները, շնորհիվ իրենց հետերոֆունկցիոնալ կառուցվածքի (բազմաթիվ ռեակցիոն կենտրոնների առկայության) չափազանց ռեակցիոնունակ են: **Կիսաացետալային** հիդրօքսիլով են պայմանավորված մոնոսախարիդների կարևորագույն հատկությունները: Մոնոսախարիդները չոր HCl-ի ներկայությամբ սպիրտների հետ փոխազդելիս (անջուր պայմաններում), առաջացնում են ացետալներ, որոնք կոչվում են **գլիկոզիդներ** կիսաացետալային խումբը փոխարինվում է (OR) սպիրտի մնացորդով: Ռեակցիան ընթանում է նուկլեաֆիլ տեղակալման մեխանիզմով: Առաջանում է  $\alpha$ - և  $\beta$ - գլիկոզիդների խառնուրդ՝



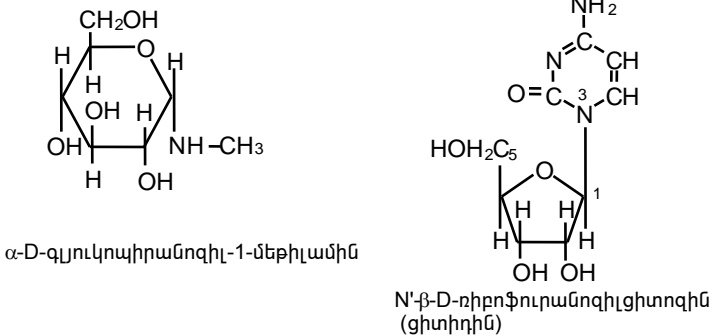
Անոմերային գլիկոզիդների խառնուրդը կարելի է պատկերել մեկ բանաձևով՝



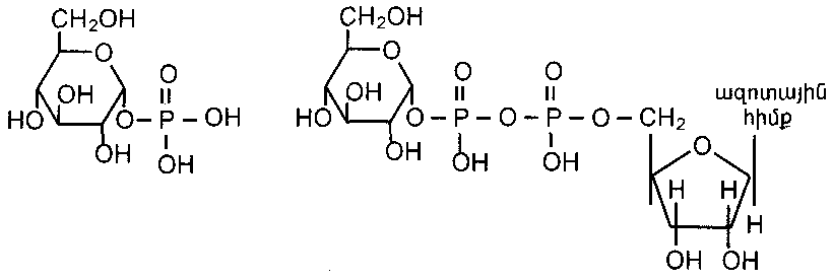
Մոնոսախարիդները գլիկոզիդներ են առաջացնում նաև մոնոսախարիդների սպիրտային խմբերի հաշվին, այսինքն առաջանում են օլիգո- և պոլիսախարիդներ: Բացի այդ, օրգանիզմում տեղի է ունենում D-գլյուկուրոնաթթվի գլիկոզիդների առաջացում՝ որոշ տոքսիկ ֆենոլային միացությունների հետ:



Այդ գլիկոզիդները (գլյուկուրոնիդները) հեռանում են մեզով և տեղի է ունենում դետոքսիկացում: O-գլիկոզիդներին նման են ազոտ պարունակող անալոգները՝ N-գլիկոզիդները, որոնք հանդես են գալիս որպես նուկլեոտիդների, նուկլեինաթթուների բաղադրամասեր:

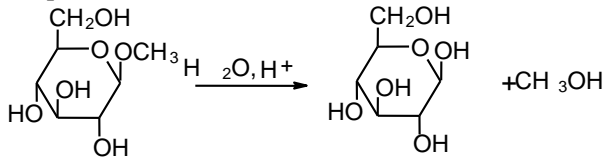


Օրգանիզմում գլիկոզիդների առաջացմանը մասնակցում են մոնոսախարիդների ֆոսֆատները կամ նուկլեոզիդիֆոսֆատները: Այս միացություններում ֆոսֆորական թթվի մնացորդը և նուկլեոզիդիֆոսֆատը լավ հեռացող խմբեր են:



$\alpha$ -D - գլյուկոզո-1-ֆոսֆատ նուկլեոզիդիֆոսֆատգլյուկոզ

Գլիկոզիդները կարող են հիդրոլիզվել թթվային միջավայրում (ացետալների նման), բայց բավականին կայուն են նոսր հիմքերի հանդեպ: Գլիկոզիդների հիդրոլիզը, ըստ էության, առաջացման ռեակցիայի հակառակն է՝ արդյունքում առաջանում է սպիրտ և մոնոսախարիդ: Օրինակ, մեթիլ- $\beta$ -D- գլյուկոպիրանոզիդի հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են գլյուկոզ և մեթանոլ.

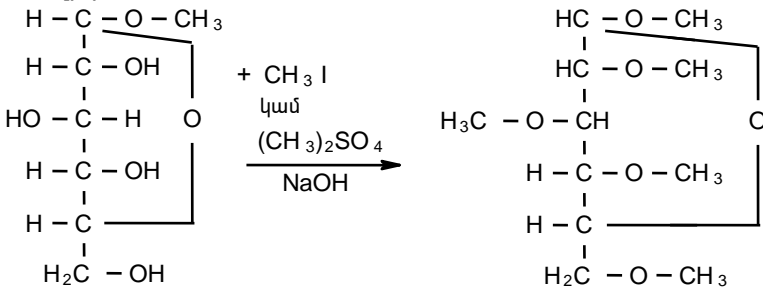


մեթիլ - $\beta$ -D- գլյուկոպիրանոզիդ

$\beta$ -D - գլյուկոպիրանոզ

**Սպիրտային OH - խմբերի մասնակցությամբ ընթացող ռեակցիաներ. պարզ և բարդ եթերների առաջացում:**

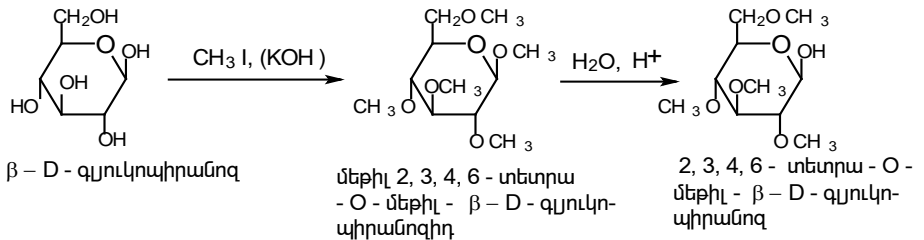
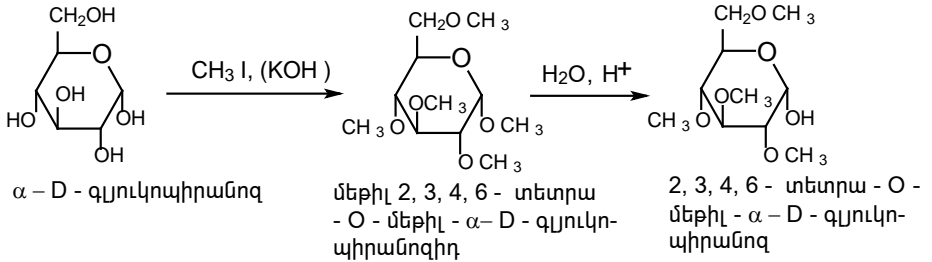
**Պարզ եթերներ** առաջանում են հիմնային միջավայրում գլիկոզիդների (կամ մոնոսախարիդների) և ալկիլհալոգենիդների (կամ այլ ալկիլացնող ազենտների) փոխազդեցության արդյունքում առաջացած գլիկոզիդների եթերների թթվային հիդրոլիզով: Օրինակ, մեթիլ- $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիդի ալկիլացման արդյունքում առաջանում է մեթիլտետրա-*o*-մեթիլ- $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիդ.



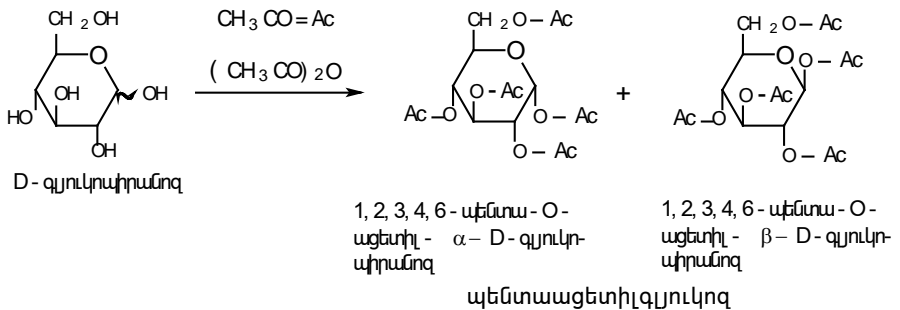
մեթիլ-  $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիդ

մեթիլ տետրա-*o*-մեթիլ-  $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիդ

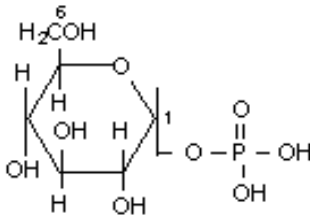
Առաջացած մեթիլտետրա-օ-մեթիլ- $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիդը ենթարկվում է թթվային հիդրոլիզի, վերածվելով տետրա-օ-մեթիլ- $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզի՝ եթերի: Մոնոսախարիդների ալկիլացման ընթացքում նույնպես առաջանում են գլիկոզիդների եթերներ, որոնց գլիկոզիդային կապը թթվային միջավայրում ենթարկվում է հիդրոլիզի և առաջանում է պարզ եթեր:



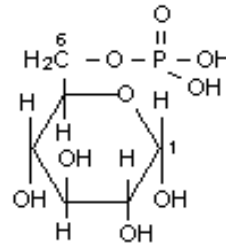
**Բարդ եթերները** առաջանում են մոնոսախարիդների և ացիլացնող ազեոնների, օրինակ՝ կարբոնաթթուների անհիդրիդների, փոխազդեցության դեպքում՝



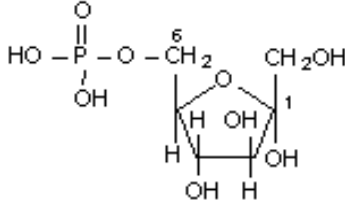
Մոնոսախարիդների փոխարկումներում մեծ դեր ունեն ֆոսֆատները (ֆոսֆորական թթվի բարդ եթերները): Բացի արդեն հիշատակված գլյուկոզ-1-ֆոսֆատից, կարևոր նշանակություն ունեն գլյուկոզ-6-ֆոսֆատը, ֆրուկտոզ-6-ֆոսֆատը, դիֆոսֆատները, օրինակ՝ ֆրուկտոզ-1,6-դիֆոսֆատը (ֆրուկտոզ-1,6-բիֆոսֆատ)



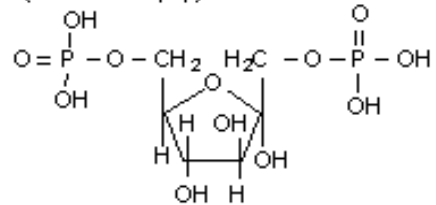
$\alpha$ -D-գլյուկոզ -1-ֆոսֆատ  
(Cori տարբեր)



$\alpha$ -D-գլյուկոզ -6-ֆոսֆատ  
(Robinson տարբեր)



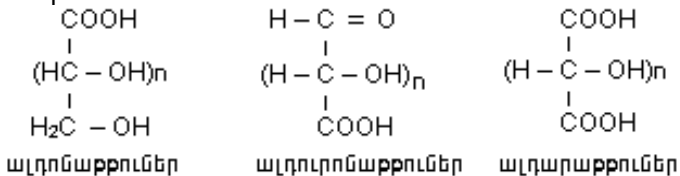
$\alpha$ -D-ֆրուկտոզ -6-ֆոսֆատ  
(Neuberg տարբեր)



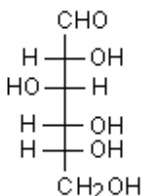
$\alpha$ -D-ֆրուկտոզ -1,6-բիսֆոսֆատ  
(Harden-Young տարբեր)

Սոնոսախարիդների էսթերները, ինչպես և բոլոր բարդ էսթերները, ընդունակ են հիդրոլիզվելու թթվային և հիմնային միջավայրերում մինչև համապատասխան թուլ (աղ՝ հիմնայինի դեպքում) և սպիրտ (տվյալ դեպքում մոնոսախարիդը սպիրտ է):

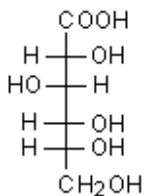
**Սոսախարիդների օքսիդացման ռեակցիաները:** Ալդոզների օքսիդացումը չեզոք և թթվային միջավայրերում ընթանում է առանց մոլեկուլների անօքսիդացման շղթայի փոփոխության: Կախված օքսիդացման պայմաններից, կարող են օքսիդանալ միայն ալդեհիդային խումբը, ալդեհիդային և սպիրտային խմբերը և այլն, և արդյունքում առաջանում են տարբեր միացություններ.



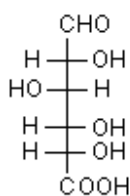
Օրինակ, գլյուկոզի օքսիդացման ժամանակ առաջանում են գլյուկոնաթթու, գլյուկոլոնաթթու, գլյուկարաթթու՝



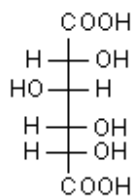
D-գլյուկոզ



D- գլյուկոնաթթու

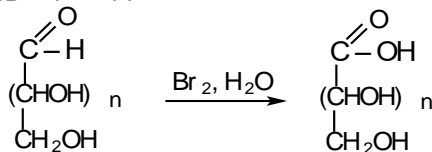


D- գլյուկուրոնաթթու



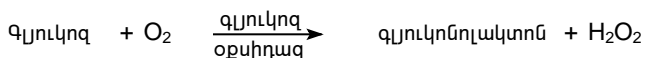
D- գլյուկարաթթու  
(շաքարաթթու)

**Մեղմ օքսիդիչի** դեպքում (բրոմաջուր) օքսիդանում է միայն ալդեհիդային խումբը և ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են ալդոնաթթուներ, գլյուկոզի դեպքում՝ գլյուկոնաթթու:



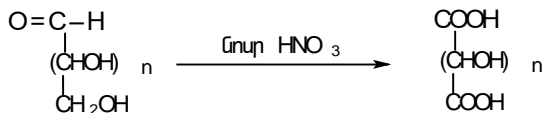
ալդոզ ալդոնաթթու

Կենդանի օրգանիզմում նման օքսիդացումը ընթանում է համապատասխան ֆերմենտի մասնակցությամբ՝



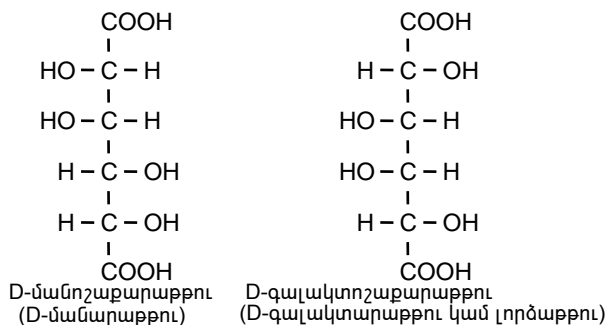
Սպիրտները, ինչպես հայտնի է, օքսիդանում են առաջացնելով կարբոնաթթուներ, ըստ որում առաջնային սպիրտները երկրորդայինների հետ համեմատ օքսիդանում են ավելի արագ:

**Ուժեղ օքսիդիչի** ազդեցության ժամանակ (նոսր ազոտական թթու) օքսիդանում են և՛ ալդեհիդային, և՛ առաջնային սպիրտային խմբերը, առաջացնելով գլիկարաթթուներ կամ շաքարաթթուներ՝

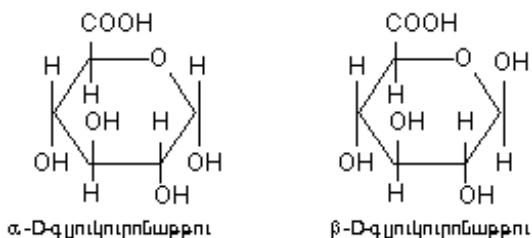


ալդոզ ալդարաթթու,  
գլիկարաթթու

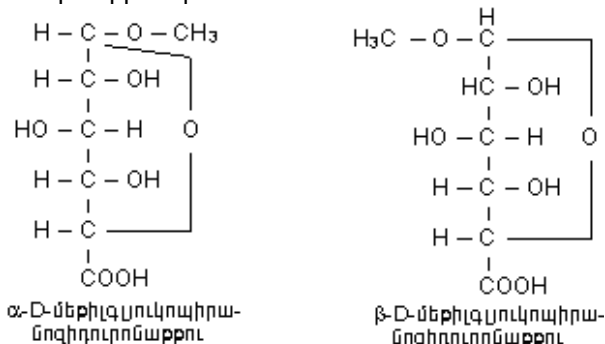
Այսպես, գլյուկոզի օքսիդացումից առաջանում է գլյուկարաթթու, մանոզի-մանարաթթու, գալակտոզի-գալակտարաթթու՝



Կենդանի օրգանիզմում կարևոր նշանակություն ունեն գլիկոլորոնաթթուները, որոնք առաջանում են առաջնային սպիրտային խմբի օքսիդացումից: Օրինակ, գլյուկոլորոնաթթուն, որը բազմազան ֆունկցիաներ է կատարում, մասնակցում է թունազրկման ռեակցիաներին, որպես կառուցվածքային հատված մտնում է պոլիսախարիդների կազմի մեջ և այլն:

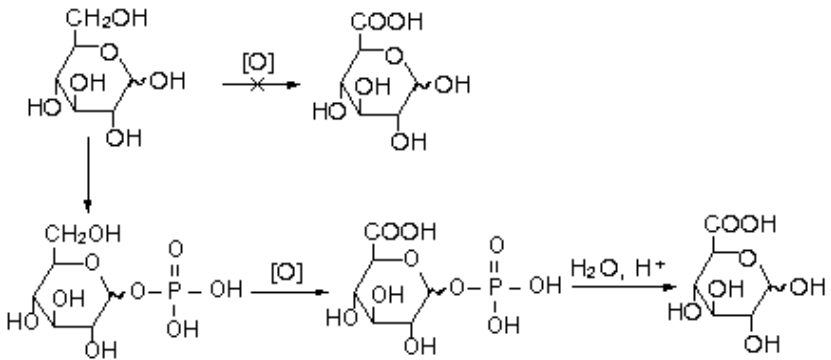


Մոնոսախարիդներից ուրոնաթթուների առաջացման դեպքում անհրաժեշտ է «պաշտպանել» ալդեհիդային խումբը. օրինակ, օքսիդացումից առաջ, մոնոսախարիդը վերածել գլիկոզիդի: Մոնոսախարիդների գլիկոզիդների օքսիդացման արդյունքում առաջանում են գլիկոլորոնաթթուների գլիկոզիդներ, որոնց թթվային հիդրոլիզից առաջանում են ազատ գլիկոլորոնաթթուներ: Օրինակ՝

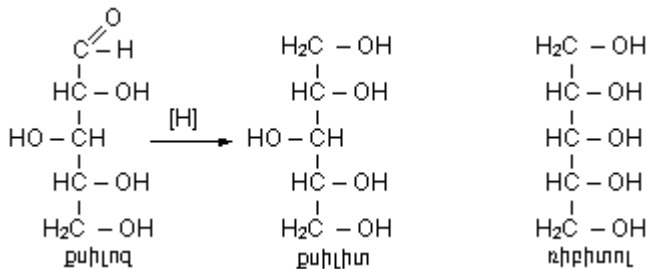




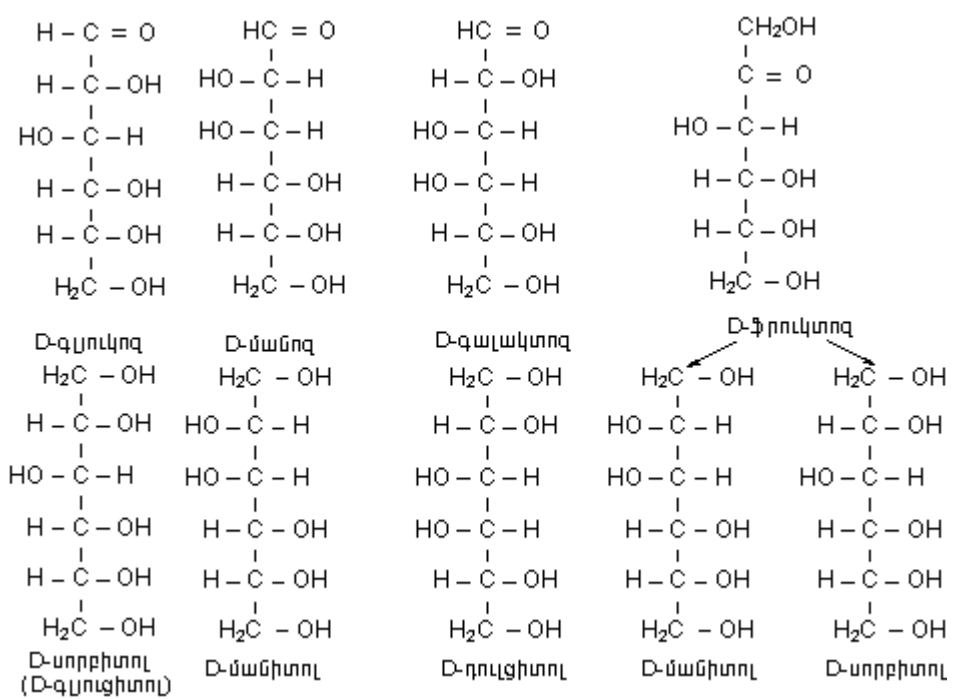
Օրգանիզմում այդ պաշտպանական դերը կատարում է 1- ֆոսֆատային խումբը:



Մոնոսախարիդների վերականգնման հետևանքով առաջանում են ալդիտներ (շաքարային սպիրտներ), որոնք քաղցրահամ են: Վերականգնումը ընթանում է խիստ պայմաններում, ուժեղ վերականգնիչների մասնակցությամբ:

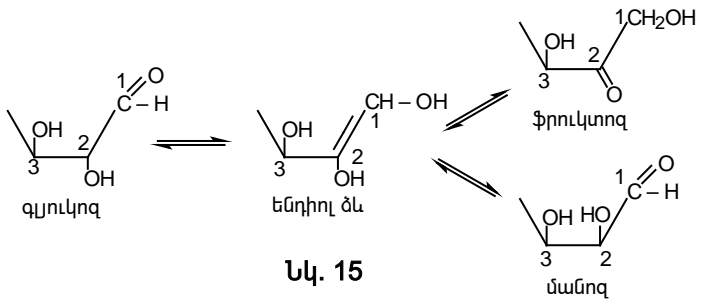


Ալդիտներից մի քանիսը, օրինակ, քսիլիտը (D-քսիլոզից) և սորբիտը (սորբիտոլ, D-գլյուկոզից), շաքարախտով հիվանդները օգտագործում են որպես շաքարի փոխարինիչ: Ալդիտները չեն ընդգրկվում նյութափոխանակության մեջ, համապատասխան ֆերմենտների բացակայության պատճառով:



Հեքսոզների վերականգնման արդյունքում առաջացող ալդիտների ներկայացուցիչները

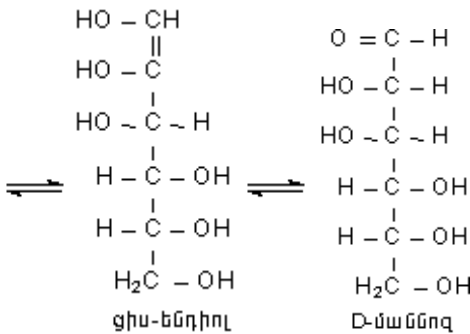
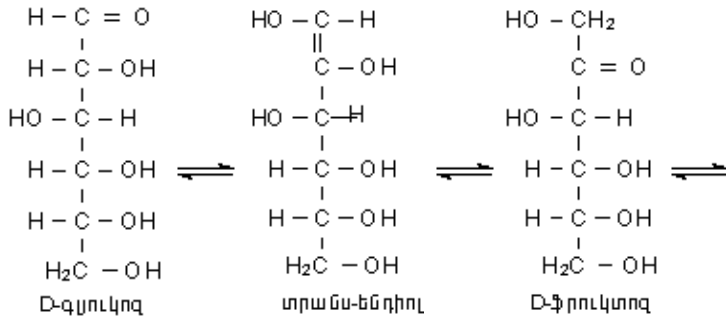
**Ալդոզների և կետոզների փոխադարձ փոխակերպումը:** Հիմնային միջավայրում տեղի է ունենում մոնոսախարիդների իզոմերացում: CH-կենտրոնի առկայության շնորհիվ, հիմնային միջավայրում, տեղի է ունենում ալդոզներից կետոզների առաջացում (իզոմերացում) և էպիմերացում C-2 մոտ: Սխեմատիկ դա կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ (նկ. 15):



Նկ. 15

Օրգանիզմներում նման փոխակերպումներն ընթանում են ֆերմենտների մասնակցությամբ: Այս փոխակերպումների նշանակությունը չափազանց

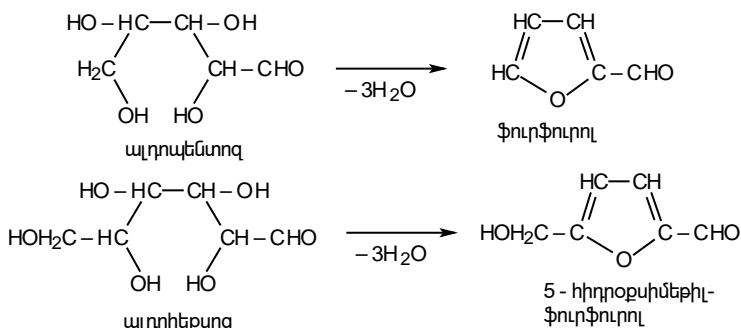
մեծ է, քանի որ մոնոսախարիդներից կենդանական համակարգերում միայն գլյուկոզն ունի իր փոխանակման համար անհրաժեշտ ֆերմենտների համակարգ: Հետևաբար, այլ մոնոշաքարները փոխանակվելու համար պիտի վերածվեն գլյուկոզի: Նկարագրված եղանակով ֆրուկտոզից և մաննոզից առաջանում է գլյուկոզ՝



### 11.1.6. Մոնոսախարիդների հայտնաբերման ռեակցիաները

#### 11.1.6.1. Պենտոզների և հեքսոզների տարբերիչ ռեակցիաները

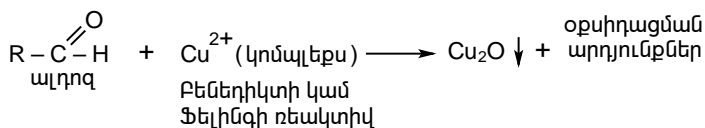
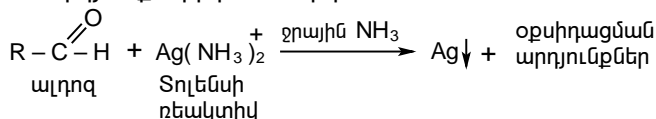
Հանքային թթուների հետ տաքացնելիս մոնոսախարիդները ենթարկվում են դեհիդրատացման (կորցնում են երեք մոլեկուլ ջուր) և ալդոպենտոզներից առաջանում է ֆուրֆուրոլ, իսկ ալդո- և կետոհեքսոզներից՝ 5-հիդրօքսիմեթիլֆուրֆուրոլ: Ֆուրֆուրոլը և 5-հիդրօքսիմեթիլֆուրֆուրոլը ֆենոլների և արոմատիկ ամինների հետ տալիս են կոնդենսացման ռեակցիաներ, առաջացնելով գունավոր միացություններ: Այս ռեակցիաների վրա են հիմնված պենտոզների և հեքսոզների քանակական և որակական հայտնաբերման մի շարք եղանակներ:



Օրինակ, ֆուրֆուրոլը փոխազդելով անիլինի, իսկ 5-հիդրօքսիմեթիլֆուրֆուրոլը՝ ռեզորցինի հետ առաջացնում են կարմիր գույնի միացություններ:

### 11.1.6.2. Մոնոսախարիդների հայտնաբերման որակական ռեակցիաները

Ալդեհիդային (կարբոնիլային) խմբի օքսիդացման վրա են հիմնված մոնոսախարիդների հայտնաբերման (որակական) ռեակցիաները: Չնայած ալդեհիդային (բաց) ձևի բաժինը տաուտոմեր խառնուրդում չափազանց փոքր է, բայց նա անընդհատ առաջանում է և մնում հաստատուն: Տոլենսի ( $\text{Ag}^+$ ), Բենեդիկտի, Ֆելինգի ( $\text{Cu}^{+2}$ ) ռեակտիվների օգնությամբ կարելի է հայտնաբերել ալդոզները: Հիմնային միջավայրում մետաղների իոնները վերականգնվում են, իսկ մոնոսախարիդները քայքայվում են՝ առաջացնելով օքսիդացման արդյունքների խառնուրդ:

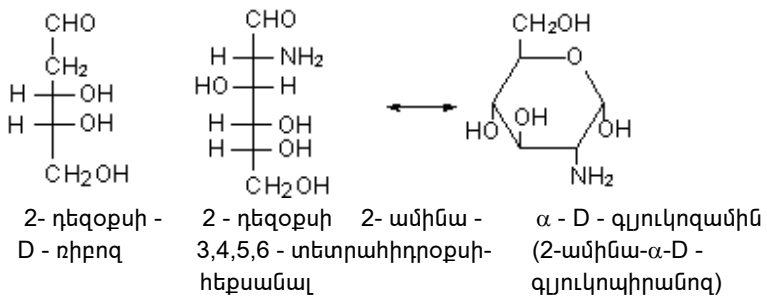


Այս ռեակտիվների հետ դրական ռեակցիա տվող մոնոսախարիդները և նրանց ածանցյալները կոչվում են **վերականգնող շաքարներ**: Գլիկոզիդները չեն ցուցաբերում վերականգնիչ հատկություններ և չեն փոխազդում այս ռեագենտների հետ: Սակայն, այս ռեակցիաները, ի տարբերություն բրոմաջրով և ազոտական թթվով օքսիդացման, չի կարելի օգտագործել ալդոնաթթուների ստացման համար, քանի որ հիմնային միջավայրում առաջանում է եղիոլային ֆրագմենտ, և կարող է տեղի

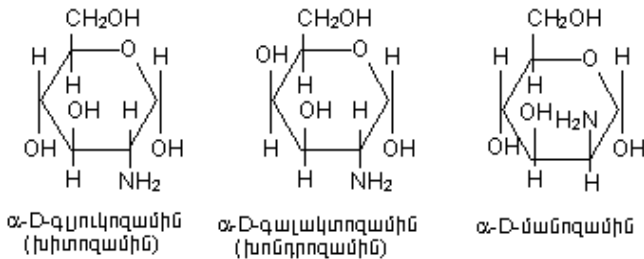
ունենալ իզոմերացում (օրինակ գլյուկոզը վերածվի մանոզի կամ ֆրոկտոզի), ինչպես նաև ածխածնային շղթայի քայքայում:

### 11.1.7. Մոնոսախարիդների ածանցյալները

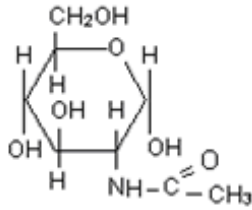
Մոնոսախարիդների ածանցյալներ են համարվում մոնոսախարիդային բնույթի այն միացությունները, որոնք մեկ կամ մի քանի հիդրօքսիլային խմբերի փոխարեն պարունակում են ջրածնի ատոմ կամ ֆունկցիոնալ խմբեր: Օրինակ, նուկլեինաթթուների կազմի մեջ մտնում է 2-դեզօքսի-D-ռիբոզը, հետերոպոլիսախարիդների կազմի մեջ հանդիպում են մոնոսախարիդների ամինաածանցյալները:



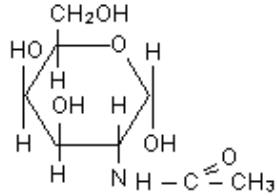
Առավել կարևոր նշանակություն ունեն մոնոսախարիդների 2-ամինաածանցյալները, օրինակ, D - գլյուկոզամինը:



Բացի այդ, հանդիպում են նաև ամինախմբի ակիլացված կամ ացիլացված ածանցյալներ՝ N-ացետիլգլյուկոզամին, N-ացետիլգալակտոզամին և այլն:

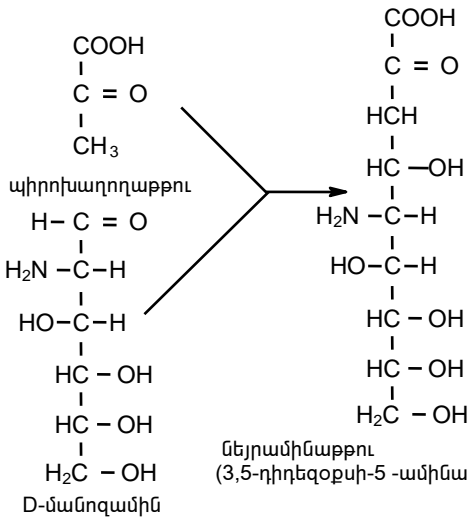


N-ացետիլ- $\beta$ -D-գլյուկոզամին

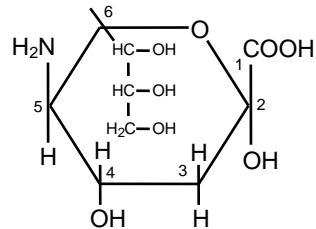


N-ացետիլ-  $\alpha$ -D-գլալակտոզամին

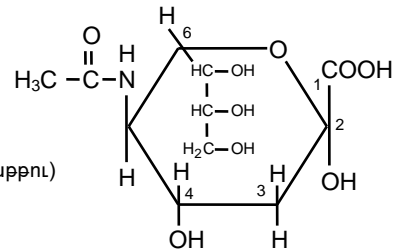
Նեյրամինաթթուն և նրա ածանցյալները, սիալաթթուները (ացիլնեյրամինաթթուները) արյան և հյուսվածքների սպեցիֆիկ միացությունների բաղադրամասերն են: Ազատ վիճակում գտնվում են ողնուղեղային հեղուկում: Նեյրամինաթթվի սինթեզը կատարվում է պիրոխաղողաթթվից և մանոզամինից հետևյալ մեխանիզմով՝



նեյրամինաթթու (3,5-դիդեօքսի-5-ամինմանոսուլոնաթթու)

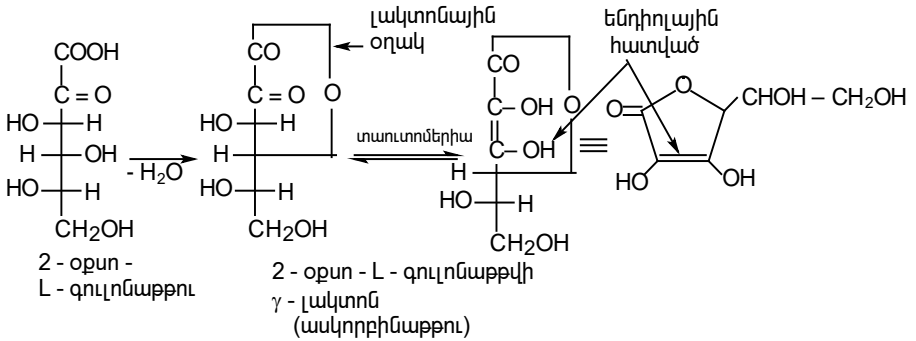


նեյրամինաթթու (ցիկլիկ ձև)

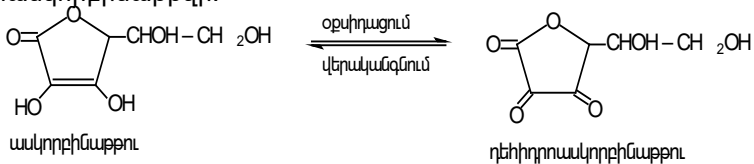


N-ացետիլնեյրամինաթթու (սիալաթթու)

Ասկորբինաթթուն (վիտամին C) ըստ կառուցվածքի 2-կետո-L- գուլոնաթթվի  $\gamma$ -լակտոն է.



Ասկորբինաթթուն նյութափոխանակության ընթացքում մասնակցում է զանազան վերականգնման պրոցեսների: Մասնավորապես կարևոր նշանակություն ունի կոլագենի կազմում պրոլինի հիդրօքսիլացմանը մասնակից ֆերմենտի (պրոլինհիդրօքսիլազի) գործունեության համար: Ռեակցիայի արդյունքում ասկորբինաթթուն օքսիդանում է, վերածվելով դեհիդրոասկորբինաթթվի:

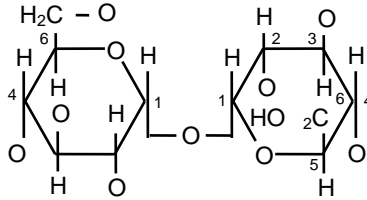


Արդյունաբերական եղանակներով ասկորբինաթթուն մեծ քանակներով ստանում են գլյուկոզից: Վիտամին C-ի անբավարարության դեպքում զարգանում են զանազան հիվանդություններ (սկորբուտ, լրդախտ):

## 11.2. ՕԼԻԳՈՍԱԽԱՐԻՂՆԵՐ

**Դիսախարիդներ:** Երկու մոնոսախարիդներից կազմված գլիկոզիդները կոչվում են դիսախարիդներ: Դիսախարիդների գլիկոզիդային կապի առաջացմանը մասնակցում են երկու OH - խմբեր՝ մոնոսախարիդներից մեկի կիսաացետալայինը և մյուսի՝ ցանկացածը: Եթե երկրորդ հիդրօքսիլ խումբը սպիրտային է, ապա մնան միացության մեջ պահպանվում է կիսաացետալային խումբը և այդպիսի դիսախարիդները կոչվում են **վերականգնող** (լակտոզ, մալթոզ, ցելոբիոզ) կամ մալթոզային տիպի: Եթե գլիկոզիդային կապի առաջացմանը մասնակցում են երկու մոնոսախարիդների կիսաացետալային խմբերը, ապա այդպիսի դիսախարիդները կոչվում են տրեգալոզային կամ չվերականգնող տիպի: Դիսախարիդների հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են մոնոսախարիդներ:

$\text{սախարոզ} + \text{H}_2\text{O} = \text{D-գլյուկոպիրանոզ} + \text{D-ֆրուկտոֆուրանոզ}$   
 $\text{լակտոզ} + \text{H}_2\text{O} = \text{D-գլյուկոպիրանոզ} + \text{D-գալակտոպիրանոզ}$   
 $\text{մալտոզ} + \text{H}_2\text{O} = \text{D-գլյուկոպիրանոզ} + \text{D-գլյուկոպիրանոզ}$   
 $\text{ցելոբիոզ} + \text{H}_2\text{O} = \text{D-գլյուկոպիրանոզ} + \text{D-գլյուկոպիրանոզ}$



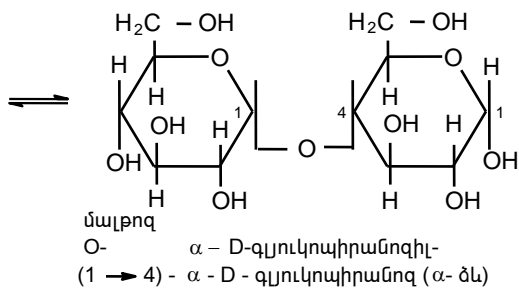
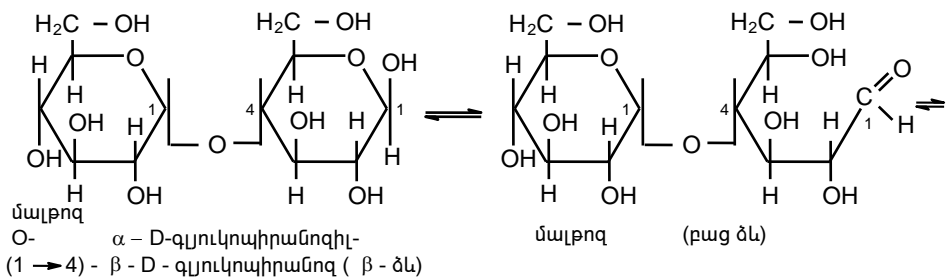
O- $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիլ-(1→1)- $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիլ (տրեգալոզ)

Դիսախարիդները ըստ կառուցվածքի O-գլիկոզիդներ են, որոնցում գլիկոնային մասը նույնպես ներկայացված է մոնոսախարիդով: Դիսախարիդների անվանակարգը կատարվում է համաձայն այն կանոնների, որոնք կիրառում են գլիկոզիդների համար. կապի առաջացմանը կիսաացետալային խումբ տրամադրող մոնոսախարիդը փոխում է իր վերջավորությունը «ոզիլ»-ի, իսկ սպիրտային խումբ տրամադրող մոնոսախարիդի վերջավորությունը չի փոխվում:

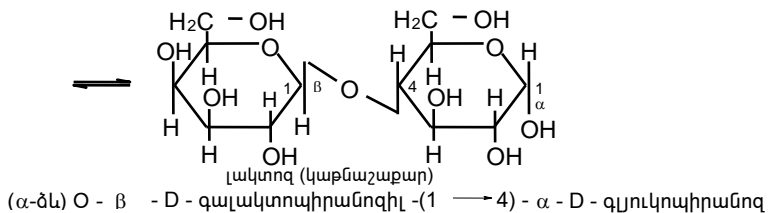
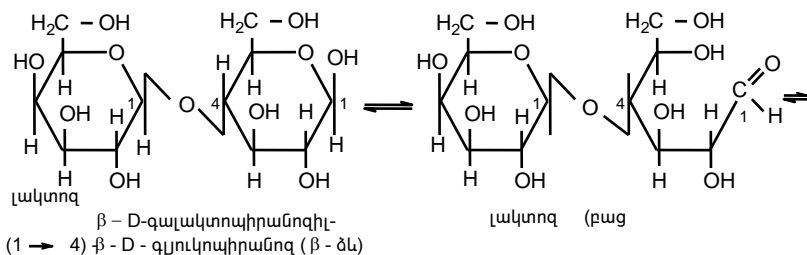
Դիսախարիդների անվան մեջ անպայման նշվում է երկու մոնոսախարիդների լրիվ կոնֆիգուրացիաները, օրինակ մալթոզի անվանումն է՝  $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիլ-(1→4)- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-գլյուկոպիրանոզ: Սախարոզի մոլեկուլի առաջացմանը մասնակցում են երկու մոնոսախարիդների կիսաացետալային խմբերը և նրա անվանումն է՝  $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզիլ-(1→2)- $\beta$ -D-ֆրուկտոֆուրանոզիդ:

Վերականգնող դիսախարիդները հանդես են գալիս տաուտամեր ձևերով և նրանց թարմ ջրային լուծույթները ենթարկվում են մուտառոտացիայի: Մալթոզը առավել տարածված դիսախարիդներից է, առաջանում է օսլայի և գլիկոզենի ֆերմենտային հիդրոլիզի արդյունքում ադեստամոքսային տրակտի տարբեր հատվածներում գործող ֆերմենտների (թքի և ենթաստամոքսային գեղձի կողմից արտադրված  $\alpha$ -ամիլազների) ազդեցության շնորհիվ: Լուծույթներում միշտ առկա են մալթոզի բոլոր ձևերը, բայց գերակշռում են  $\alpha$ - և  $\beta$ - անոմերների պիրանոզային ձևերը: Շնորհիվ բաց ձևի գոյության, դիսախարիդները կարող են մոնոսախարիդների նման վերականգնել մետաղների իոնները:

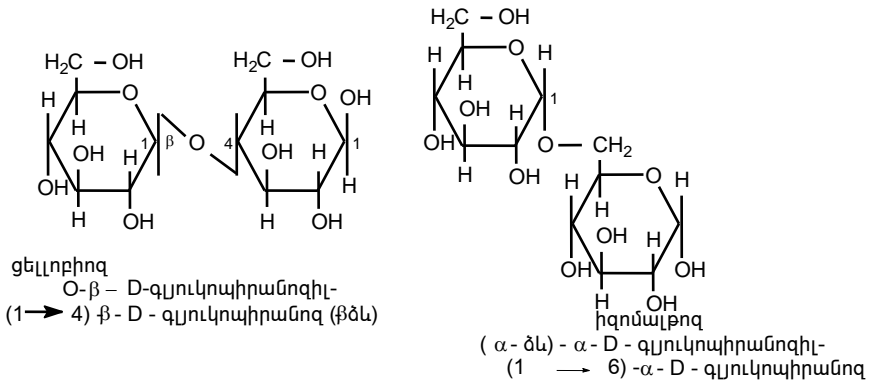




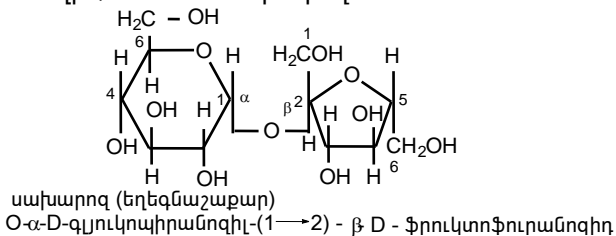
Արդյունքում ալդեհիդային խումբը օքսիդանում է, վերածվելով կարբօքսիլ խմբի: Առաջացած միացությունները կոչվում են բիոնաթթուներ: Նման հատկություններ են ցուցաբերում կաթնաշաքարը՝ լակտոզը, որի լուծույթը նույնպես տաուտամեր ձևերի խառնուրդ է.



Գլիկոզիդային կապը կարող է առաջանալ մաս C2, C3, C4, C6 դիրքերում գտնվող հիդրօքսիլ խմբերի հաշվին. օրինակ իզոմալթոզում գլիկոզիդային կապը գոյացել է առաջին մոլեկուլի C1 և երկրորդ մոլեկուլի C6 միջև:



Որոշ դեպքերում գլիկոզիդային կապի առաջացմանը մասնակցում են երկու մոնոսախարիդների կիսաացետալային խմբերը, այնպես, ինչպես դա տեղի է ունենում սախարոզում.

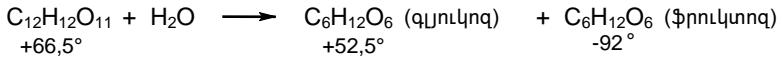


Սախարոզում չկա ազատ կիսաացետալային հիդրօքսիլ խումբ: Նման օլիգոսախարիդները չունեն տաուտամեր ձևեր, չեն ցուցաբերում վերականգնողական հատկություններ և կոչվում են **չվերականգնող** օլիգոսախարիդներ: Նման կառուցվածք ունեցող դիսախարիդների թարմ ջրային լուծույթները չեն ենթարկվում մուտառոտացիայի:

### 11.2.1. Օլիգոսախարիդների քիմիական հատկությունները

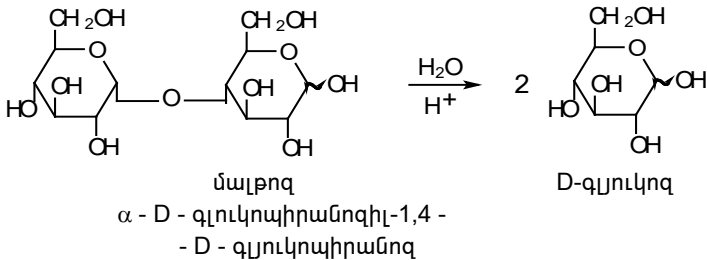
Դիսախարիդները ենթարկվում են հիդրոլիզի: Օրգանիզմում հիդրոլիզը կատարվում է գլիկոզիդազ ֆերմենտների ազդեցությամբ: Սախարոզը (ինվերտային շաքար) սննդի ածխաջրերի հիմնական աղբյուրն

է, հեշտությամբ հիդրոլիզվում է թքի ֆերմենտներով, առաջացնելով գլյուկոզ և ֆրուկտոզ:



Սախարոզը ինվերտային շաքար է կոչվում, քանի որ նա օպտիկապես աջ պտտող շաքար է, իսկ հիդրոլիզի արդյունքում առաջացած միացությունների՝ գլյուկոզի և ֆրուկտոզի էկվիմոլյար խառնուրդի պտտման ուղղությունը ձախն է. այսինքն տեղի է ունենում պտտման ուղղության փոփոխություն (inversion- փոխել ուղղվածությունը): Բերված հիդրոլիզի սխեմայից երևում է, որ առաջացած մոնոսախարիդների պտտման անկյունները և ուղղությունները կտրականապես տարբերվում են և ֆրուկտոզի ունակությունը գերակշռում է:

Լակտոզի հիդրոլիզից առաջանում են գլյուկոզ և գալակտոզ, մալիկոզի հիդրոլիզից երկու գլյուկոզ՝



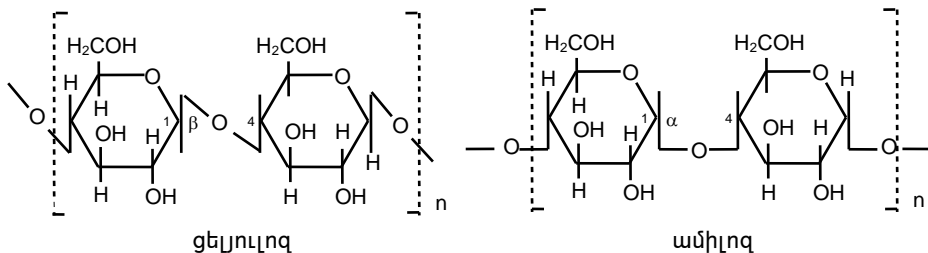
Օլիգոսախարիդների քիմիական հատկությունները հիմնականում կրկնում են մոնոսախարիդների հատկությունները: Լաբորատոր պայմաններում հիդրոլիզը կատարվում է թթվային միջավայրում, որի հետևանքով առաջանում է օլիգոսախարիդի կազմի մեջ մտնող մոնոսախարիդների խառնուրդ:

### 11.3. ՊՈԼԻՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ

Մոնոսախարիդների կամ նրանց ածանցյալների պոլիկոնդենսացման պրոդուկտները կոչվում են պոլիսախարիդներ: Մոնոմերները այդ միացություններում կապված են միմյանց հետ գլիկոզիդային կապերով: Պոլիսախարիդները կարող են լինել ճյուղավորված և չճյուղավորված: Պոլիսախարիդների կազմի մեջ մտնում են զանազան մոնոսախարիդներ. D - գալակտոզ, D - գլյուկոզ, D - գլյուկուրոնաթթու և այլն:

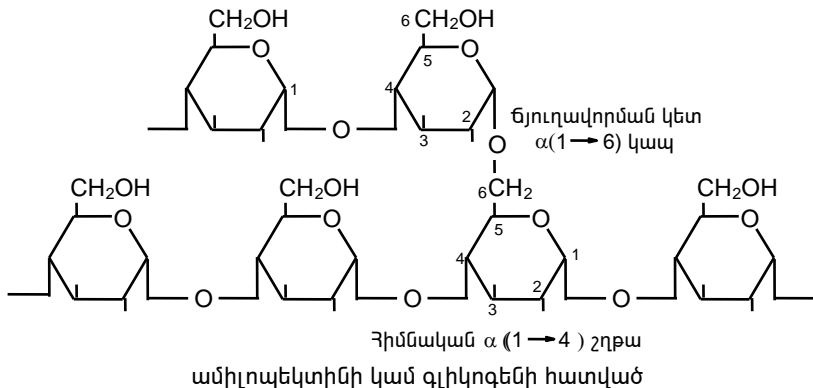
### 11.3.1. Գոնոպոլիսախարիդներ

Եթե պոլիսախարիդները կազմված են միևնույն մոնոսախարիդների մնացորդներից, ապա նրանք կոչվում են **հոմոպոլիսախարիդներ կամ գլիկաններ**: Գլիկանները կարող են լինել հեքսոզաններ և պենտոզաններ: Կախված մոնոսախարիդի բնույթից տարբերում են գլյուկաններ (որոնք կազմված են միայն գլյուկոզի մնացորդներից), մանաններ, գալակտաններ և այլն: Երկրագնդի վրա ամենատարածված օրգանական միացությունը **ցելյուլոզ** (բջջանյութ) է, որը կազմված է 1,4- գլիկոզիդային կապով կապված  $\beta$ -D-գլյուկոպիրանոզի մնացորդներից, ունի կարևոր կառուցվածքային, հենարանային ֆունկցիա բուսական աշխարհում և անհրաժեշտ է որպես սննդի բաղադրամաս կենդանական աշխարհի ներկայացուցիչների համար:



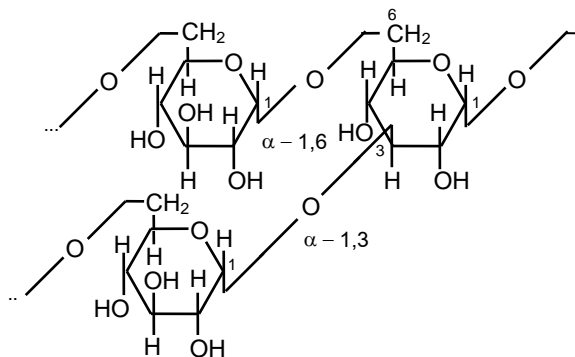
Բույսերում ածխաջրերի պահեստային կամ պաշարային ձևն է **օսլան**, որը կազմված է գծային կառուցվածք ունեցող **ամիլոզից** (10-20%), և ճյուղավորված **ամիլոպեկտինից** (80 %): Ամիլոզը կազմված է  $\alpha$ -1,4-գլիկոզիդային կապերով կապված D-գլյուկոպիրանոզի մնացորդներից:

Ամիլոպեկտինի ճյուղավորումը կատարվում է հիմնական շղթայի յուրաքանչյուր 20 - 25 մոնոսախարիդային մնացորդի մոտ 1,6- $\alpha$ - գլիկոզիդային կապերի առաջացմամբ: Կենդանական օրգանիզմում ածխաջրերի պահեստային ձևը **գլիկոգեն** պոլիսախարիդն է (կենդանական օսլա), որը կառուցվածքով նման է ամիլոպեկտինին, սակայն ավելի ճյուղավորված է. կողմնային շղթաները կարող են գոյանալ յուրաքանչյուր 6-րդ, 8-րդ մոնոսախարիդի մոտ: Մոնոսախարիդները գլիկոգենում կապված են միմյանց հետ հիմնականում  $\alpha$ -1,4 - և  $\alpha$  - 1,6 գլիկոզիդային կապերով:



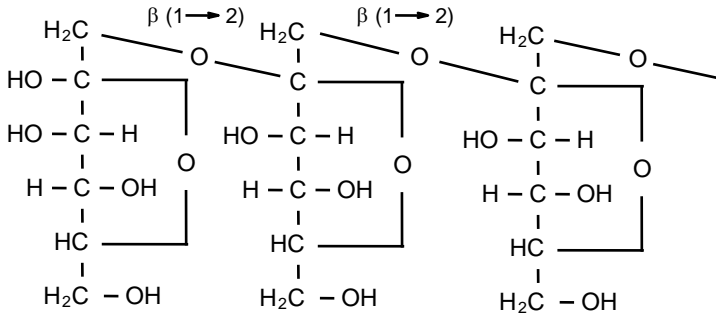
**Դեքստրան:** Դեքստրանները մանրէների հիմնական պոլիսախարիդներն են: Այժմ մշակված են դեքստրանների արդյունաբերական ստացման եղանակներ միկրոբիոլոգիական սինթեզի ճանապարհով: Դեքստրանները կազմված են  $\alpha$ -D-գլյուկոպիրանոզային մնացորդներից. մոլեկուլները խիստ ճյուղավորված են: Կապի հիմնական ձևն է  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ , իսկ ճյուղավորման հատվածներում  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ,  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ ,  $\alpha(1 \rightarrow 2)$ :

Դեքստրանները օգտագործում են արյան փոխարինիչների պատրաստման համար (պոլիգլյուկին): Ատամների վրա զարգացող մանրէները նույնպես արտադրում են դեքստրան, որը հայտնաբերվում է ատամների վրա գոյացող նստվածքի կազմում:



դեքստրանի հատվածը

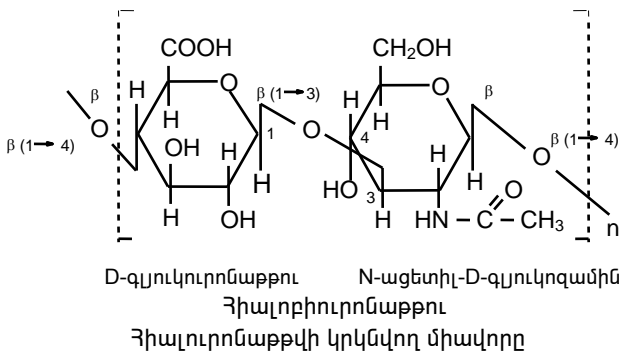
Մեկ այլ պոլիսախարիդ, որի մոնոմերն է D-ֆրուկտոզի մնացորդը, կոչվում է **ինուլին**: Ինուլինը սոխի, սխտորի և մի շարք այլ մթերքների պահեստային պոլիսախարիդն է և օգտագործվում է ֆրուկտոզի արտադրության համար:



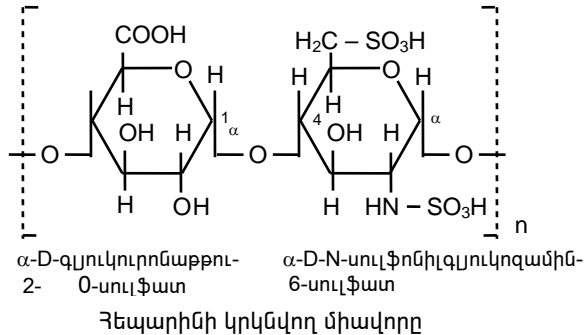
Ինուլինի մոլեկուլի մի հատվածը

### 11.3.2. Հետերոպոլիսախարիդներ

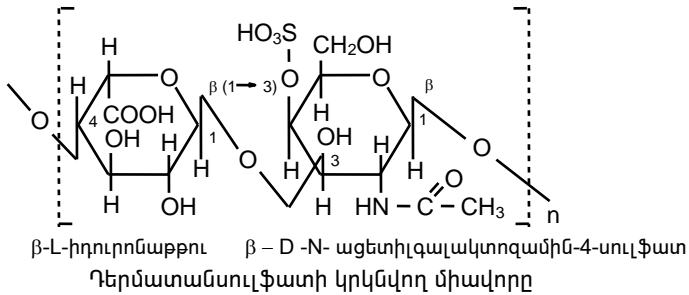
Կենդանի օրգանիզմներում կարևոր դեր ունեն հետերոպոլիսախարիդները, որոնք կազմված են տարբեր մոնոսախարիդների մնացորդներից: Հետերոպոլիսախարիդները հիմնականում կազմված են դիսախարիդային միավորներից: Առավել մեծ նշանակություն ունեն հիալուրոնաթթուն, հեպարինը, խոնդրոիտինսուլֆատները և այլն: Շարակցական հյուսվածքի հիմնական պոլիսախարիդն է հիալուրոնաթթուն, որը առաջին անգամ անջատվել է ապակյա մարմնից և սինովիալ հեղուկից, իսկ հետագայում հայտնաբերվել է մաշկում, պորտալարում, հենուլիտիկ ստրեպտոկոկում և այլն: Հիալուրոնաթթվի հիդրոլիզից առաջանում են D-գլյուկուրոնաթթու, D-գլյուկոզամին և քացախաթթու. մոլեկուլն ունի գծային կառուցվածք, ճյուղավորված չէ, մոլեկուլային զանգվածը տատանվում է երեքից ութ միլիոնի սահմաններում: Հյուսվածքներում հանդիպում է ինչպես ազատ, այնպես էլ սպիտակուցների հետ (աղանման) կապված:



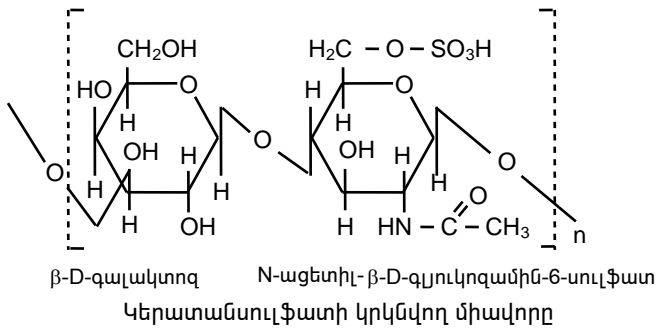
**Յեպարին:** Յեպարինը արյան հակամակարոդիչ (հակակոագուլյանտ) գործոնն է, հայտնաբերվել է նաև լյարդում, փայծախում, թոքերում, վահանագեղձում: Յեպարինի կրկնվող օղակը բաղկացած է D-գլյուկուրոնաթթվից և D-գլյուկոզամինից, որում ամինախումբը և հիդրօքսիլ խմբերից որևէ մեկը կապված են ծծմբական թթվի մնացորդի հետ:



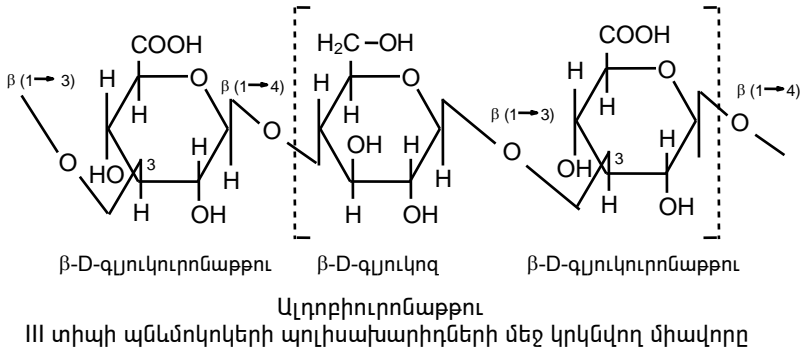
**Խոնդրոիտինսուլֆատները** զանազան հյուսվածքներում ներկայացված են իրենց երեք հիմնական ձևերով՝ A, B, C: Խոնդրոիտինսուլֆատ B-ն (որը հայտնի է նաև որպես  $\beta$ -հեպարին) և ավելի ուշ մաշկից անջատված դերմատանսուլֆատը պոլիսախարիդներ են, որոնց կրկնվող միավորը կազմված է L-իդուրոնաթթվի և N-ացետիլգալակտոզամինսուլֆատից:



Ամինագլիկանների շարքին է պատկանում նաև **կերատանսուլֆատը**, որի կրկնվող միավորը կազմված է  $\beta$ -D-գալակտոզի և N-ացետիլ- $\beta$ -D-գլյուկոզամին-6- սուլֆատի մնացորդներից:



Սուկոպոլիսախարիդները կարևոր նշանակություն ունեն մաև մանրէների նյութափոխանակության և գոյատևման համար: Օրինակ, պնևմոկոկեր II և III պատիճներում հայտնաբերվել են սպեցիֆիկ պոլիսախարիդներ (ալոբիոլոնաթուններ), որոնք օժտված են անտիգենային հատկություններով.



## 11.4. ԳԼԻԿՈՊՐՈՏԵԻՆՆԵՐ

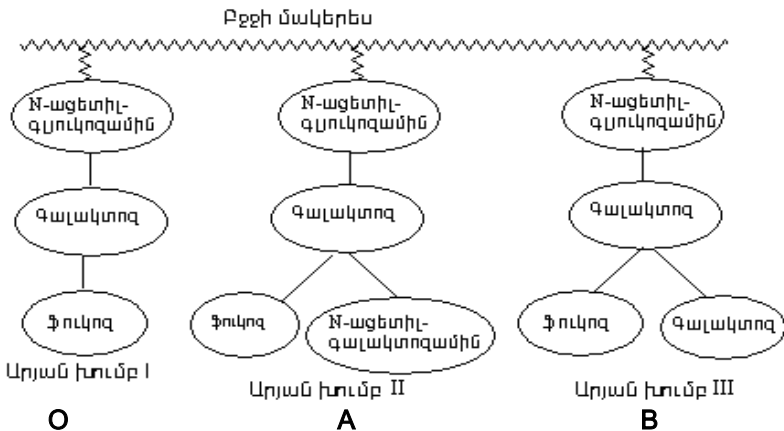
Օլիգո- և պոլիսախարիդները հաճախ են մտնում խառը բիոպոլիմերների կազմի մեջ, որոնցից կարևոր կենսաբանական դեր ունեն **գլիկոպրոտեինները**: Այդ միացություններում սպիտակուցները սովորաբար կովալենտ կապով կապված են ածխաջրատային շղթաների հետ: Գլիկոպրոտեինների խմբին են պատկանում իմունոգլոբուլինները և արյան խմբային նյութերը: Ըստ կառուցվածքի դրանք բիոպոլիմերներ են, որտեղ սպիտակուցային շղթային միացած են բազմաթիվ ածխաջրային շղթաներ, հիշեցնելով փորձանոթներ լվացող խոզանակներ: Ածխաջրային մասի զանգվածը կազմում է ընդհանուրի 80%: Օլիգոսախարիդային հատվածների համար բնորոշ է վերականգնող ծայրերում մոնոսախարիդների (սովորաբար 3-5) որոշակի հաջորդականությունը: Այդ ծայրերը կոչվում են անտիգենային դետերմինանտներ և պայմանավորում են արյան խմբային



սպեցիֆիկությունը (նկ. 16): Դետերմինանտը փոխվելու դեպքում արյան խումբը նույնպես կփոխվի: Արյան A-խմբի անտիգենային դետերմինանտն է N-ացետիլգալակտոզամինը, B -խմբինը՝ D-գալակտոզը, O -խմբինը՝ L-ֆուկոզը:

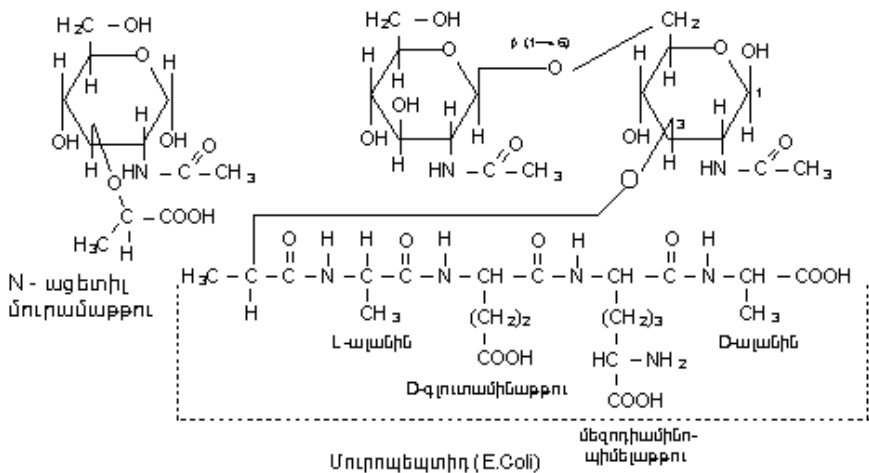
70-ական թվականներին, մշակելով B (III) - խմբի արյան էրիթրոցիտները գալակտոզիդազ ֆերմենտով, որը հիդրոլիզում է գալակտոզի հետ առաջացած գլիկոզիդային կապը, ստացել են O(I)-խմբի դետերմինանտները, այսինքն արյան III-խմբի էրիթրոցիտները վերածվել են I-խմբի էրիթրոցիտների:

Խառը բիոպոլիմերներում ածխաջրային հատվածը սպիտակուցի շղթայի հետ կապվում է երկու հնարավոր եղանակներով՝ C-N-գլիկոզիդային և C-O-գլիկոզիդային կապերով: Սովորաբար սպիտակուցային հատվածը գտնվում է բջջի թաղանթում, իսկ ածխաջրայինը սուզված է շրջապատող հեղուկ միջավայրի մեջ, ապահովելով բջջի և միջավայրի կապը:



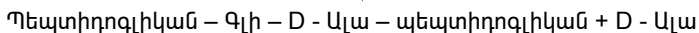
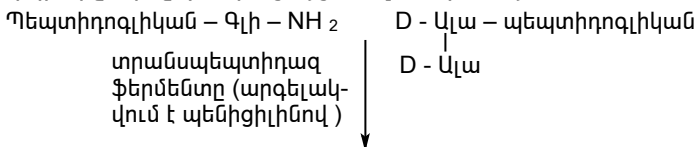
**Նկ. 16.** Արյան խմբերի անտիգենային դետերմինանտները

Մանրէների բջջաթաղանթը, ի տարբերություն բարձրագույն օրգանիզմների, ունի պաշտպանական ծածկ՝ պատ: Մանրէների բջջապատը կառուցված է ածխաջրերից և պեպտիդներից կազմված միավորներից, օրինակ E.Coli-ից անջատված մուրոպեպտիդ C6 -ի կառուցվածքը հետևյալն է.



Թքի հակաբակտերիալ ակտիվությունը պայմանավորված է նրանով, որ լիզոցիմի (ֆերմենտի) հիդրոլիտիկ ազդեցության շնորհիվ քայքայվում են պոլիսախարիդային շղթայի գլիկոզիդային կապերը, այսինքն քայքայվում են մանրէների պատերը և դրանում է կայանում լիզոցիմի ազդեցության քիմիական մեխանիզմը:

Մանրէների բջջապատի սինթեզի վերջին փուլում գլիկոպրոտեինները փոխազդում են միմյանց հետ, առաջացնելով եռաչափ ցանց: Նշված պրոցեսը կատարվում է ֆերմենտների ազդեցությամբ, որի արդյունքում առաջանում են կապեր՝ մեկ շղթայի D-Ալա մնացորդի և մյուս շղթայի Գլի-մնացորդի միջև, ինչպես դա ցույց է տված սխեմայում.



Պենիցիլինի հակաբակտերիալ ազդեցության մեխանիզմը տարբերվում է լիզոցիմի ազդանման մեխանիզմից. պենիցիլինի կոնֆիգուրացիան նման է պեպտիդոգլիկանի Ալա-Ալա-ծայրային կառուցվածքին և նա կարող է զբաղեցնել տրանսպեպտիդազ ֆերմենտի (բջջաթաղանթի սինթեզը ապահովող) ակտիվ կենտրոնը, առաջացնելով անուր, չքանդվող կապ ֆերմենտի և պենիցիլինի  $\beta$ -լակտամային օղակի կարբոնիլ խմբի միջև: Այս փոխազդեցության հետևանքով խանգարվում է բջջի պատի սինթեզը, ամբողջականությունը, ձևավորումը և բջջի պարունակությունը արտահոսում է արդյունքում բջիջը մահանում է: Բարձրագույն օրգանիզմները նման բջջապատեր չունեն, հետևաբար պենիցիլինը տոքսիկ է միայն մանրէների համար:

## 12. ԼԻՊԻԴՆԵՐ

Այս անվան տակ միավորված են մեծ և համեմատաբար տարակառույց միացություններ, որոնց ներկայացուցիչները պարունակվում են կենդանական և բուսական հյուսվածքներում, անլուծելի են ջրում, լուծելի՝ միայն ցածր բևեռայնություն ունեցող (ոչ բևեռային) լուծիչներում (եթեր, բենզոլ, պետրոլեինային եթեր և այլն):

Կենդանի օրգանիզմներում լիպիդները կատարում են բազմազան ֆունկցիաներ՝ էներգետիկ, պաշտպանողական, կառուցվածքային, կարգավորիչ և մտնում են բոլոր կենսաթաղանթների կազմի մեջ:

Լիպիդների մոլեկուլներում առկա են բևեռացված (հիդրոֆիլ) և ոչ բևեռացված (հիդրոֆոբ) խմբավորումներ: Յետևաբար, լիպիդներն ունեն խնամակցություն և՛ ջրային, և՛ ոչ ջրային ֆազերի հանդեպ, այսինքն՝ լիպիդները դասվում են բիֆիլ միացությունների շարքին, որոնք կարող են կատարել իրենց ֆունկցիաները ֆազերի բաժանման սահմանում:

Լիպիդները ըստ հիդրոլիզի ենթարկվելու ունակության բաժանվում են երկու մեծ խմբերի՝ **օճառացվող և չօճառացվող**:

Օճառացվող լիպիդները հիդրոլիզվում են թթվային և հիմնային միջավայրում: Յիմնային հիդրոլիզի ընթացքում առաջանում են կարբոնաթթուների աղեր, գլիցերին և այլ միացություններ: Բարձրագույն կարբոնաթթուների աղերը կոչվում են **օճառներ**: Չօճառացվող լիպիդները հիդրոլիզի չեն ենթարկվում:

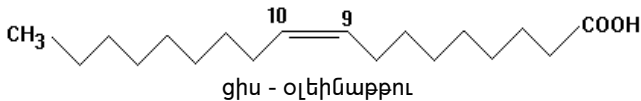
### 12. 1. Ճարպաթթուներ

Կարբոնաթթուները, այդ թվում բարձրագույն, առաջին անգամ անջատվել են ճարպերից և ստացել ճարպաթթուներ անվանումը: Այդ միացությունները մտնում են բազմաթիվ լիպիդների կազմի մեջ, ացիլացնելով համապատասխան հիդրօքսիլ խմբերը կամ ամինախմբերը: 9-րդ-ադյուսակում բերված են առավել կարևոր կենսաբանական դեր ունեցող կարբոնաթթուները:

**Աղյուսակ 9.**

Անունը	«C»-ի և կրկնակի կապերի թիվը	Բանաձևը
<b>Հագեցած թթուներ</b>		
կարագաթթու	C <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
կապրոնաթթու	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
կապրիլաթթու	C <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
կապրինաթթու	C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
լաուրինաթթու	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
միրիստինաթթու	C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
պալմիտինաթթու	C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
ստեարինաթթու	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
արախիդինաթթու	C <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
<b>Չհագեցած կարբոնաթթուներ</b>		
օլեինաթթու	C <sub>18:1</sub>	
էլաիդինաթթու	C <sub>18:1</sub>	
լինոլաթթու	C <sub>18:2</sub>	
լինոլենաթթու	C <sub>18:3</sub>	
արախիդոնաթթու	C <sub>20:4</sub>	

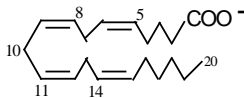
Կենսաբանական կարևոր դեր ունեցող ճարպաթթուները, սովորաբար, զույգ թվով ածխածին պարունակող չճյուղավորված շղթայով միացություններ են: ճարպաթթուները կարող են լինել հագեցած և չհագեցած: Չհագեցած ճարպաթթուները կարող են պարունակել մեկ և ավելի կրկնակի կապեր, հետևաբար լինել ցիս - կամ տրանս-կոնֆիգուրացիայի՝



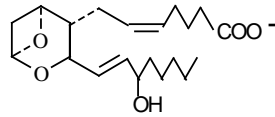
Կրկնակի կապերը միմյանցից անջատվում են մեթիլենային խմբերով: Բնական ծագում ունեցող ճարպաթթուներում ածխածինների թիվը տատանվում է 4 - 22, բայց հիմնականում հանդիպում են 16-18 ածխածին պարունակողները: Դա պայմանավորված է ճարպաթթուների բիոսինթեզի յուրահատկություններով: Մարդու օրգանիզմում հագեցած ճարպաթթուները

րից առավել կարևոր նշանակություն ունեն պալմիտինաթթուն և ստեարինաթթուն, իսկ չհագեցածներից՝ օլեինա-, լինոլա-, լինոլենա- և արախիդոնաթթուները: Լինոլաթթուն և լինոլենաթթուն չեն սինթեզվում օրգանիզմում, անպայման պետք է գտնվեն սննդամթերքում, քանի որ անհրաժեշտ են նորմալ կենսագործունեության համար, կոչվում են նաև անփոխարինելի (եսենցիալ) և դասվում են վիտամինների խմբին (վիտամին F): Օրվա ընթացքում անհրաժեշտ է ընդունել մոտ 5 գրամ էսենցիալ ճարպաթթուներ: Այդ թթուները հիմնականում պարունակվում են բուսական յուղերում:

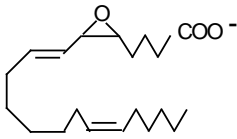
Արախիդոնաթթուն յուրահատուկ տեղ է գրավում այս խմբում, քանի որ հանդիսանում է բազմաթիվ կենսակարգավորիչների՝ պրոստագլանդինների, լեյկոտրիենների, տրոմբոքսանների, պրոստացիկլինների նախորդող միացությունը:



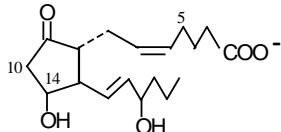
արախիդոնաթթու,  
5,8,11,14- էլկոզատետրաենաթթու



տրոմբոքսան A<sub>2</sub> (TXA<sub>2</sub>)

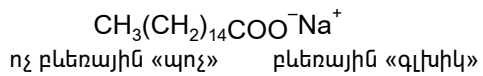


լեյկոտրիեն A<sub>4</sub> (LTA<sub>4</sub>)



պրոստագլանդին E<sub>2</sub> (PGE<sub>2</sub>)

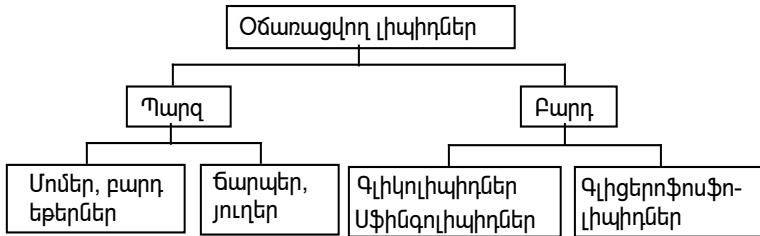
Չագեցած ճարպաթթուները 20°C պայմաններում պինդ, մոմանման նյութեր են, չհագեցածները նույն պայմաններում գտնվում են հեղուկ վիճակում: Բարձրագույն ճարպաթթուները, շնորհիվ իրենց կազմի մեջ գտնվող խոշոր ոչ բևեռային ածխաջրածնային ռադիկալի (մոլեկուլի հիդրոֆոբ հատված), չեն լուծվում ջրում: Սակայն ճարպաթթուների կալիումական, նատրիումական և ամոնիումի աղերը, որոնք պարունակում են բարձր բևեռայնություն ունեցող կարբօքսիլ խմբի անիոն (օճառները), հիդրոլիզվում են ջրում և լավ լուծելի են՝



Բարձրագույն ճարպաթթուները օժտված են կարբոնաթթուներին բնորոշ բոլոր քիմիական հատկություններով, իսկ չհագեցած ճարպաթթուները տալիս են նաև ալկեններին բնորոշ ռեակցիաները (միացման, ճեղքման, օքսիդացման):

## 12.2. Օճառացվող լիպիդների դասակարգում

Օճառացվող լիպիդների դասակարգումը սխեմատիկորեն բերված է նկ. 17 -ում:



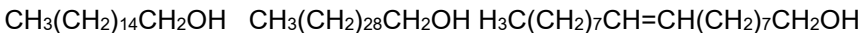
Նկ. 17

## 12.3. Պարզ լիպիդներ

Պարզ լիպիդների խմբին են պատկանում մոմերը և ճարպերը:

### 12.3.1. Մոմեր

**Մոմերն**, ըստ կառուցվածքի, կարբոնաթթուների և բարձրամոլեկուլային միատոմ սպիրտների բարդ եթերներ են:

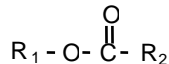


ցետիլ ալկոհոլ

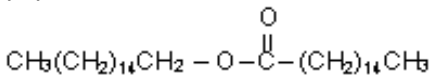
միրիցիլ ալկոհոլ

օլեին ալկոհոլ

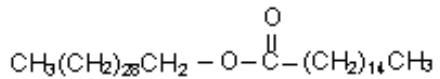
Ըստ ծագման լինում են կենդանական (մեղրամոմ, լանոլին, սպերմացետ), բուսական և սինթետիկ մոմեր: Մոմերի ընդհանուր բանաձևն է՝



Նրանք պաշտպանական շերտ են առաջացնում պտուղների, տերևների, մաշկի, փետուրների մակերեսին: Օրինակ, մեղրամոմը՝ միրիցիլպալմիտատը, իրենից ներկայացնում է միրիցիլ սպիրտի և պալմիտինաթթվի բարդ եթեր՝



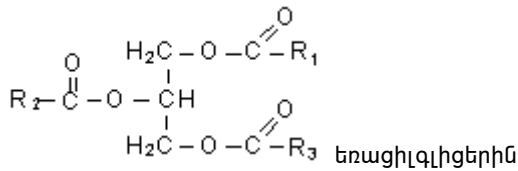
ցետիլպալմիտատ



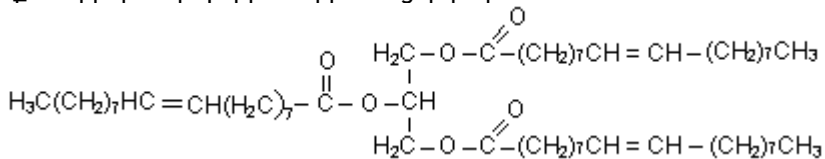
միրիցիլպալմիտատ

### 12.3.2. Ճարպեր և յուղեր

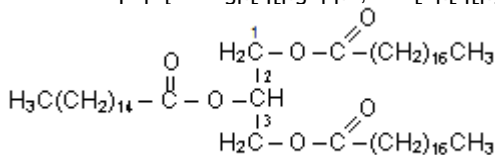
**Չեզոք ճարպեր, գլիցերոլիպիդներ, եռացիլգլիցերիններ** - այս բոլոր անվանումները վերաբերվում են ճարպերին և յուղերին, որոնք ըստ կառուցվածքի իրենցից ներկայացնում են գլիցերինի և բարձր ճարպաթթուների էթերներ՝



Եռացիլզլիցերինները մարդու օրգանիզմում ծառայում են որպես պահեստային նյութ, գտնվում են հիմնականում ճարպային դեպոներում (ենթամաշկային թաղանթանյութ, ճարպոն), հանդես են գալիս որպես էներգիայի աղբյուր և կրում են կարևոր պաշտպանողական դեր մեխանիկական (հարվածներ) և ֆիզիկական (ցածր ջերմաստիճան) գործոնների ազդեցության դեպքում: Բնական աղբյուրներից անջատվում են հիմնականում զլիցերինի լրիվ եթերներ՝ եռացիլզլիցերիններ: Պինդ եռացիլզլիցերիններն անվանում են ճարպեր, իսկ հեղուկներն՝ յուղեր: Կենդանական ծագում ունեցող եռացիլզլիցերիններում գերակշռում են հազեցած ճարպաթթուները, իսկ բուսական ծագում ունեցողներում՝ չհազեցածները: Եռացիլզլիցերինները լինում են **պարզ և խառը**: Պարզ եռացիլզլիցերինների բաղադրության մեջ մտնում են միևնույն ճարպաթթվի մնացորդներ, իսկ խառը եռացիլզլիցերիդի կազմության մեջ՝ երկու կամ երեք տարբեր ճարպաթթուների մնացորդներ:

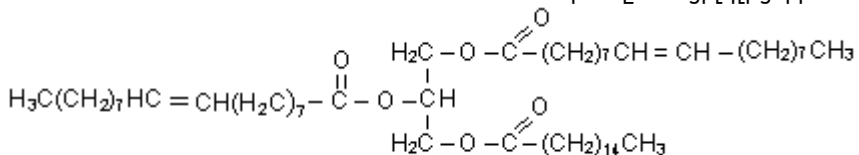


պարզ եռացիլզլիցերին, եռօլեիլզլիցերին, եռօլեին



1.3-դիստեարոպալմիտին

խառը եռացիլզլիցերին



1.2-դիօլեոպալմիտին

խառը եռացիլզլիցերին

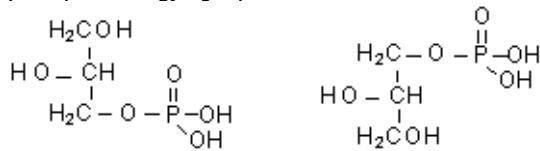
Բնական ծագում ունեցող ճարպերը իրենցից ներկայացնում են խառը եռացիլգլիցերինների խառնուրդ և բնութագրվում են առանձին ճարպաթթուների տոկոսային պարունակությամբ և չհագեցվածության աստիճանով՝ յոդային թվով: Եռացիլգլիցերինները անվանվում են սիստեմատիկ անվանակարգով և, ավելի հաճախ, գործածական անուններով:

Տարբեր հյուսվածքներից անջատված եռացիլգլիցերինները զգալիորեն տարբերվում են իրենց կազմով: Այսպես, ենթամաշկային թաղանթանյութը հարուստ է հագեցած, իսկ լյարդի ճարպերը՝ չհագեցած ճարպաթթուներով:

## 12.4. Բարդ լիպիդներ

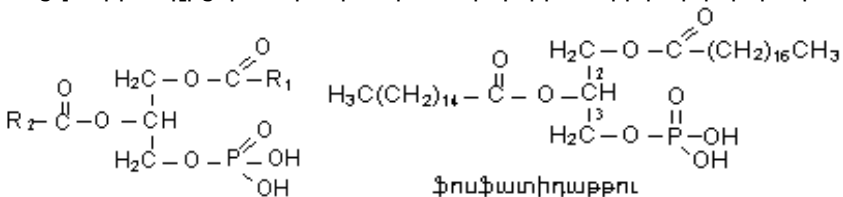
### 12.4.1. Ֆոսֆոլիպիդներ

Ֆոսֆոլիպիդները բարդ կառուցվածք ունեցող լիպիդներ են: Նրանց կազմի մեջ են մտնում բազմատոմ սպիրտներ (գլիցերին կամ սֆինգոզին), ճարպաթթուներ, ֆոսֆորական թթու, ամինասպիրտ կամ բազմատոմ ցիկլիկ սպիրտ (ինոզիտ): Ըստ բազմատոմ սպիրտի լինում են գլիցերոֆոսֆոլիպիդներ և սֆինգոֆոսֆոլիպիդներ: Գլիցերոֆոսֆոլիպիդները բջջաթաղանթների գլխավոր լիպիդային բաղադրամասերն են և ըստ կառուցվածքի՝ գլիցերո-3-ֆոսֆատի ածանցյալներ են: Գլիցերո-3-ֆոսֆատի կազմում կա ասիմետրիկ ածխածնի ատոմ, և այդ միացությունը կարող է գոյություն ունենալ երկու ստերեոիզոմերների ձևով: Բնական գլիցերոֆոսֆոլիպիդներն ունեն նույն կոնֆիգուրացիան և հանդիսանում են L - գլիցերո - 3 - ֆոսֆատի ածանցյալներ՝



L - գլիցերո - 3 - ֆոսֆատ

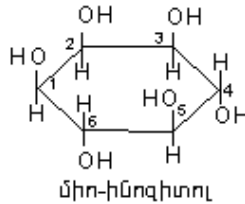
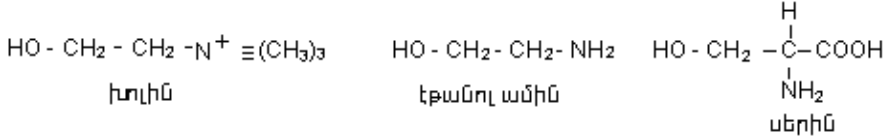
Գլիցերոֆոսֆոլիպիդների մեջ առավել կարևոր նշանակություն ունեն L-ֆոսֆատիդաթթուների բարդ եթերները: L-ֆոսֆատիդաթթուները ըստ կառուցվածքի L-գլիցերո-3-ֆոսֆատի և ճարպաթթուների բարդ եթերներ են՝



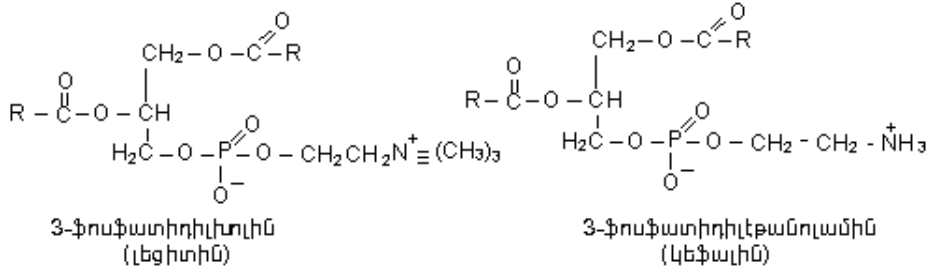
ֆոսֆատիդաթթու



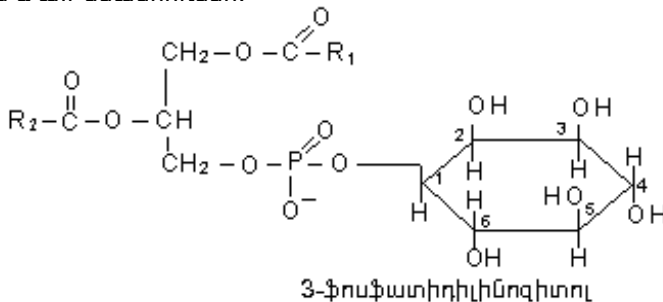
Ֆոսֆոլիպիդների կազմի մեջ մտնող ազոտ պարունակող միացությունները (խոլին, էթանոլամին, սերին), որոնք էսթերային կապով կապված են ֆոսֆորական թթվի հետ, ընդունված է անվանել *«ազոտային հիմքեր»*



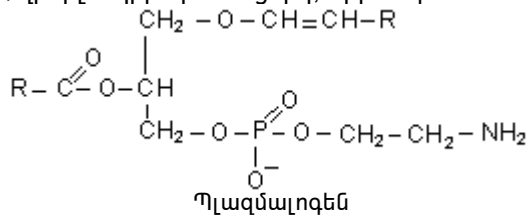
Ըստ «ազոտային հիմքերի», լինում են ֆոսֆատիդիլսերիններ, ֆոսֆատիդիլխոլիններ, ֆոսֆատիդիլէթանոլամիններ (սերինկեֆալիններ, լեցիտիններ, կոլամինկեֆալիններ):



Մի շարք ֆոսֆոլիպիդների կազմի մեջ ամինասպիրտի փոխարեն մտնում են բազմատոմ սպիրտներ՝ ինոզիտ (ցիկլիկ բազմատոմ սպիրտ), գլիցերին և այլ մնատոմներ:

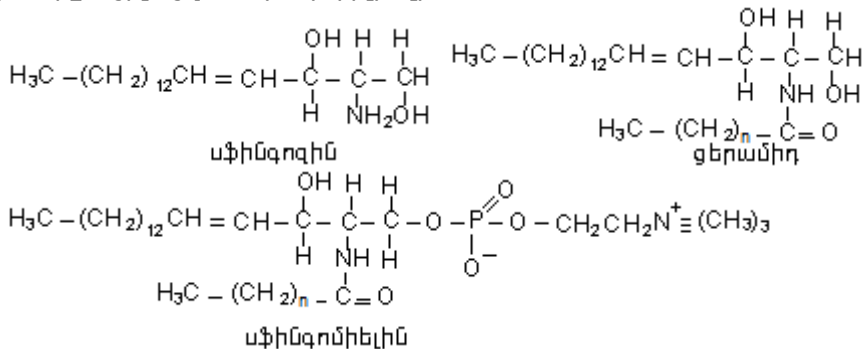


Ավելի քիչ քանակով են հանդիպում **պլազմալոգենները**: Նրանց կազմում ճարպաթթվի փոխարեն առաջին ածխածնի մոտ պարզ եթերային կապով միացած է վինիլ սպիրտի մնացորդ, օրինակ՝



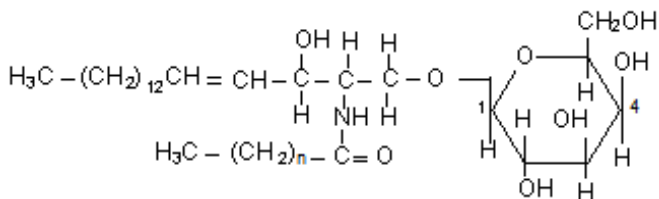
Պլազմալոգենները կազմում են կենտրոնական նյարդային համակարգի լիպիդների մոտ 10 %:

Աֆինգոֆոսֆոլիպիդները գլիցերոֆոսֆոլիպիդների կառուցվածքային անալոգներն են, որոնցում գլիցերինի փոխարեն ընդգրկված է C<sub>18</sub> երկատոմանի չհագեցած ամինասպիրտ՝ սֆինգոզինը: N-դիրքում ճարպաթթվով ացիլացված սֆինգոզինը կոչվում է **ցերամիդ**: Գլխավոր սֆինգոֆոսֆոլիպիդները սֆինգոմիելիններն են, որոնցում ցերամիդի C-1 հիդրօքսիլ խումբը ացիլացված է ֆոսֆորիլխոլինային խմբով:

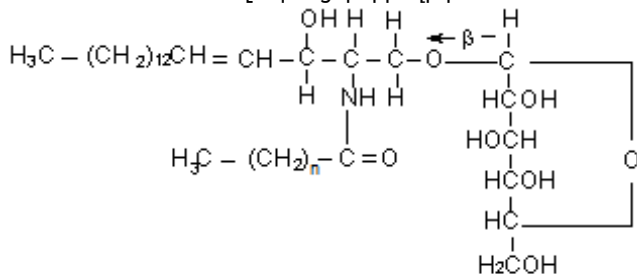


### 12.4.2. Գլիկոլիպիդներ

Գլիկոլիպիդները կազմված են սֆինգոզին ամինասպիրտի, ճարպաթթվի և ածխաջրային մնացորդներից: Հիմնական ներկայացուցիչներն են **ցերեբրոզինները** և **գանգլիոզինները**: Ցերեբրոզինների կազմի մեջ մտնում են մոնոսախարիդներ, առավել հաճախ գալակտոզ և գլյուկոզ:



Գալակտոցերեբրոզիդ



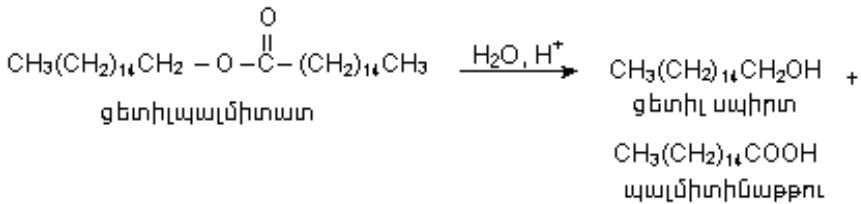
գլյուկոցերեբրոզիդ

Գանգլիոզիդները ավելի հարուստ են ածխաջրերով՝ նրանց կազմի մեջ մտնում է բարդ օլիգոսախարիդ: Առաջին անգամ գանգլիոզիդները անջատվել են ուղեղի գորշ նյութից:

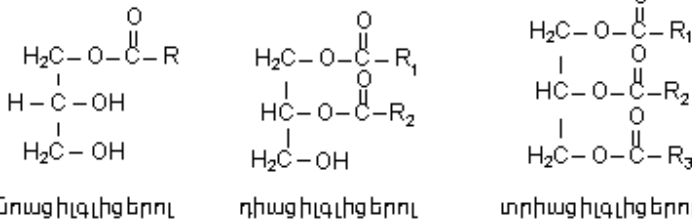
### 12.4.3. Օճառացվող լիպիդների քիմիական հատկությունները

#### 12.4.3.1. Լիպիդների հիդրոլիզը:

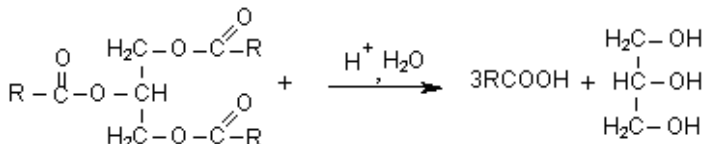
Օճառացվող լիպիդների կարևորագույն ռեակցիաներից է հիդրոլիզը: Այդ ռեակցիայի օգնությամբ պարզաբանվում են լիպիդների կառուցվածքը և ստացվում արդյունաբերական կարևոր նշանակություն ունեցող նյութեր՝ օճառներ: Լիպիդների մարսողությունը և հյուսվածքներում ճարպերի և լիպիդների նյութափոխանակությունը սկսվում է հիդրոլիզից: Արդյունաբերական պայմաններում հիդրոլիզն անցկացվում է թթուների կամ հիմքերի ներկայությամբ ջրային զուրոշիներով: Ռեակցիաները ընթանում են բիմոլեկուլային մուկլեաֆիլ տեղակալման մեխանիզմով (S<sub>N</sub>2): Մոմերի հիդրոլիզից առաջանում են բարձրագույն սպիրտներ և ճարպաթթուներ:



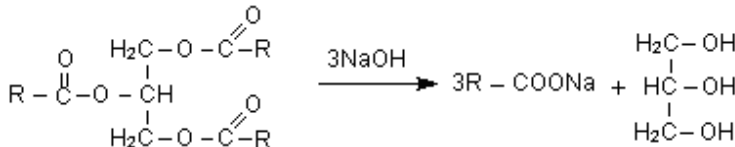
Օրգանիզմներում հիդրոլիզն ընթանում է ֆերմենտային եղանակով՝ լիպազների մասնակցությամբ: Ճարպերի լրիվ թթվային հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են ճարպաթթուներ և գլիցերին, մասնակի հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են նաև մոնոացիլգլիցերիններ, դիացիլգլիցերիններ:



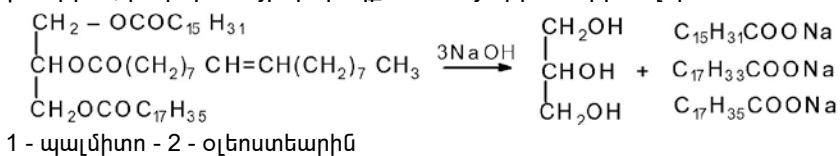
Լրիվ թթվային հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են ազատ ճարպաթթուներ և գլիցերին՝



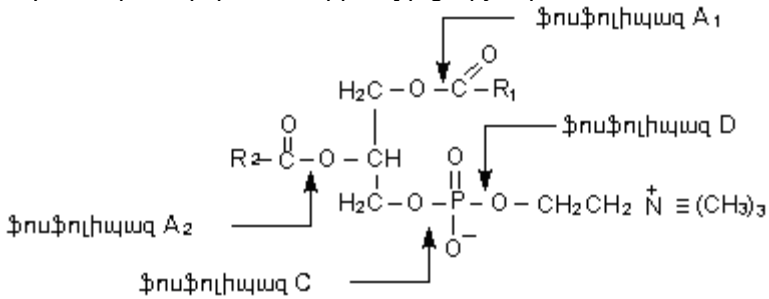
Ճարպերի հիմնային հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են գլիցերին և կարբոնաթթուների աղեր՝ սճառներ:



Օրինակ, 1-պալմիտ-2-օլեոստեարինի թթվային հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են մեկական պալմիտինաթթու, ստեարինաթթու և օլեինաթթու, իսկ հիմնայինի դեպքում՝ նույն թթուների աղեր:

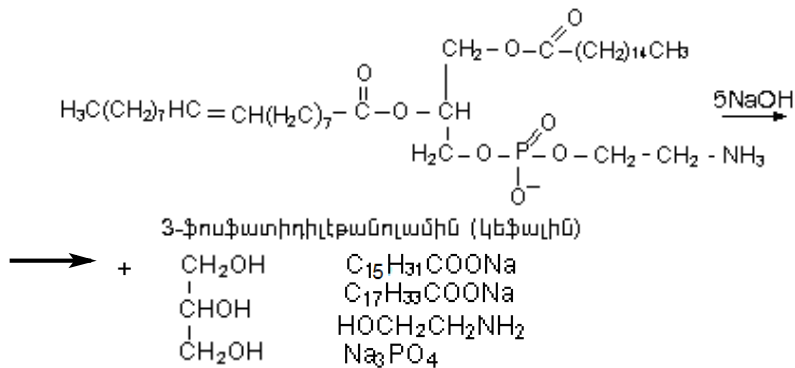


Կենդանական համակարգերում ֆոսֆոլիպիդները հիդրոլիզվում են համապատասխան ֆերմենտների ազդեցությամբ՝

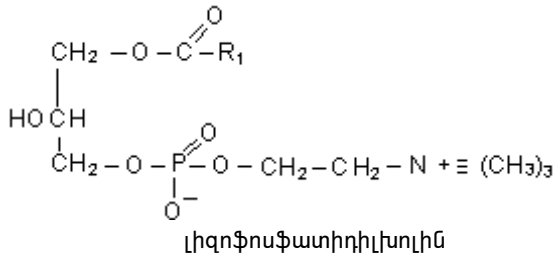


Ֆոսֆոլիպիդների հիդրոլիզի արդյունքում առաջանում են մակ ֆոսֆորական թթու, «ազոտային հիմքեր», ճարպաթթուներ և գլիցերին:

Հիմնային հիդրոլիզի պայմաններում առաջանում են գլիցերին, օճառներ և ֆոսֆորական թթվի աղեր՝



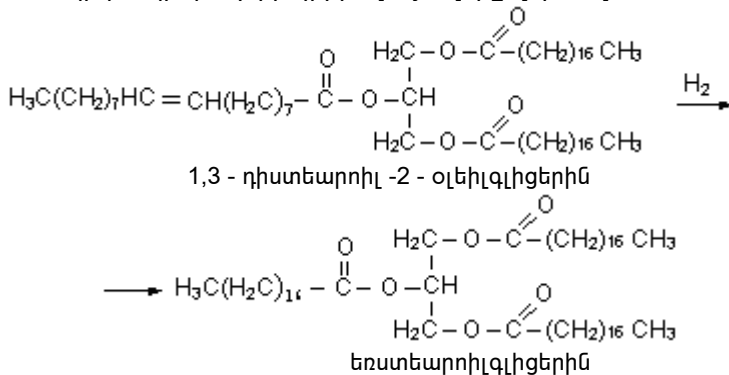
Եթե հիդրոլիզվում է միայն երկրորդ դիրքի էսթերային կապը, ապա առաջանում են լիզոֆոսֆոլիպիդներ: Օրինակ, օճի թույնի հեմոլիտիկ ազդեցությունը պայմանավորված է լիզոֆոսֆոլիպիդների առաջացումով:



Պլազմալոգեններում պարզ եթերային կապը քայքայվում է միայն թթվային միջավայրում:

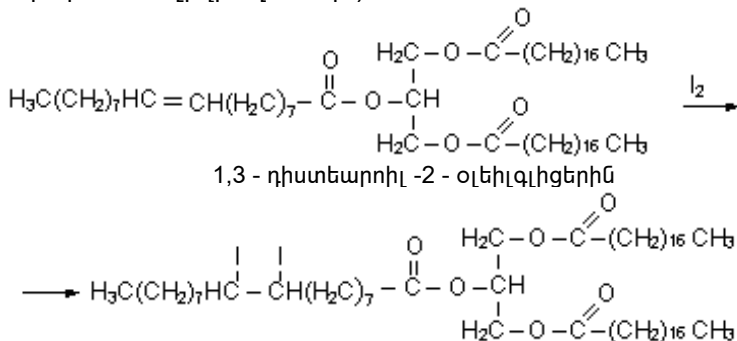
### 12.4.3.2. Միացման ռեակցիաներ:

Չհագեցած ճարպաթթուներ պարունակող լիպիդները կրկնակի կապերի դիրքերով միացնում են ջրածին, հալոգեններ, հալոգենա-ջրածիններ, ջուր (թթվային միջավայրում): Պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ, 160-200°C և 2-15 մթն. ճնշման պայմաններում ջրածինը միանում է կրկնակի կապերի դիրքով և յուղերը վերածվում են ճարպերի՝



Աղյուսաբերական եղանակով հեղուկ յուղերից պինդ ճարպերի ստացման հիմքում ընկած է այս ռեակցիան: Արհեստական կարագը՝ մարգարինը, իրենից ներկայացնում է հիդրոգենացված բուսական յուղի էմուլսիա կաթում, որին ավելացված են զանազան արոմատիզատորներ:

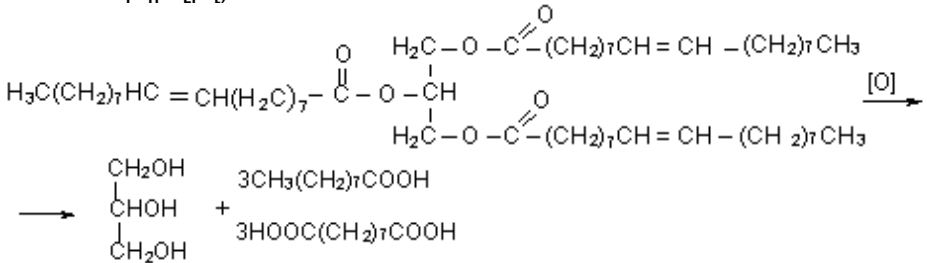
Կարևոր կիրառական նշանակություն ունի յոդի միացման ռեակցիան (քանակական անալիզի եղանակ է)



Այս ռեակցիայով որոշվում է լիպիդների չհագեցվածության աստիճանը, որն արտահայտվում է 100գ նյութին միացած յոդի գրամներով:

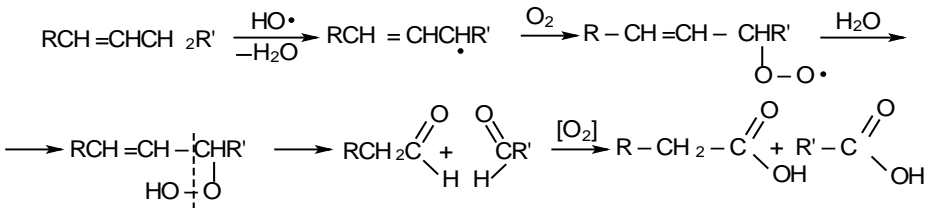
### 12.4.3.3. Օքսիդացման ռեակցիաներ

Լիպիդների և նրանց կառուցվածքային միավորների օքսիդացման ռեակցիաները բազմազան են: Օքսիդացումը հիմնականում գնում է կրկնակի կապերի դիրքերում: Լաբորատոր պայմաններում լիպիդները օքսիդացնում են կալիումի պերմանգանատով: Մեղմ պայմաններում, կալիումի պերմանգանատի ջրային լուծույթի ազդեցության արդյունքում ճարպաթթուներից և չհագեցած ճարպաթթուների մնացորդներ պարունակող լիպիդներից առաջանում են գլիկոլներ, իսկ խիստ պայմաններում ածխածին - ածխածին կապերի քայքայումով՝ համապատասխան թթուներ (միաժամանակ տեղի է ունենում հիդրոլիզ):



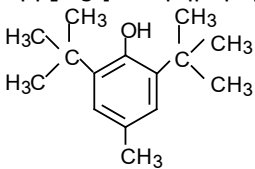
### 12.4.3.4. Գերօքսիդացնող (պերօքսիդային) օքսիդացում

Լիպիդների գերօքսիդային օքսիդացումը առավել կարևոր օքսիդացման պրոցես է կենդանի օրգանիզմների համար: Նորմալ պայմաններում այդ պրոցեսներն ընթանում են չափազանց դանդաղ, ունեն որոշակի նշանակություն նորմալ նյութափոխանակության համար և կարգավորվում են հակաօքսիդանտային համակարգով, որն ընդգրկում է մի շարք ցածրամոլեկուլային միացություններ, այդ թվում նաև տոկոֆերոլներ և հզոր ֆերմենտային համակարգ: Պերօքսիդային օքսիդացումն իրենից ներկայացնում է ազատ ռադիկալային շղթայական պրոցես: Օրգանիզմում ջրային լուծույթում երկաթի (II)-ի օքսիդացման արդյունքում գոյանում են HO• կամ HO<sub>2</sub>• ռադիկալներ, որոնք և գրոհում են լիպիդների կազմի մեջ հանդիպող կրկնակի կապերի հարևան դիրքում գտնվող մեթիլենային խմբերի վրա, առաջացնելով նոր, ակիլային տիպի ռադիկալ, որը կայուն է: Գոյացած ռադիկալն ունի մեզոմեր կառուցվածք և կարող է փոխանակվել երկու ուղղություններով: Ընթացքում առաջանում են միջանկյալ պրոդուկտներ, հիդրոպերօքսիդներ:

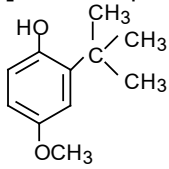


Հիդրօպերօքսիդները անկայուն են և նույնիսկ սենյակի ջերմաստիճանի պայմաններում քայքայվում են, առաջացնելով ալդեհիդներ, որոնց հետագա օքսիդացումից առաջանում են կարբոնաթթուներ: Այսինքն, գերօքսիդացման պայմաններում առաջանում է ավելի կարճ շղթա ունեցող չորս (մեկ կրկնակի կապի դեպքում) և ավելի մոնո- և դիկարբոնաթթուների խառնուրդ:

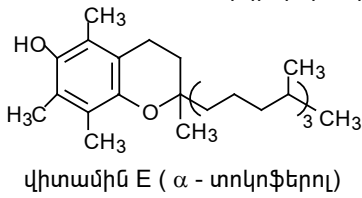
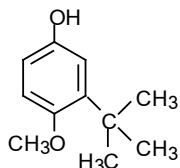
Որոշակի ինտենսիվությամբ ընթացող ազատ ռադիկալային պրոցեսները կարևոր են հյուսվածքների նորմալ նյութափոխանակության համար. սակայն պրոցեսի ակտիվացման պայմաններում զարգանում են զանազան բնույթի ախտահարումներ: Հետևաբար կարևոր նշանակություն ունի լիպիդային գերօքսիդացման պրոցեսների ինտենսիվության կարգավորումը, այդ թվում նաև կիրառվող սննդամթերքի հակաօքսիդանտային պաշտպանությունը: Այդ նպատակով պահեստավորված մթերքներին ավելացվում են հակաօքսիդանտներ՝ բնական և արհեստական ծագում ունեցող և տուփի վրա այլ բաղադրամասերի հետ միասին նշվում է օգտագործված հակաօքսիդանտը: Առավել հաճախ նշումների մեջ հանդիպում են «BHT», բուֆիլացված հիդրօքսիտոլուոլ և «BHA» բուֆիլացված հիդրօքսիանիզոլ:



«BHT» բուֆիլացված հիդրօքսիտոլուոլ



«BHA» բուֆիլացված հիդրօքսիանիզոլ



վիտամին E (α - տոկոֆերոլ)

Երկու նշված միացությունները ֆենոլի ածանցյալներ են, դրսևորում են հակաօքսիդանտային ակտիվություն, փոխազդում են ազատ ռադիկալների հետ, կանխարգելելով շղթայական ռեակցիայի զարգացումը:



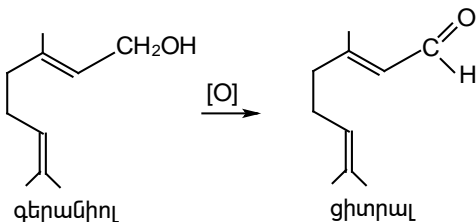
Այս միացությունները գործում են կենդանական օրգանիզմների բնական հզոր հակաօքսիդանտի՝ վիտամին E-ի ( $\alpha$ -տոկոֆերոլի) նման:

### 12.4.4. Չօճառացվող լիպիդներ

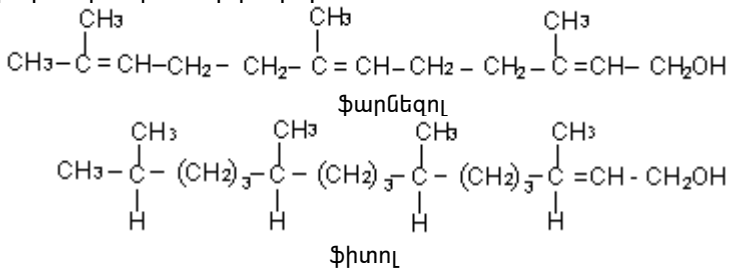
Այս խմբին են պատկանում լիպիդային ծագում և ցածր մոլեկուլային զանգված ունեցող կենսակարգավորիչները (պրոօստագլանդինները, ճարպալուծ վիտամինները), տերպենները, ստերոիդները:

#### 12.4.4.1. Տերպեններ

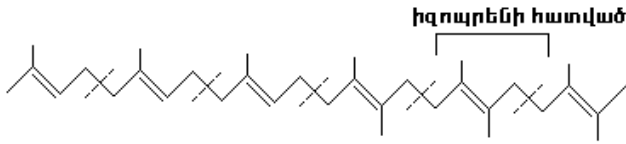
Երկու և ավելի իզոպրենային շղթաներից կազմված ածխաջրածինները կոչվում են **տերպեններ**, իսկ նրանց թթվածնային ածանցյալները (սպիրտները, ալդեհիդները, կետոնները)՝ տերպենոիդներ: Այս խմբին են պատկանում մի շարք պիգմենտներ և վիտամիններ: Տերպեններով հարուստ են եթերայուղային բույսերը: Իզոպրենոիդ շղթան որպես կառուցվածքային հատված մտնում է նաև բազմաթիվ այլ կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների կազմի մեջ: Տերպենները կարող են լինել ցիկլիկ և ացիկլիկ, ընդհանուր բանաձևը ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub>: Երկու իզոպրենային խումբ պարունակող տերպենները կոչվում են **մոնոտերպեններ**, երեք - **սեսկվիտերպեններ**, չորս, վեց և ութ - համապատասխանաբար **դի**, **տրի** և **տետրատերպեններ**: Օրինակ, գերանիոլը, որը մտնում է վարդի և խորդենու



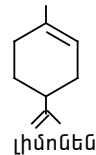
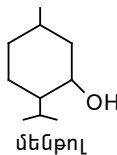
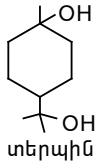
յուղի կազմի մեջ մոնոտերպեն է, իսկ ֆարնեզոլը և ֆիտոլը համապատասխանաբար մեկ ու կես և երկտերպեն են:



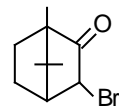
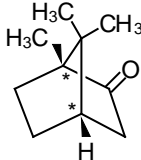
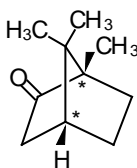
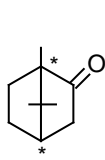
Սկվալենը՝  $C_{30}H_{50}$  եռտերպեն է և հանդիսանում է, ինչպես և ֆարնեզոլը և ֆիտոլը, խոլեստերինի սինթեզի միջանկյալ պրոդուկտ՝



Առավել մեծ տարածում ունեն մոնո- և բիցիկլիկ տերպենները: Նրանցից շատերը կիրառվում են բժշկության մեջ և օգտագործվում են դեղանյութերի սինթեզի համար: Մոնոցիկլիկ տերպեններից կարևոր նշանակություն ունեն լիմոնենը, որը մեծ քանակներով է գտնվում կիտրոնայուղի և բևեկնայուղի մեջ. նրա լրիվ վերականգնման արդյունքում առաջանում է մենթոլ: Մենթոլն ունի անտիսեպտիկ, ցավազրկիչ, հանգստացնող հատկություններ և մտնում է վալիդոլի, մի շարք քսուկների կազմի մեջ: Լիմոնենի լրիվ հիդրատացման դեպքում առաջանում է երկատոմանի սպիրտ՝ տերպին, որի հիդրատը օգտագործվում է որպես խորխաբեր միջոց:



Կամֆորան բիցիկլիկ կետոն է, հնուց օգտագործվում է սրտային հիվանդությունների ժամանակ: Կամֆորայի բրոմաձեռնայալը բարելավում է սրտի աշխատանքը, սեղատիվ ազդեցություն ունի նյարդային համակարգի վրա:

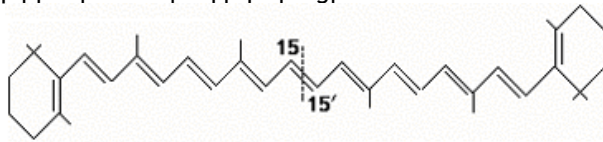


Բնական ծագում ունի կամֆորայի աջ պտտող ստերեոիզոմերը:

### 12.4.4.2. Կարոտինոիդներ

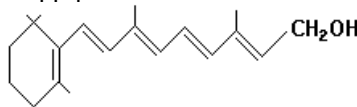
Կարոտինոիդները բուսական ծագում ունեցող պիգմենտներ են, որոնց մի մասը պրոֆիտամիններ և վիտամիններ են հանդիսանում կենդանական օրգանիզմների համար: Ըստ կառուցվածքի կարոտինոիդները զուգորդված կապերով հարուստ տետրատերպեններ են:

Բնական ծագում ունեցող կարոտինոիդների համար բնորոշ է կրկնակի կապերի տրանս- կոնֆիգուրացիան:



$\beta$  - կարոտին

Առավել տարածված ներկայացուցիչը, կարոտինը, դեղնակարմրա-գույն պիգմենտ է, մեծ քանակներով հայտնաբերվել է գազարի, լուխի, կարագի մեջ: Հայտնի են կարոտինի երեք  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - իզոմեր ձևերը, որոնք տարբերվում են միմյանցից ցիկլերի թվով և կրկնակի կապերի դիրքով, բայց բոլորն էլ վիտամին A - ի նախորդներն են (պրովիտամիններ են):  $\beta$  - կարոտինի մոլեկուլը սիմետրիկ է:



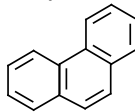
վիտամին A

#### 12.4.4.3. Ստերոիդներ:

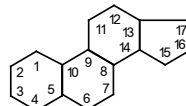
Ստերոիդները լայն տարածում ունեն բնության մեջ և կատարում են բազմազան ֆունկցիաներ: Այժմ հայտնի քսան հազար ստերոիդներից մոտ հարյուրը կիրառում են բժշկության մեջ: Ստերոիդներն ունեն ցիկլիկ կառուցվածք: Ստերոիդների կառուցվածքային հիմքն է ստերանը: Չտեղակալված ստերանը ունի 6 ասիմետրիկ ածխածնի ատոմ,  $2^6 = 64$  թվով ստերեոիզոմերներ: Սակայն շնորհիվ բիոսինթետիկ պրոցեսների բարձր ստերեոսելեկտիվության, բնության մեջ հանդիպում են միայն մի քանիսը: Ստերինները օպտիկապես ակտիվ բյուրեղային նյութեր են, ջրում չեն լուծվում, լուծվում են օրգանական լուծիչներում, անգույն են, օժտված սպիրտների հատկություններով: Կառուցվածքի հիմքում ընկած է ստերանի օղակը - ցիկլոպենտանապերիդոֆենանտրենը, զոնանը, որը պարունակում է լրիվ հիդրված ֆենանտրեն և ցիկլոպենտան:



ցիկլոպենտան



ֆենանտրեն



ցիկլոպենտանապերիդոֆենանտրեն

ստերան

Երրորդ ածխածնի մոտ գտնվում է OH-սպիրտային խումբ: Հետևաբար, ստերոիդները բազմացիկլիկ, երկրորդային, հագեցած կամ չհագեցած բարձրամոլեկուլային սպիրտներ են՝ ստերոլներ:

Ստերոիդների մեծամասնության համար բնորոշ է C-3 -ի մոտ թթվածին պարունակող տեղակալիչի, C-10 և C-13 դիրքերում (անկյուններում) մեթիլ խմբերի, C-17-ի մոտ ալիֆատիկ ռադիկալի (R) առկայությունը: Ըստ ռադիկալի մեծության (շղթայի երկարության), ստերոիդները բաժանվում են մի շարք խմբերի ( աղ. 10.) :

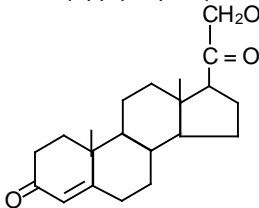
### Աղյուսակ 10. Ստերոիդներ

R - կողմնային ռադիկալ	ածխածինների թիվը R- ում	հիմնական ածխաջրածինը	ստերոիդների խումբը
H	0	Անդրոստան	SUՅ
H(C <sub>19</sub> -բացակայում է)	0	Էստրան	ԿՍՅ, Էստրոգեններ
- CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2	Պրեգնան	ԿՍՅ, հեստագեններ և ՄՅ
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5	խոլան	խոլաթթուներ
$\begin{array}{c} \text{—CH—(CH}_2\text{)}_3\text{—CH—CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	8	խոլեստան	ստերիններ

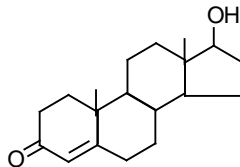
Տղամարդկանց սեռական հորմոններ SUՅ

Կանացի սեռական հորմոններ ԿՍՅ

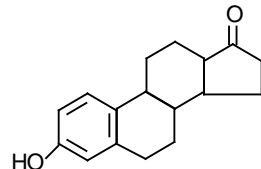
Մակերիկամի հորմոններ ՄՅ



կորտիկոիդ

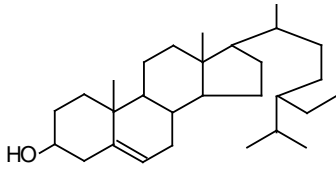


անդրոգեն

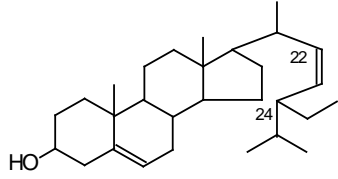


եստրոգեն

**Ստերիններ:** Բջջիջները որպես կանոն, հարուստ են ստերիններով: Ստերինների կողմնային շղթան կազմված է 8 ածխածնից, իսկ C-3 -ի մոտ գտնվում է OH խումբ, այսինքն, ստերինները երկրորդային սպիրտներ են: Ըստ ծագման հայտնի են զոո- (խոլեստերին), ֆիտո- (ստիգմաստերոլ, սիտոստերոլ) և միկոստերիններ (եռզոստերոլ):

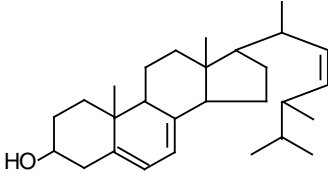


սիտոստերոլ (3- β-հիդրօքսի-24-էթիլ-  
Δ 5-խոլեստեն)

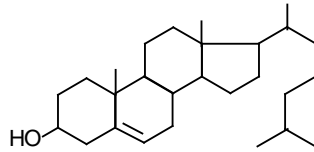


ստիգմաստերոլ  
(3- β-հիդրօքսի-24-էթիլ-  
Δ 5,22-խոլեստատիեն)

Մարդու նյութափոխանակության մեջ կարևոր դեր ունեն զոոստերինները, մասնավորապես խոլեստերինը (խոլեստերոլ):

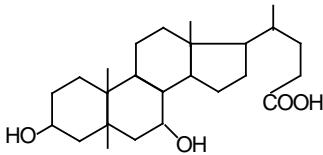


էրգոստերոլ (3- β-հիդրօքսի-24-մէթիլ-  
Δ 5,7, 22-խոլեստատիեն)

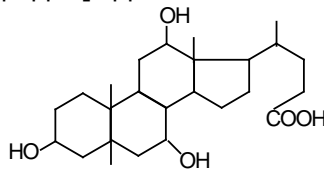


խոլեստերոլ (3- β-հիդրօքսի-  
Δ 5-խոլեստեն)

խոլեստերինը D վիտամինի, լեղաթթուների, ստերոիդ (կորտիկոստերոիդների) և սեռական հորմոնների նախորդ է: Լեղաթթուների խմբին են պատկանում խոլաթթուն, խենոդեզօքսիխոլաթթուն:

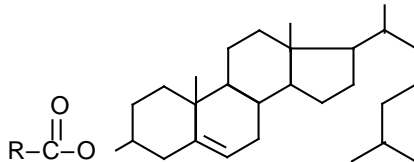


խենոդեզօքսիխոլաթթու



խոլաթթու

Արյան լիպոպրոտեիդներում հանդիպում են նաև խոլեստերինի էսթերային ձևերը՝



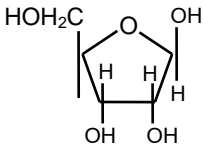
### 13. ՆՈՒԿԼԵԻՆԱԹՅՈՒՆԵՐ

Նուկլեինաթթուները պահպանում և հաղորդում են ժառանգական ինֆորմացիան սերնդից սերունդ բոլոր կենսաբանական համակարգերում՝ սպիտակուցների բիոսինթեզի կարգավորման միջոցով: Տարբերում են երկու տիպի նուկլեինաթթուներ՝ դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթուներ (ԴՆԹ) և ռիբոնուկլեինաթթուներ (ՌՆԹ):

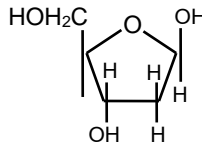
ԴՆԹ-ի մոլեկուլները կրում են ժառանգական ինֆորմացիա, որը կոդավորված է իրենց կառուցվածքում: Նրանք ընդունակ են վերարտադրվելու և ծառայում են որպես մատրիցա ՌՆԹ-ների սինթեզի համար: Նուկլեինաթթուները բարձրամոլեկուլային բիոպոլիմերներ են և կազմված են բլոկերից (մոնոմեր միավորներից), որոնք կոչվում են **մոնոնուկլեոտիդներ**:

Նուկլեինաթթուների կառուցվածքային սկզբունքը պարզաբանվել է հիդրոլիզի արդյունքում առաջացած միացություններն ուսումնասիրելիս: Նուկլեինաթթուների լրիվ հիդրոլիզի վերջնական պրոդուկտներն են մոնոսախարիդները, ազոտային հիմքերը և ֆոսֆորական թթուն:

1. Նուկլեինաթթուների հիդրոլիզի ընթացքում առաջացած մոնոսախարիդները ըստ կառուցվածքի ալդոպենտոզներ են՝ 2-դեզօքսի-D-ռիբոզը (2-դեզօքսի-D-ռիբոֆուրանոզ) և և D-ռիբոզը (D-ռիբոֆուրանոզ)։



ռիբոֆուրանոզ



դեզօքսիռիբոֆուրանոզ

Դեզօքսիռիբոզ պարունակող ՆԹ-ները կոչվում են դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթուներ, ռիբոզ պարունակողները - ռիբոնուկլեինաթթուներ:

2. Հետերոցիկլիկ, կամ ազոտային հիմքերը (նուկլեինային հիմքերը) բաժանվում են երկու խմբի՝ պուրինային և պիրիմիդինային (լակտիմ-լակտամ տաուտոմեր ձևերը):

ա) Պիրիմիդինային հիմքերն են 2,4-դիօքսոպիրիմիդինը կամ ուրացիլը (Ու), 5-մեթիլ-2,4-դիօքսոպիրիմիդինը կամ թիմինը (Թ) և 4-ամինա-2-օքսոպիրիմիդինը կամ ցիտոզինը (Ց):

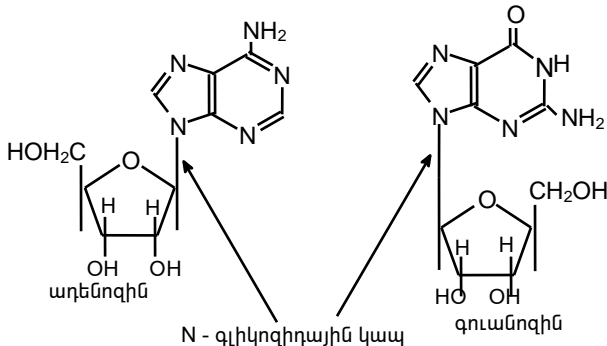
բ) Պուրինային հիմքերն են. 6 - ամինապուրինը կամ ադենինը (Ա) և 2-ամինա-6-օքսոպուրինը կամ գուանինը (Գ):

ԴՆԹ-ները և ՌՆԹ-ները տարբերվում են նաև ազոտային հիմքերի կազմով: ԴՆԹ - ի կազմում ընդգրկված են Ա, Գ, Ց, Թ, իսկ ՌՆԹ-ի - Ա, Գ, Ց, ՈՒ ազոտային հիմքերը:

Պուրինային և պիրիմիդինային հիմքերով է պայմանավորված ժառանգական ինֆորմացիայի պահպանումը, իսկ ածխաջրային և ֆոսֆատային խմբերը կատարում են կառուցվածքային դեր:

### 13. 1. Նուկլեոզիդներ

Նուկլեոզիդները O- գլիկոզիդների ազոտային անալոգներն են, կոչվում են նաև N-գլիկոզիդներ, կազմված են հետերոցիկլիկ հիմքից և ռիբոզից կամ դեօքսիռիբոզից, որոնք բնական ծագում ունեցող նուկլեոզիդներում ներկայացված են ֆուրանոզային ձևերով (պենտոզների ածխածինները համարակալում են ապաթարցով): Ըստ մոնոսախարիդի բնույթի՝ նուկլեոզիդները բաժանվում են ռիբոնուկլեոզիդների և դեօքսիռիբոնուկլեոզիդների: Նուկլեոզիդները լինում են պուրինային և պիրիմիդինային: Պիրիմիդինային նուկլեոզիդներում N - գլիկոզիդային կապը առաջանում է D-ռիբոզի կամ 2-դեօքսի-D-ռիբոզի առաջին ածխածնի, C-1-ի և ազոտային հիմքի N-1(3)- ի միջև: Պուրինային նուկլեոզիդներում կապը առաջանում է C-1 և N-9-ի միջև: N-գլիկոզիդային կապը բնական ծագում ունեցող նուկլեոզիդներում ունի β-կոնֆիգուրացիա:

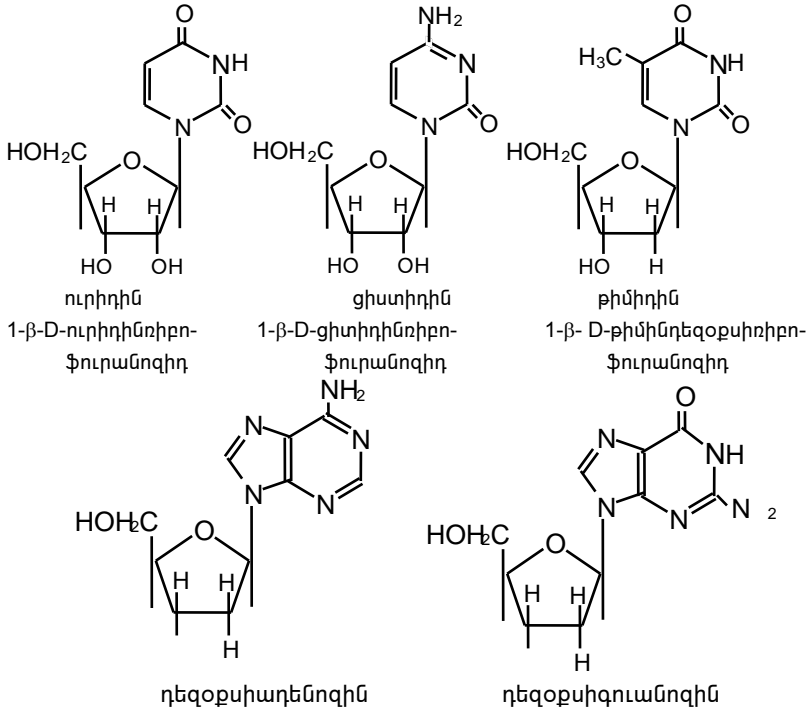


Նուկլեոզիդների անվանումները կազմվում են այնպես, ինչպես O-գլիկոզիդներինը, օրինակ՝ β-D-ադենինռիբոֆուրանոզիդ: Սակայն ավելի գործածական են այն անվանումները, որոնք կազմվում են համապատասխան ազոտային հիմքերի տրիվիալ անուններից **իդին** (պիրիմիդինային հիմքերի դեպքում) և **ոզին** (պուրինային հիմքերի դեպքում) վերջածանցների օգնությամբ՝

- ցիտոզին + ռիբոզ = ցիտիդին
- ցիտոզին + դեօքսիռիբոզ = դեօքսիցիտիդին
- ուրացիլ + ռիբոզ = ուրիդին
- թիմին + դեօքսիռիբոզ = թիմիդին
- ադենին + ռիբոզ = ադենոզին

ադենին + դեզօքսիռիբոզ = դեզօքսիադենոզին  
 գուանին + ռիբոզ = գուանոզին  
 գուանին + դեզօքսիռիբոզ = դեզօքսիգուանոզին

Բացառություն է կազմում թիմինը անվանումը, որն օգտագործվում է ՂՆԹ - ի կազմի մեջ մտնող թիմինի դեզօքսիռիբոզիդի համար՝ դեզօքսի-թիմինը բառի փոխարեն: N-գլիկոզիդային կապը կայուն է հիմքերի նկատմամբ: Պուրինային նուկլեոզիդները հեշտությամբ հիդրոլիզվում են թթվային միջավայրում, պիրիմիդինայինները՝ ալկալի խիստ պայմաններում, խիտ թթուներով երկարատև մշակումից հետո:



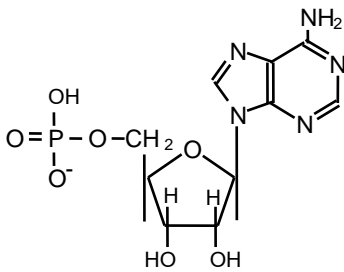
### 13.2. Նուկլեոտիդներ

Նուկլեոտիդները ըստ կառուցվածքի ֆոսֆորիլացված նուկլեոզիդներ են: Պենտոզները կարող են ֆոսֆորիլացվել ռիբոզի և դեզօքսիռիբոզի C - 2, C - 3 և C - 5 ատոմածինների դիրքերում:

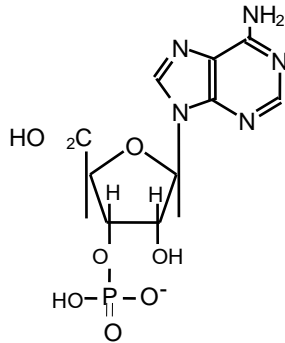
pH-ի ֆիզիոլոգիական արժեքի դեպքում (7,35) նուկլեոտիդների կազմի մեջ մտնող ֆոսֆատային խումբը լրիվ իոնացված է: Նուկլեոտիդները ցուցաբերում են երկհիմն թթուների հատկություններ:



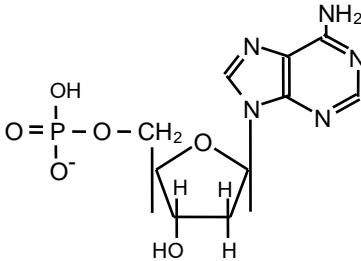
Նուկլեոտիդները բաժանվում են երկու խմբի՝ ռիբոնուկլեոտիդների և դեզօքսիռիբոնուկլեոտիդների:



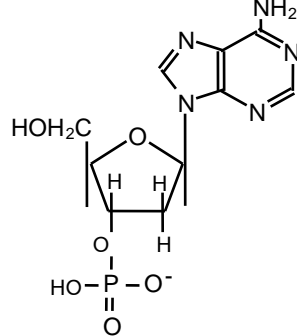
ադենիլաթթու (ադենոզին-5'-ֆոսֆատ)



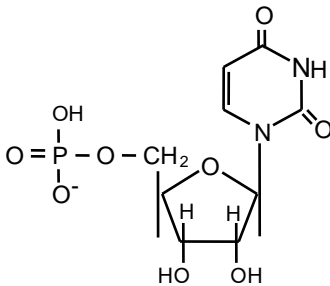
ադենիլաթթու (ադենոզին-3'-ֆոսֆատ)



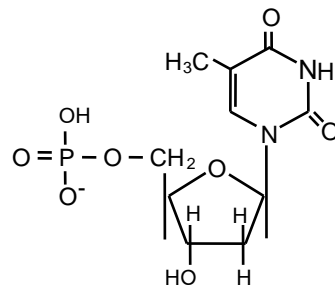
դեզօքսիադենիլաթթու (դեզօքսի-ադենոզին - 5' - ֆոսֆատ)



դեզօքսիադենիլաթթու (դեզօքսի-ադենոզին - 3' - ֆոսֆատ)



ուրիդիլաթթու (ուրիդին- 5' - ֆոսֆատ)



թիմիդիլաթթու (թիմիդին-5'-ֆոսֆատ)

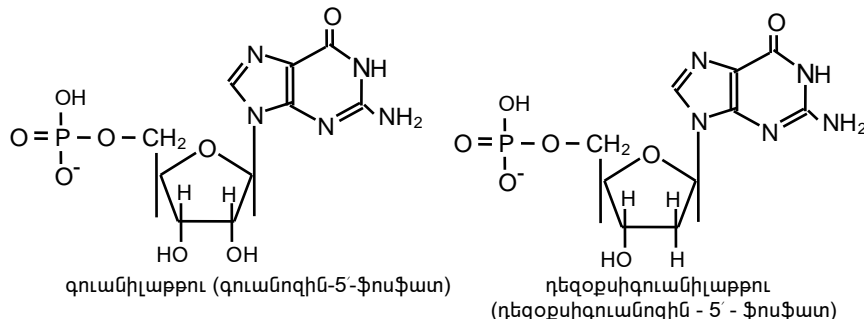
Նուկլեոտիդները անվանում են երկու տարբեր եղանակներով՝

1. առաջինի դեպքում օգտագործում են նուկլեոզիդի անունը և նշում ֆոսֆորական թթվի մնացորդի դիրքը ( օրինակ, ադենոզին-3'- ֆոսֆատ, ուրիդին- 5'-ֆոսֆատ)

2.երկրորդի դեպքում ազոտային հիմքերի անվանը միացվում է վերջածանց **իլաթթու** և նշվում է ֆոսֆորական թթվի դիրքը, օրինակ, 5'-ուրիդիլաթթու, 3'-ադենիլաթթու: Քանի որ նուկլեոտիդները գտնվում են իոնացված ձևով, կարելի է նաև անվանել բարդ իոնների նման, ավելացնելով " -ատ" վերջավորությունը՝ ադենիլատ, թիմիդիլատ:

Բացի այդ, ընդունված են նուկլեոտիդների կրճատ անվանումները՝ ԱՍՖ -ադենոզինմոնոֆոսֆատի համար և այլն:

- Ցիտիդին + ֆոսֆատ = ցիտիդինմոնոֆոսֆատ, ցիտիդիլաթթու, ՑՄՖ(CMP)
- դեզօքսիցիտիդին + ֆոսֆատ = դեզօքսիցիտիդինմոնոֆոսֆատ, դեզօքսիցիտիդիլաթթու,դՑՄՖ, (dCMP)
- ադենոզին + ֆոսֆատ = ադենոզինմոնոֆոսֆատ, ադենիլաթթու, ԱՍՖ(AMP)
- դեզօքսիադենոզին + ֆոսֆատ = դեզօքսիադենոզինմոնոֆոսֆատ, դեզօքսիադենիլաթթու,դԱՍՖ(dAMP)



Նուկլեոտիդները կարող են հիդրոլիզվել. կախված պայմաններից, հիդրոլիզի կարող են ենթարկվել N - գլիկոզիդային և բարդ եթերային կապերը և համապատասխանորեն կառաջանան նուկլեոտիդների բաղադրամասեր կամ նուկլեոզիդներ:

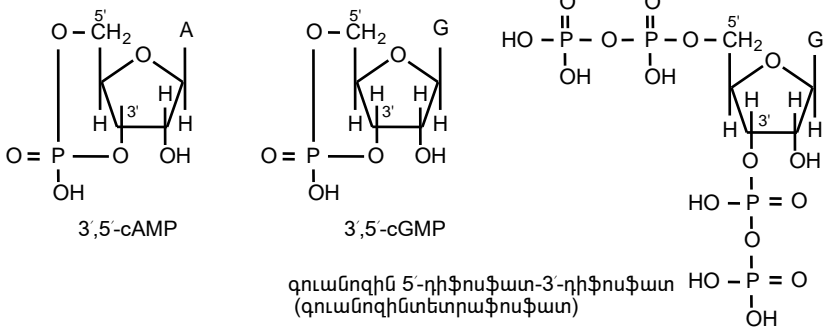
Կենսաբանական համակարգերում ֆոսֆատային եթերների առաջացումը, որը հանընդհանուր պրոցես է, կատարվում է նուկլեոզիդ-պոլիֆոսֆատների մասնակցությամբ:

Նուկլեոտիդները հանդես են գալիս և որպես կոֆերմենտների կառուցվածքային հատված. օրինակ նիկոտինամիդային կոֆերմենտների կազմում գտնվում են ադենիլաթթվի և 2'-ֆոսֆոադենիլաթթվի մնացորդները:

### 13. 3. Նուկլեոզիդի կոֆոսֆատներ

Այս խմբին են պատկանում այն նուկլեոտիդները, որոնցում ֆոսֆորական թթուն էսթերացնում է միաժամանակ ածխաջրի երկու հիդրօքսիլ խմբեր: Բոլոր քիչըներում, որպես կարևոր կարգավորիչ, գործում են երկու

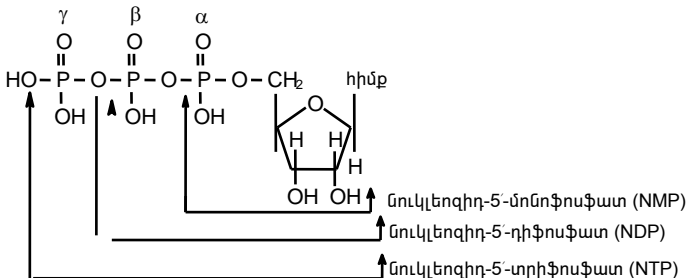
նուկլեոզիդցիկլոֆոսֆատներ - ադենոզին- 3',5'- ցիկլոֆոսֆատը (gԱՄՖ, cAMP) և գուանոզին - 3', 5' - ցիկլոֆոսֆատը ( gԳՄՖ, cGMP )`



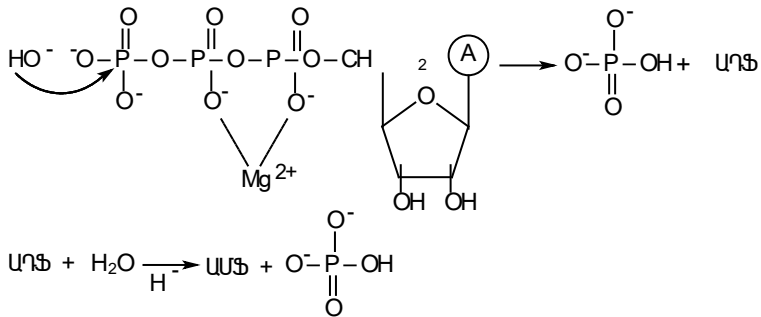
Նուկլեոզիդցիկլոֆոսֆատները կատարում են ներքջային ինֆորմացիայի փոխադրողների (մեսենջերների), կարգավորիչների դեր:

### 13. 4. Նուկլեոզիդպոլիֆոսֆատներ

Այս խմբին են պատկանում նուկլեոզիդերկֆոսֆատները (նուկլեոզիդդիֆոսֆատները) և նուկլեոզիդեռֆոսֆատները (նուկլեոզիդտրիֆոսֆատները): Նուկլեոզիդեռֆոսֆատները մասնակցում են նուկլեինաթթուների սինթեզին, միաժամանակ ծառայելով որպես սուբստրատ և տվյալ պրոցեսի համար անհրաժեշտ էներգիայի աղբյուր: Բացի այդ նրանք մասնակցում են այլ կենսաքիմիական պրոցեսներում: Անփոխարինելի է նուկլեոզիդպոլիֆոսֆատների էներգիայի «մատակարարողի» դերը: Նուկլեոտիդների ազատ (մեկ) մոնո-, (երկ) դի- և (տրի) եռֆոսֆատներ կան բոլոր բջիջներում: Առավել լայն տարածում ունեն ադենոզին-5'-դիֆոսֆատը (ԱԴՖ, ADP) և ադենոզին-5'-տրիֆոսֆատը (ԱԵՖ, ATP): Նուկլեինաթթուների սինթեզին և մի շարք այլ կենսաքիմիական պրոցեսների մասնակցում են նաև գուանոզինեռֆոսֆատը (ԳԵՖ, GTP), ուրիդինեռֆոսֆատը (ՈՒԵՖ, UTP), ցիտիդինեռֆոսֆատը (ՑԵՖ, CTP):



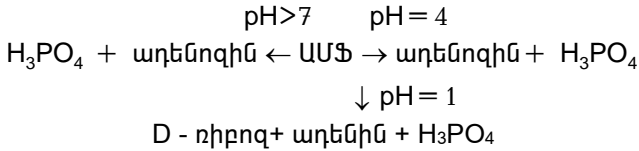
Դիֆոսֆատային խումբը ունի մեկ, իսկ եռֆոսֆատայինը՝ երկու անհիդրիդային կապ, որոնք պարունակում են էներգիայի հարուստ պաշար և կոչվում են մակրոէրգիկ: Այդ կապերի գոյացման համար անհրաժեշտ էներգիան հիմնականում առաջանում է ածխաջրերի և լիպիդների մետաբոլիզմի ընթացքում: Մեկ մակրոէրգիկ կապի քայքայումից անջատվում է 32 կՋ/մոլ էներգիա: pH -ի ֆիզիոլոգիական արժեքների դեպքում ԱԵՖ-ը գտնվում է իոնացված վիճակում և բջիջներում կապված է մետաղների իոնների հետ, որոնք մասամբ չեզոքացնում են բացասական լիցքը և հեշտացնում բացասական լիցքավորված նուկլեաֆիլի, օրինակ,  $\text{OH}^-$  - ի , գրոհը ( նկ. 18):



Նկ. 18

Կենսաբանական համակարգերում ֆոսֆատային խմբերի տեղափոխությունները կատարվում են ԱԴՖ- ի և ԱԵՖ- ի օգնությամբ: Ֆոսֆորիլացման բազմաթիվ ռեակցիաները կարելի է բաժանել երկու խմբի. ռեակցիաներ, որոնց արդյունքում առաջանում է ա) բարդ եթերային կապ և բ) անհիդրիդային կապ: Բարդ ֆոսֆատային եթերների առաջացումը ածխաջրերի մետաբոլիզմին բնորոշ ռեակցիա է: Գլիկոլիզի բոլոր փուլերում (գլյուկոզի փոխարկումը պիրուվատի) մասնակցում են միացությունների միայն ֆոսֆատային ձևերը: Ճարպաթթուների, ամինաթթուների, լեղաթթուների և այլ կարբօքսիլ խումբ պարունակող միացությունների ակտիվացումը, որն անհրաժեշտ է նյութափոխանակությանը մասնակցելու համար, կատարվում է անհիդրիդային ձևերի առաջացմամբ: Առաջացած անհիդրիդի կազմի մեջ կարող է մտնել ինչպես ֆոսֆորական թթվի մնացորդը, այնպես էլ ԱՄՖ - ի մնացորդը՝ առաջացնելով տեղակալված ացիլֆոսֆատ (ացիլադենիլատ):

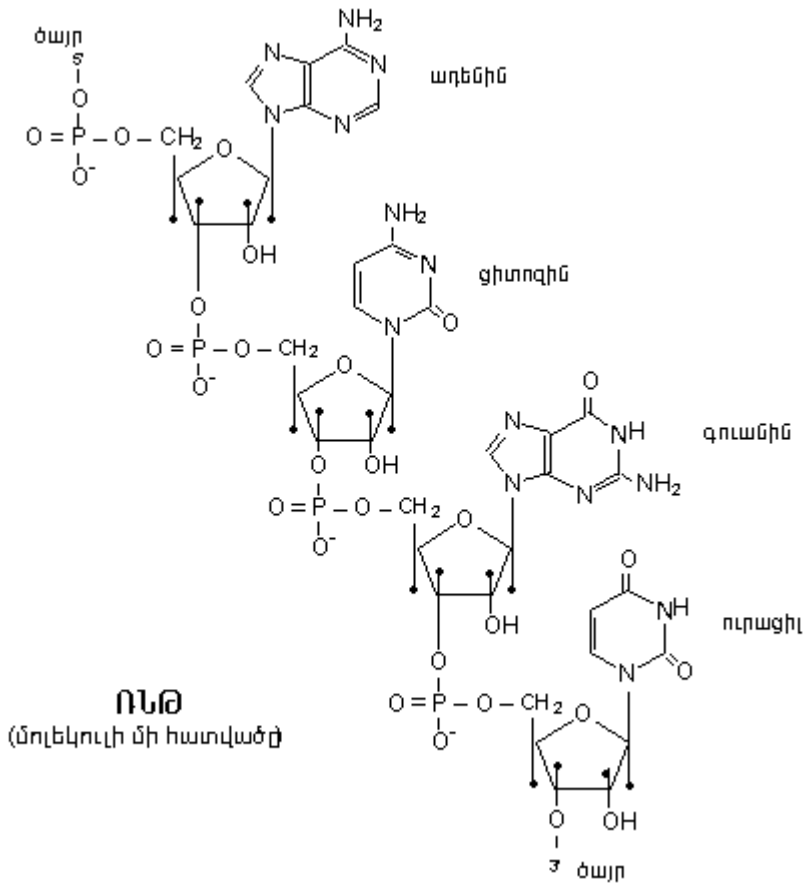
Նուկլեոտիդների հիդրոլիզի արդյունքում, կախված պայմաններից (միջավայրի pH-ից), առաջանում են տարբեր միացություններ.

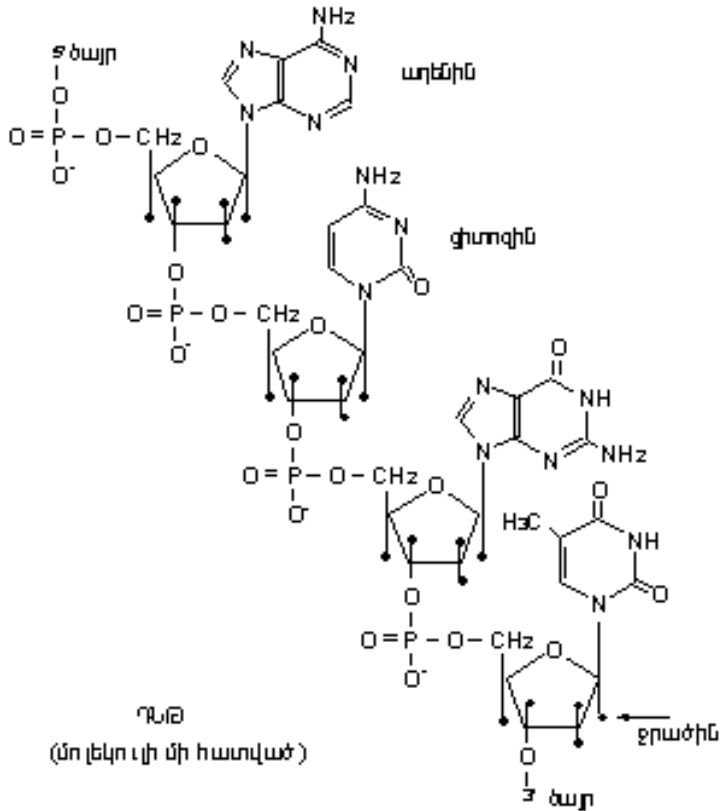


### 13.5. Նուկլեինաթթուների առաջնային կառուցվածքը

Պոլինուկլեոտիդային շղթաներում նուկլեոտիդները միմյանց հետ կապված են ֆոսֆատային խմբի միջոցով: Ֆոսֆատային խումբը առաջացնում է երկու բարդ եթերային կապ՝ նախորդ նուկլեոտիդի C-3'-ի և հաջորդ նուկլեոտիդի C-5' հետ: Այսպիսով, հիմնական շղթան կազմված է միմյանց հաջորդող պենտոզներից և ֆոսֆատների մնացորդներից, իսկ հետերոցիկլիկ հիմքերը հանդես են գալիս որպես «կողմնային» խմբեր, որոնք միացած են պենտոզներին (նկ . 19):

Ազատ 5' - OH խումբ ունեցող նուկլեոտիդը կոչվում է 5' - ծայրային, իսկ ազատ 3'-OH՝ 3'-ծայրային: Նուկլեինաթթուների առաջնային կառուցվածքը (ԴՆԹ-ների և ՌՆԹ-ների) պայմանավորված է միմյանց հետ կովալենտ կապով կապված նուկլեոտիդների հաջորդականությամբ: Նուկլեինաթթուները հետերոպոլիմերներ են, քանի որ կազմված են տարբեր հետերոցիկլիկ հիմքեր պարունակող նուկլեոտիդներից:

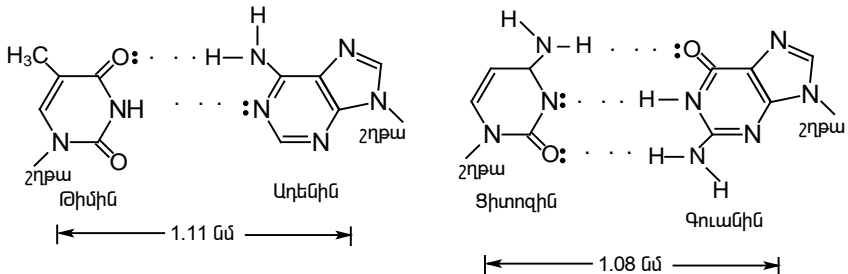




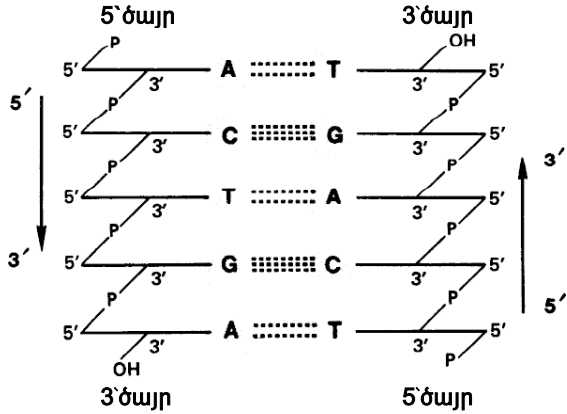
Սկ. 19.

### 13.6. ԴՆԹ-ների երկրորդային կառուցվածքը:

Ազոտային հիմքերի համար բնորոշ է ամուր միջմոլեկուլային ջրածնային կապերի առաջացումը լրացչության (կոմպլեմենտարություն) սկզբունքի համաձայն ադենին-թիմին, գուանին-ցիտոզին զույգերի միջև, շնորհիվ որի ԴՆԹ-ի երկու պարույրները բավականին ամուր կապվում են միմյանց.

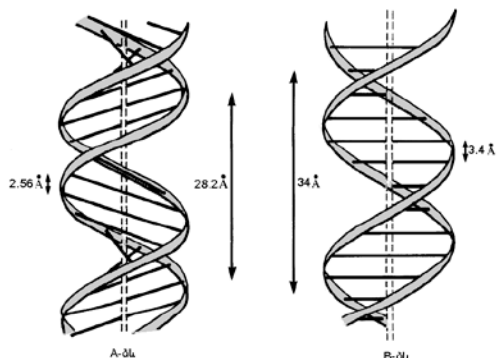


Նման փոխազդեցությունները կարևոր դեր ունեն դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթուների կրկնակի պարույրի ձևավորման համար: ԴՆԹ-ի պարույրները հակազուգահեռ են: Սխեմատիկ պարույրների փոխազդեցությունը կարելի պատկերել հետևյալ կերպ (նկ. 20):



Նկ. 20

ԴՆԹ-ի երկպարույր շղթան կարող է լինել A և B ձևի, կախված պարուրման ուղղությունից:



Նկ. 21. Սխեմատիկ պատկերված է A և B ձևի ԴՆԹ-ների շղթաների հատվածներ



## 14. Օրգանական քիմիայում միացությունների ուսումնասիրման կիրառվող եղանակները

Օրգանական միացությունների անջատման, մաքրման, անալիզի և իդենտիֆիկացման համար օգտագործվում են քիմիական և ֆիզիկական մեթոդներ (եղանակներ): Բոլոր հետազոտությունների հիմնական նպատակն է տվյալ միացության կառուցվածքի պարզաբանումը:

Օրգանական միացությունները խառնուրդից անջատում են հանրահայտ (ընդունված) եղանակներով՝ տարբեր տեսակի թորում, բյուրեղացում, լուծազատում (էքստրակցիա) և այլն, որոնք մանրամասն ուսումնասիրվել են «ընդհանուր քիմիայի» դասընթացում: Ժամանակակից բաժանման և անջատման եղանակներից առավել հաճախ կիրառում են քրոմատոգրաֆիկ եղանակները:

Անջատումից հետո սկսվում է կառուցվածքի պարզաբանումը: Առաջին հերթին, մաքրված նյութի իդենտիֆիկացման նպատակով, անհրաժեշտ է համեմատել նրա ֆիզիկական հաստատունները հայտնի նյութերի հաստատունների հետ՝ հալման և եռման ջերմաստիճանը, խտությունը, տեսկարար կշիռը և այլն: Եթե այս տվյալները չեն բավարարում, անհրաժեշտ է կատարել որակական և քանակական անալիզ: Ժամանակակից ավտոմատիզատորների օգնությամբ դա կատարվում է մի քանի րոպեների ընթացքում և պարզվում է միացության էմպիրիկ բանաձևը: Իրական մոլեկուլային բանաձևն ստանալու համար անհրաժեշտ է որոշել միացության մոլային զանգվածը՝ կրիոսկոպիկ, էբուլիոսկոպիկ, օսմոմետրիկ կամ որևէ այլ եղանակով: Մոլեկուլային զանգվածի ժամանակակից որոշման եղանակ է մասսպեկտրոմետրիան:

Կառուցվածքային յուրահատկությունները պարզաբանելու համար օգտագործում են նաև որոշ քիմիական մեթոդներ՝ ֆենոլային կամ ենոլային հիդրօքսիլ խմբերի հայտնաբերումը  $\text{FeCl}_3$  հետ տված գունավոր ռեակցիայով, ալդեհիդային խմբերի հայտնաբերումը Տոլենսի եղանակով, կրկնակի կապերի ներկայությունը բրոմաջրի գունազրկումով և այլն:

Ֆիզիկական եղանակներից օրգանական քիմիայում լայն կիրառում ունեն սպեկտրալ եղանակները, որոնք հիմնված են էլեկտրամագնիսական ալիքների ազդեցության վրա: Նշված եղանակներից առավել մեծ նշանակություն ունեն էլեկտրոնային (ուլտրամանուշակագույն, ՈՒՖ), ինֆրամանուշակագույն (ԻԿ, տատանողական) և միջուկ-մագնիսային ռեզոնանսը (ՄՌ): Էլեկտրամագնիսական դաշտի փոխազդեցությունը նյութի հետ, կախված էլեկտրամագնիսական սպեկտրից, տարբեր է: Այս եղանակների էությունը կայանում է նրանում, որ նյութերը կլանում են որոշակի քանակությամբ էներգիա (աբսորբցիոն սպեկտրոսկոպիա) և մոլեկուլները անցնում են մեկ էներգետիկ վիճակից մյուսին:

Սպեկտրալ եղանակները հնարավորություն են տալիս պարզաբանել կապերի բնույթը, առանձին ֆունկցիոնալ խմբերի (քրոմոֆորների) առկայությունը, բարդ, բնական ծագում ունեցող մոլեկուլների կառուցվածքը:

Ֆիզիկական եղանակների կիրառման հնարավորությունների մանրամասն ուսումնասիրությունը նախատեսված է կենսաֆիզիկայի դասընթացում:

## Գրականություն

- Робертс Дж., М. Касерио. Основы органической химии. М., Мир, 1978.
- Петров А. А., Баян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. М., 1981.
- Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. Биоорганическая химия, 1985, 1991.
- Под редакцией Тюкавкиной Н. А. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. 1985.
- Ленинджер А. Основы биохимии. М., Мир, 1985.
- Марч Дж. Органическая химия, М, Мир, 1987.
- Николаев А. Я. Биологическая химия. М, Высшая школа, 1988.
- Bahl B.S., Arun Bahl. A text book of organic chemistry, New Delhi, 1989.
- J. McMurry, M. E. Castellion. General, Organic and Biological Chemistry, NJ 0745, 1995, 1996.
- Brown W.H., Foote C.S. Organic Chemistry, 1998.

**Ց Ա Ն Կ**  
**ԿԵՆՍԱՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ**

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ .....	3
<b>ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ և ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ</b>	
1. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ .....	4
1.1. Դասակարգում ըստ ածխածնային շղթայի կառուցվածքի .....	4
1.2. Դասակարգում ըստ ֆունկցիոնալ խմբերի բնույթի .....	5
2. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՎԱՆԱԿԱՐԳԸ .....	7
2.1. Սիստեմատիկ տեղակալիչային անվանակարգ.....	7
2.2. Միջազգային տեղակալիչային (սիստեմատիկ) անվանակարգի կանոնները.....	10
2.3. Ռադիկալա-ֆունկցիոնալային անվանակարգ .....	11
3. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԵՐԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ: Զուգորդումը որպես մոլեկուլների կայունության բարձրացման գործոն .....	12
3.1. Կովալենտ կապերի առաջացում.....	13
3.2. Զուգորդում, մեզոմերիա .....	14
3.2.1. Փակ շղթայով զուգորդված համակարգեր.....	17
3.2.2. Արոմատիկության չափանիշները.....	18
3.2.3. Գետերոցիկլիկ արոմատիկ միացություններ .....	18
3.3. Ատոմների փոխադարձ ազդեցությունը օրգանական մոլեկուլներում .....	19
3.3.1. Ինդուկտիվ էֆեկտ.....	20
3.3.2. Մեզոմեր էֆեկտ կամ զուգորդման էֆեկտ .....	21
4. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ .....	23
4.1. Իզոմերիա .....	23
4.1.1. Կառուցվածքային իզոմերիա .....	23
4.1.2. Ստերեոիզոմերիա. կոնֆիգուրացիա, կոնֆորմացիա .....	24
4.1.2.1. Բացարձակ և հարաբերական կոնֆիգուրացիա .....	26
4.1.2.2. Կոնֆորմացիոն իզոմերներ: Բաց շղթայով միացությունների կոնֆորմացիաները .....	27
4.1.2.3. Ցիկլիկ միացությունների կոնֆորմացիաներ.....	28

<b>5. ֕ՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ</b> .....	31
5.1. Օրգանական միացությունների թթվայնությունը.....	31
5.2. Օրգանական միացությունների հիմնայնությունը .....	34
 <b>6. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ</b> .....	36
6.1. Ռեագենտների և ռեակցիաների դասակարգում.....	36
6.2. Օրգանական ռեակցիաների մեխանիզմները.....	37
6.2.1. Օքսիդավերականգման ռեակցիաներ .....	37
6.2.2. Օքսիդավերականգման ռեակցիաների մեխանիզմները .....	38
6.2.2.1. Չհագեցած և արոմատիկ միացությունների օքսիդացում.....	40
6.2.2.2. Վերականգման ռեակցիաներ .....	41
6.2.2.3. Դարձելի օքսիդավերականգման համակարգեր .....	41
6.3. Միացման ռեակցիաների մեխանիզմները .....	43
6.3.1. Էլեկտրաֆիլ միացման ռեակցիաների մեխանիզմը (A <sub>E</sub> ) .....	43
6.3.2 Նուկլեաֆիլ միացման ռեակցիաների մեխանիզմը (A <sub>N</sub> ) .....	44
6.4. Տեղակալման ռեակցիաներ (S).....	45
6.4.1. Նուկլեաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ (S).....	45
6.4.1.1. Մոնոնուկլեոլային տեղակալման ռեակցիա. S <sub>N</sub> 1.....	46
6.4.1.2. Բինուկլեոլային տեղակալման ռեակցիա (S <sub>N</sub> 2) .....	46
6.4.2. Ռադիկալային մեխանիզմով ընթացող տեղակալման ռեակցիաներ ( S <sub>R</sub> ) .....	47
6.4.3. Էլեկտրաֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ ( S <sub>E</sub> ).....	47
6.4.3.1. Էլեկտրաֆիլ տեղակալման ռեակցիաների մեխանիզմը .....	48
6.4.4. Տեղակալման կանոնը արոմատիկ օղակում .....	48
6.5. Էլիմինացման կամ պոկման ռեակցիաներ (E) .....	51
 <b>7. ԿԱՐԲՈՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ</b> .....	53
7.1. Ալդեհիդներ և կետոններ.....	53
7.1.1. Ալդեհիդների առաջացման եղանակները .....	53
7.2. Ալդեհիդների և կետոնների քիմիական հատկությունները .....	54
7.2.1. Փոխազդեցությունը նուկլեաֆիլների հետ .....	55
7.2.2. Ալդեհիդների և կետոնների կետո-ենոլ տաուտոմերիա, ալդոլ միացում .....	56
7.2.3. Կարբոնիլային միացությունների օքսիդավերականգման ռեակցիաները .....	61

<b>7.3. ԿԱՐՔՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐ</b> .....	63
7.3.1. Կարբոնաթթուների ստացման եղանակները .....	64
7.3.2. Կարբոնաթթուների քիմիական հատկությունները .....	65
7.3.2.1. O-H կապի ճեղքումով ընթացող ռեակցիաներ .....	66
7.3.2.2. C- OH կապի ճեղքումով ընթացող ռեակցիաներ .....	76
7.3.2.3. Կարբոնաթթուների ածանցյալների առաջացման եղանակներ.....	70
7.4. CH-թթվային կենտրոնի հաշվին ընթացող ռեակցիաներ.....	71
7.5. Դեկարբօքսիլացման ռեակցիաներ.....	71
7.6. Կարբոնաթթուների վերականգնման ռեակցիաներ .....	71
7.7. Դիարբոնաթթուներ .....	71
7.8. Չհագեցած կարբոնաթթուներ .....	73
7.9. Չհագեցած դիկարբոնաթթուներ .....	74
7.10. Ածխաթթու( H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ): Ածխաթթվի ածանցյալներ.....	74

## **8. ՊՈԼԻ- ԵՎ ՀԵՏԵՐՈՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ**

### **ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ** .....

8.1. Պոլիֆունկցիոնալ միացություններ .....	77
8.2. Հետերոֆունկցիոնալ միացություններ .....	79
8.2.1. Ամինասպիրտներ .....	80
8.2.2. Հիդրօքսիթթուներ .....	82
8.2.3. Օքսոթթուներ.....	86

## **9. ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆԵՐ**.....

9.1. Ամինաթթուների ստերեոիզոմերիան.....	91
9.2. Ամինաթթուների անվանակարգը.....	91
9.3. Ամինաթթուների թթվահիմնային հատկությունները .....	94
9.4. Ամինաթթուների առաջացման եղանակները .....	95
9.5. Ամինաթթուների քիմիական հատկությունները .....	97
9.6. Ամինաթթուների հայտնաբերման որակական ռեակցիաները .....	101
9.7. Ամինաթթուների քանակական որոշման եղանակները .....	102
9.8. Պեպտիդներ, սպիտակուցներ .....	102
9.9. Սպիտակուցների և պեպտիդների առաջնային կառուցվածքի որոշման եղանակները .....	104
9.10. Սպիտակուցների երրորդային կառուցվածքի ձևավորմանը մասնակից ոչ կովալենտ կապերը .....	107

<b>10. ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ</b> .....	109
10.1. Մեկ հետերոատոմ պարունակող հինգանդամանի ցիկլեր.....	110
10.2. Երկու և ավելի հետերոատոմ պարունակող հինգանդամանի հետերոցիկլեր .....	112
10.3. Մեկ հետերոատոմ պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլեր.....	114
10.4. Երկու հետերոատոմ պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլեր .....	116
10.5. Կոնդենսացված հետերոցիկլեր.....	117
<b>11. ԱԾԽԱԶՐԵՐ</b> .....	121
11.1. Մոնոսախարիդներ .....	121
11.1.1. Մոնոսախարիդների դասակարգումը.....	121
11.1.2. Մոնոսախարիդների ցիկլիկ կառուցվածքը .....	123
11.1.3. Ցիկլո-օքսո տաուտոմերիա.....	125
11.1.4. Մոնոսախարիդների կոնֆորմացիաները.....	128
11.1.5. Մոնոսախարիդների քիմիական հատկությունները .....	129
11.1.6. Մոնոսախարիդների հայտնաբերման ռեակցիաները .....	138
11.1.6.1. Պենտոզների և հեքսոզների տարբերիչ ռեակցիաները .....	138
11.1.6.2. Մոնոսախարիդների հայտնաբերման որակական ռեակցիաները .....	139
11.1.7. Մոնոսախարիդների ածանցյալները.....	140
<b>11. 2. ՕԼԻԳՈՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ</b> .....	142
11.2.1. Օլիգոսախարիդների քիմիական հատկությունները .....	145
<b>11.3. ՊՈԼԻՍԱԽԱՐԻԴՆԵՐ</b> .....	146
11.3.1. Հոմոպոլիսախարիդներ .....	147
11.3.2. Հետերոպոլիսախարիդներ .....	149
<b>11.4. ԳԼԻԿՈՊՐՈՏԵԻՆՆԵՐ</b> .....	151
<b>12. ԼԻՊԻԴՆԵՐ</b> .....	154
12.1. Ճարպաթթուներ .....	154
12.2. Օճառացվող լիպիդների դասակարգում.....	157
12.3. Պարզ լիպիդներ .....	157
12.3.1. Մոմեր.....	157
12.3.2. Ճարպեր և յուղեր .....	157
12.4. Բարդ լիպիդներ.....	159
12.4.1. Ֆոսֆոլիպիդներ.....	159
12.4.2. Գլիկոլիպիդներ .....	161

12.4.3. Օճառացվող լիպիդների քիմիական հատկությունները.....	162
12.4.3.1. Լիպիդների հիդրոլիզ .....	162
12.4.3.2. Միացման ռեակցիաներ .....	165
12.4.3.3. Օքսիդացման ռեակցիաներ .....	166
12.4.3.4. Գերօքսիդացնող (պերօքսիդային) օքսիդացում .....	166
12.4.4. Չօճառացվող լիպիդներ .....	168
12.4.4.1. Տերպեններ.....	168
12.4.4.2. Կարոտինոիդներ.....	169
12.4.4.3. Ստերոիդներ.....	170
<b>13. ՆՈՒԿԼԵԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐ .....</b>	<b>173</b>
13.1. Նուկլեոզիդներ .....	174
13.2. Նուկլեոտիդներ .....	175
13.3. Նուկլեոզիդցիկլոֆոսֆատներ.....	177
13.4. Նուկլեոզիդպոլիֆոսֆատներ .....	178
13.5. Նուկլեինաթթուների առաջնային կառուցվածքը.....	180
13.6. ԴՆԹ-ների երկրորդային կառուցվածքը.....	182
<b>14. Օրգանական քիմիայում կիրառվող միացությունների ուսումնասիրման եղանակները.....</b>	<b>184</b>
<b>Գրականություն .....</b>	<b>187</b>

**Мелконян Магдалина Мгеровна**  
**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
 Учебник для мед. вузов  
 (на армянском языке)  
 Ереван, 2014

Տպագրված է Մ. Զերացու անվան ԵՊԲԶ տպարանում  
 Տպաքանակ՝ 400