**v mühazirə**

**üzvi turşular. Sadə və mürəkkəb efirlər**

Üzvi turşular molekulunda karboksil qrupunun–COOH olması ilə səciyyələnir.Karboksil qrupunun sayına görə üzvi turşular bir-, iki- və çoxəsaslı olurlar.Əsas nümayəndələri aşağıdakılardır:

HCOOH Qarışqa turşusu, metan turşusu

CH3COOHSirkə turşusu, etan turşusu

CH3Ch2COOHPropion turşusu. Propan turşusu

CH3CH2CH2COOH Yağ turşusu, butan turşusu

CH3CH2CH2CH2COOH Valerian turşusu, pentan turşusu

 (Səməri üsulla) CH3-CH2-CH-COOH α -Metilyağ turşusu

 |

 CH3

σ γ β α

CH3CH–CH–CH2 – COOH

CH3

CH3

 β,γ-Dimetilvalerian turşusu

**(**Beynəlxal nomeklaturaya görə)

CH3–CH2CH2–COOH Butan turşusu

6 5 4 3 2 1

CH3 –CH – CH – СH – СH – COOH

CH3

CH3

C2H5

C2H5

 2,5-

dimetil-3,4-dietilheksan turşusu

C11H23COOH Laurin turşusu

C13H27COOH Miristin turşusuC15H31COOH C17H35COOH Stearin turşusu

CH2– CH2– COOH

 β-Fenilpropion turşusu

CH3– CH– COOH

 α- Fenilpropion turşusu

CH3

COOH

 о-Toluil turşusu

CH3

COOH

 м-Toluil turşusu

COOH

CH3

 p-Toluil turşusu

Alınması. Kabohidrogenlərin oksidləşməsindən

CH3

–H2O

30

COOH

CH2–CH3

–H2O

50

COOH + HCOOH

CH3 – CH2 –CH3

–H2O

+O2

HCOOH + CH3COOH + CH3 – CH2 –COOH

2. Spirtlərin oksidləşməsindən

CH3CH2OH

O2

CH3COOH + H2O

 C6H5– CH2OH

–H2O

O2

C6H5COOH

3. Aldehidlırin oksidləşməsindən

 CH3 – C

O

CH3 – COOH

O

H

COOH

O

H

O

 C

4. Ketonların oksidləşməsində

CH3–CH2–CO–CH3

–H2O

O2

CH3CH2COOH + CH3COOH + HCOOH

CO–CH3

30

COOH + HCOOH

CH3CN

–NH3

2H2O

CH3COOH

Nitrillərin hidrolizindən

CN

COOH

–NH3

2H2O

 6

– CH

COOH

COOH

t

CH2COOH + CO2

Təbiətdə rast gəlinən turşularda karbon atomlarının sayı 4-dən 22-yə qədər olur. Insan orqanizmində alınmaları:

 1. Lipidlərin hidrolizi

:

CH2OCOR1

CHOCOR2

CH2OCOR3

H2O

R1COOH

CH2OH

CHOCOR2

CH2OCOR3

CH2OCOR1

CHOCOR2

CH2OH

H2O

R3COOH

H2O

R1COOH

CH2OH

CHOCOR2

CH2OH

H2O

R3COOH

–R2COO

+H2O

CH2OH

CHOH

CH2OH

1CH2OCOR

2CHOCOR

3 CH2  O P OCH2CH2NH2

O

OH

+ 4H2O

CH2OH

 CHOH +

 CH2OH

2RCOOH+H3PO4+HOCH2CH2NH2 2

Xassələri. Tərkibində karbon atomlarının sayı 8-ə qədər olan alifatik turşular maye, 8-dən çox olanlar isə bərk haldadır.

Başqa qruplardan fərqli olaraq karboksil qrupu daha mürəkkəb quruluşludur.

R–C

**..**

O–H

**..**

δ+

O

Busxemdə elektron sıxlığı karbonol qrupunun oksigeninə tərəf meyl edir və O-H rabitəsi qütbləşir və OH turşuluq mərkəzi əmələ gəlir.

 -

R–C

OH

 O

 R–C

O-

O

←––→

 R–C

O

R–C

O 1/2

–

O 1⁄2

1

O-

]

Cl←CH2 ← COOH < Cl ←CH ←COOH ‹ Cl ← C ← COOH

Cl

Cl

Cl

CH2←CH2←CH2 ←COOH < CH3 – CH←CH2←COOH <

Cl

Cl

< CH3 – CH2 – CH← COOH

Cl

Əsas reaksiyaları aşağıdakılardır.

Qələvilərlə reaksiyası:

CH3COOH + NaOH → CH3COONa + H2O

COOH + NaOH →

COONa + H2O

PCL5-lə reaksiyası:

CH3COOH + PCl5 → CH3COCl + POCl3 + HCl

COOH + PCl5 →

COCl + POCl3 + HCl

Spirtlərlə reaksiyası:

 

COOH + HOC2H5

COOC2H5 + H2O

H2SO4

Ammonyakla reaksiyası:



COOH +NH3  →

COONH4

t

CONH2 + H2O

 CH3COOH + Cl2

–HCl

CH2Cl – COOH

HCl

Cl2

 CHCl2 – COOH

HCl

Cl2

CCl3 – COOH

Трихлорсиркя туршусу

 Doymuş turşularda karboksil qrupunun elektronakseptor effekti α-karbon atomu yanında hidrogen atomunun daha asan əvəz olmasına səbəb olur.Fluorla reaksiya daha asan gedir.

Monofluorsirkə turşusu (CH2F-COOH) zəhərləyici maddədir. O bəzi tropik bitkilərin şirəsində rast gəlir. Onun bəzi duzları gəmiricilərə qarşı mübarizədə istifadə edilir.

COOH + Cl2 →

Cl

COOH

+ HCl

Karbon turşularının asetilenlə qarşılıqlı təsirindən mürəkkəb vinil efirləri əmələ gəlir.

CH3COOH + C2H2 → CH3COOCH=CH2

2CH3COOH

–H2O

O

 CH3 – C

O

 CH3 – C

O

 H – C + Ag2O → H – O – C +2Ag

O

OH

O

OH

Tibbi-bioloji əhəmiyyəti.Qaraciyərdə benzoy turşusu qlisinlə(aminsirkə turşusu) reksiyaya girərək aminsirkə turşusunun N-benzoil törəməsini əmələ gətirir. Bu birləşmə hippur yurşusu adlanır. O qaraciyərdən sidik vasitəsi ilə xaric olur.

C6H5COOH + NH2CH2COOH→CH3CONHCH2COOH + H2O

Hippur turşusüu ot yeyən heyvanların sidiyində daha çox olur. Çünki, benzoy turşusu bitki mənşəli qidaların tərkibində dah çox olur.

Birəsaslə doymamiş turşular

 CH2 = CH – COOH Акril turşusuрил туршусу

CH3–CH=CH–COOH Кroton turşusuротон туршусу

CH2=CH–CH2–COOH Vinilsirkə turşusu

 CH2=C–COOH

CH3

Метакрил туршусу

CH=CH–COOH

 Darçın turşusu

; CH3(CH2)3(CH2CH=CH)2(CH2)7COOH – Linol turşusu

C17H29COOH; CH3(CH2CH=CH)3(CH2)7COOH – Linolen turşusu

C19H31COOH; CH3(CH2)2(CH2CH=CH)4(CH2)4COOH– Araxidin turşusu

Alınması.

СH=CH–C + О

 O

H

t

СH=CH–COOH

 CH2 =CH – C + O CH2 = CH – COOH

O

H

t

 CH2Cl – CH2 – COOH

–HCl

CH2 = CH – COOH

 HO – CH2 – CH2 – CN

–NH3

2H2O

HO – CH2 – CH2 – COOH

–H2O

CH2 = CH – COOH

 CH ≡ CH + CO + H2O → CH2 = CH – COOH

 CH ≡ CH + HCN → CH2 = CH – CN

–NH3

2H2O

CH2 = CH – COOH

CH2 – CH2 – COOH

OH

–H2O

CH2 = CH – COOH

Xassələri Kroton turşusunun üç izomeri vardır:

CH2=CH–CH2–COOH

 CH3–CH=CH–COOH

Doymamiş birəsaslı turşular həm doymamış karbohidrogenlərə, hım də turşulara xas olan reaksiyalara daxil olur

 + –

CH2=CH–C + HBr → CH2Br –CH2 – COOH

O–

OH

–

δ+

İkiəsaslə doymuş turşular.

COOH

COOH

 Oksalat turşusu

CH2

COOH

COOH

Маlon turşusu

CH2– COOH

CH2– COOH

 Kəhraba turşusu

Canlı orqanizmlərdə müxtəlif üzvi birləşmələr, o cümlədən spirtlər müvafiq ferment iştirakı ilə turşuya qədər oksidləşirlər. Bəzən bu reaksiya xoşagəlməz nəticəyə səbəb olur. Məsələn, oksalat turşusu orqanizm üçün qüvvətli zəhərdir.Əgər orqanizmə ikiatomlu spirt olan etilenqlikol daxil olarsa, o oksidləşərək, oksalat turşusu əmələ gətirir və orqanizmi zəhərləyir..

C6H4

COOH

CH2OH

+ 2O →

C6H4

COOH

COOH

+ H2O

CN

CN

+ 4H2O→

COOH

COOH

+ 2NH3

COONa

COONa

COOH

COOH

2CO2 + 2Na

–Na2SO4

H2SO4

COOH

CH2OH

+ 2O→

COOH

COOH

+ H2O

Qızdırdıqda anhidridlər əmələ gəlir:

COOH

COOH

CO

CO

O + H2O

Ftal anhidridi

Dekarboksilləşmə karboksil qrupu ilə radikalın arasındakı radikalın möhkəmliyindən asılı olur. Elektronakseptor əvəzedicilər bu rabitəni zəiflədir. Məsələn, oksalat turşusunu azca qızdırdıqda dekarboksilləşir.

Malon turşusu oksalat turşusuna nisbətən daha yüksək temperaturda dekarboksilləşir, kəhrəba turşusunu isə qızdırmaqla dekarboksilləşdirmək mümkün olmur. Malon turşusund və onun efirlərində α-karbon atomunda elektronakseptor effekt birəsaslı turşulara nisbətən daha güclü olur. İki karboksil qrupunun effektlərinin cəmi o qədər yüksək olur ki, α-hidrogen atomu turşu hidrogeni kimi fəal metallarla əvəz olunur. Bundan istifadə edərək, malon turşusunun və onun efirlərinin α-əvəzolunmuş homoloqlarını alırlar.

COOC2H5 COOC2H5 COOC2H5

│ │ │

CH2  + Na → HCNa + C2H5CI → CH-C2H5

│ │ │

COOC2H5 COOC2H5 COOC2H5

Oksidləşmə reaksiyası:

6O2

 H–C–COOH

 H–C–COOH

+ 2 CO2

9O

 H–C–COOH

 H–C–COOH

+ 2 CO2 + H2O

Doymamış turşulara xas olan reaksiyaları:

HOOC–CH=CH–COOH + H2 → HOOC–CH2–CH2–COOH

HOOC–CH=CH–COOH + HCl → HOOC–CH2–CHCl–COOH

HOOC–CH=CH–COOH + HOH → HOOC–CH –CH2–COOH

OH

HOOC–CH=CH–COOH + Br2 → HOOC–CH–CH–COOH

Br

Br

 HOOC–CH=CH–COOH + H2O+O → HOOC–CH–CH–COOH

OH

OH

 Fumar turşusundan fərqli olaraq malein turşusu anhidrid əmələ gətirir:

H– C–COOH

H– C–COOH

O + H2O

 H–C–CO

H– C–CO

Divinil malein anhidridi ilə reaksiyaya daxil olduqda tetrahidroftal anhidridi alınır:

HC

HC

CH2

CH2

+

 CH – CO

O

CH – CO

CH2

HC

HC

CH2

CH – CO

CH – CO

O

Sadə efirlər.Spirtlərin və fenolların hidroksil qrupunun hidrogenini karbohidrogen radikalı ilə əvəz etdikdə sadə efirlər alınır.(R-O-R). Əsas nümayəndələri:

 CH3–O–CH3 Dimetil efiri

CH3–O–C2H5 Metiletil efiri

C2H5–O–C2H5 Dietil efiri

C6H5–O–C6H5 Difenil efiri

C6H5–O–CH3 Fenilmetil efiri

CH3–O–CH2–CH2–CH3 Metilpropil efiri

Sadə efirlərdə oksigen atomu tsiklə də daxil ola bilər. Məsələn, etilenoksid, tetrahidrofuran, dioksan, furan və s. belə

efirlərdəndir.

   

****  

Alınması. 1.

 CH3CH2OH

H2SO4

H2O

CH3CH2OSO3H

CH3CH2OH

H2SO4

C2H5–O–C2H5

OH

2

 O

+ H2O

2.

 3. C2H5ONa + CH3–CH2–J → C2H5–O–C2H5 + NaJ

 O

ONa +

Cl

+ NaCl

 4. 2C2H5Cl+ CaO → C2H5–O–C2H5 + CaCl2.

5. Spirtlərin asetilenə elektrofil birləşmə reaksiyasından alınır.

C2H2 + C2H5OH → CH2=CH-O-C2H5

Xassələri. Sadə efirlər oksigen atomunun bölünməmi. Elektron cütü hesabına əsasi xassəyə malik olur. малик олур. Alifatik efirlər aromatik efirlərə nisbətən daha qüvvətli əsaslardır.

CH3→O←CH3 > CH3→O←C6H5 > C6H5→O← C6H5.

 C2H5

 CH3

O + HJ → C2H5OH + CH3J

 C6H5 – O– CH3 + HJ → C6H5OH + CH3J

 J…CH3 … O – CH2- CH3

[J…CH3…O–CH2–CH3]

H

CH3J + C2H5OH

 CH3–O–CH2–CH3

H+

 CH3 → O ← CH2–CH3

J–

H

δ+

δ+

+

 2.C2H5 – O– C2H5 + HOSO3H → C2H5OH + C2H5OSO3H.

 CH3CHCl

 CH3CH2

O

 CH3CH2

 CH3CH2

O

 Cl2

HCl

 CH2Cl–CHCl

CH3CH2

 O

 Cl2

HCl

Sadə efir qrupları bir çox alkaloidlərdə və dərman preparatlarında olur. Məsələn. Papaverin molekulunun tərkibində dörd, rezerpin molekulunda isə (Alkaloidlər bəhsinə bax). beş sadə efir qrupu var.

Papaverin təbabətdə qıcolmaya qarşı, rezerpin isə sakitləşdirici və qan təzyiqinin azaldan dərman kimi istifadə edilir.



Vinilbutil efirinin (CH2=CH-O-C4H9) polimeri Şostakovski balzamı adlanır və yaraların sağalmasında istifadə edilir.

Mürəkkəb efirlər canlı təbiətdə geniş yatılıblar. Onlardan bir çoxu bitki toxumlarının, güllərin, efir yağlarının tərkibinə daxil olur.

Lipidlər də üçatomlu spirt olan qliserinin ali yağ turşuları ilə mürəkkəb efirləridir.

Arı şanının tərkibinə digər birləşmələrlə yanaşı palmitin turşusunun (C15H31COOH) mirisil spirti ilə (C31H63-OH) əmələ gətirdiyi mürəkkəb efir də (C15H31COO-C31H63 ) daxil olur.

İzovalerian turşusunun mentil efiri validol adlanır və təbabətdə damar genişləndirici dərman preparatı kimi istifadə olunur.

 CH3

‌‌│

 CH2-CH-CH2

 │ │

 CH2-CH-CH-CO-CH2-CH(CH)2 Validol

 │

 CH(CH3)2

 Dərman maddələrindən olan aspirin, salol və novokain molekullarında da mürəkkəb efir qruplaşması vardır (oksiturşular bəhsinə bax).

Aspirin soyuqdəymə, titrətmə, baş ağrısı, və nevralgiya zamanı istifadə edilir.

Tiospirtlər.Hidrogensulfid molekulundakı hidrogenlərdən birini üzvi radikalla əvəz etdikdə həm də tiollar və yaxud merkaptanlar adlanan tiospirtlər alınır. Aşağıda onlardan bəzilərinin kimyəvi düsturları və adları verilmişdir:

CH3-SH C2H5-SH C6H5-SH

Metilmerkaptan; Etilmerkaptan; Fenilmerkaptan;

 Metiltiol etiltiol feniltiol

 (CH3)2CH-CH2-SH (CH3)2CH-SH

Birli-izobutilmerkaptan; İzopropilmerkaptan;

Tiollardakı HS qrupu zülalların və bəzi digər biomolekulların tərkibinə daxil olaraq, canlı orqanizmlərdə vacib biokimyəvi rol oynayır.

Tiollar zəif turşu xassəsinə malikdirlər. Ancaq, onların turşuluğu müvafiq spirtlərin turşuluğundan yüksək olur.

Alınması. Tiolların alınması üçün digər üsullarla yanaşı aşağıdakı üsullardan da istifadə edilir.

1. Alkilhalogenidlərə natrium və ya kaliumhidrosulfidlə təsir etməklə.

 C3H7J + KSH → C3H7SH + KJ

2. Alüminium oksid iştirakı ilə spirtlərə müəyyən temperaturda hidrogensulfidlə təsir etməklə

 C2H5OH + H2S → C2H5SH + H2O

3. Aril- və alkilsulfohalogenidləri reduksiya etməklə.

 R-SO2-CI + H → (Zn+H2SO4) → R-SH

4. Aril- və alkilsulfoturşuların reduksiyasından müxtəlif tiollar alınır.

 R-SO2OH + H → RSH + HOH

5. Metalüzvi birləşmələrə əvvəlcə kükürdlə təsir edib, sonra hidrolizə uğratdıqda tiollar alınır.

 R-MqCI + S → R-S-Mq-CI →HOH RSH + MqOHCI

6. α –Oksidlərə hidrogensulfidlə təsir etdikdə heterofunksional birləşmələrdən olan merkaptospirtlər alınır.

  + HSH → HOCH2-CH2-SH

7. Spirtlərə P2O5-lə təsir etdikdə merkaptanlar alınır.

 5ROH + P2O5 5ROH + P2O5

Fiziki xassələri. Metilmerkaptan adi şəraitdə qazdır. Qalan tiollar maye və ya bərk maddələrdir. Suda pis, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlarSpirtlərdən fərqli olaraq tiospirtlərin çox kəskin pis iyi var.

Kimyəvi xassələri.

1. Tiolların tərkibində elektrofilliyi yüksək olan kükürd atomu ilə birləşmiş fəallığı yüksək olan hidrogen atomu var. Ona görə də tiollar zəif turşulardır. Onlar qələvilərlə reaksiyaya girərək, merkaptidlər və ya tiolyatlar əmələ gətirirlər.

 C2H5-SH + KOH → C2H5-SK +HOH

Eyni bir kationun əmələ gətirdiyi merkaptidlər H2S-in əmələ gətirdiyi sulfidlərə nisbətən daha çətin həll olurlar. Onların trivial adlarının merkaptan olması bu xassə ilə əlaqədardır. Latınca merkaptan sözü “civəni çökdürən birləşmə” deməkdir.

2. Merkaptanlarda oksidləşmə kükürd atomunda gedir. Zəif oksidləşdiricilərlə disulfidlər, qüvvətli oksidləşdiricilərlə isə sulfoturşular əmələ gəlir. Disulfidlərin əmələ gəlməsi reaksiyası dönər reaksiyadır.

2CH3-SH + O → CH3-S-S-CH3 + H2O

C2H5-SH + O (KMnO4) → CH3CH2-SO2-OH

3. Katalizator iştirakı ilə tiolları hidrogenlə birlikdə qızdırdıqda karbohidrogenlər və hidrogensulfid əmələ gəlir.

 R-SH + H-H → R-H + H2S

4. Tiollar alkenlərlə birləşmə reaksiyasına daxil olaraq, sulfidlər əmələ gətirirlər.

 CH3CH=CH2 + HS-CH3 → CH3CH2CH2-S-CH3

5. Qüvvətli mineral turşular iştirakı ilə üzvi turşularla mürəkkəb tioefirlər əmələ gətirirlər.

 CH3-COOH + HSCH3 → CH3COOSCH3

Canlı orqanizmlərdə çox böyük rol oynayan A kofermentinin də (HS\_KoA) tərkibində HS qrupu var. Bu reaksiya vasitəsilə asetil qrupu A kofermentinə ötürülür və nəticədə asetilkoferment A alınır.

 KoA-SH + CH3COOH KoA-S-COCH3 + H2O

 Asetilkoferment A

Alınmış asetilkofermentin asetil qrupu təkibində hidroksil qrupu olan biosubstrata, məsələn xolinə ötürülür və nəticədə asetilxolin alınır. Xolin isə mürəkkəb lipidlərin tərkibinə daxil olur və onların biosintezində istifadə olunur (lipidlər bəhsinə bax).

 KoA-COCH3 + HOCH2CH2N+(CH3)3OH →

 → CH3COOCH2CH2N(CH3)3OH

Canlı orqanizmlərdə biokimyəvi proseslərin gedişinə bioloji katalizatorlar olan fermentlər təsir eləyir. Fermentativ təsir zamanı əsas rolu ferment molekuluna daxil olan kofermentlər oynayır. Biokimyəvi proseslər zamanı onlar müəyyən dəyişikliyə uğrayır, prosesin sonunda isə, bərpa olunur.

Tərkibində SH qrupu olan SHKoA-nın köməyi ilə ali yağ turşuları, hormonlar və bəzi mikroorqanizmlərdə antibiotiklər biosintez olunur.

Tiollar asan oksidləşdiklərinə, yəni qüvvətli reduksiyaedicilər olduqları üçün in vivo oksidləşmə zamanı oksidləşmə ilk növbədə biomolekulların tiol qruplarında gedir. Deməli, bu yolla toxumalar oksidləşmədən qorunurlar, yəni, müdafiyə olunurlar.

Zülalların üçüncü quruluşunun yaranmasında digər rabitələrlə yanaşı disulfid rabitəsinin də əmələ gəlməsi mühüm rol oynayır.(Peptidlər və zülallar bəhsinə bax). Reduksiyaedicilərin təsiri ilə disulfid rabitəsinin tiol rabitəsinə çevrilməsi nəticəsində zülal molekulu denaturatlaşa və bioloji xassəsini itirə bilər.

Bəzi hallarda zəif oksidləşdiricilərin təsiri ilə disulfid rabitəsi yenidən yarana, quruluş yenidən bərpa oluna (renaturatlaşa) və xassələrini bərpa eləyə bilər.

Bu proseslərin biri-birinə dönər olaraq keçidi həmin biomühiddə oksidləşdiricilərin və reduksiyaedicilərin miqdarından asılı olur. Prosesin dönər olması üçün bu nisbər müəyyən çərçivə daxilində olmalıdır.

Tük və dırnaq zülallarında disulfid körpücükləri daha çoxdur. Bu çoxluq onlara quruluş codluğu xassəsini verir.

Bəzi ağır metallar fermentlərin tiol qrupları ilə reaksiyaya girir. Bu zaman ferment öz fermentativ təsirini itirir. Məsələn, 6,8-dimerkaptooktan turşusu oksidaza fermentlərinin kofermentidir(kofaktorudur). Onun molekuluna iki tiol qrupu daxil olur. Zəhərləyici maddə kimi hərbidə istifadə olunan **lyuizitin** tərkibində arsen metalı var. Lyuizitin tərkibindəki arsen kofermentdəki tiol qruplarının kükürd atomları ilə birləşir. Fermentativ təsir itir, orqanizmə mənfi təsir olur.

 CI-CH=CH-AsCI2 HS-CH2-CH2-CH(SH)-(CH2)4-COOH

 β-Xlorvinildixlorarsen; 6,8-Dimerkaptooktan turşusu

 lyuizit

‌‌

 CI-CH=CH-AsCI2 + HS-CH2-CH2-CH(SH)-(CH2)4-COOH →

→ CH2 CH2CH-(CH2)4-COOH + HCI

 І І

 S - As- S

 І

 CH=CH-CI

Ağır metal ionlarının orqanizmə yuxarıda göstərilən zəhərləyici təsirinin qarşısını almaq üçün Na2S-in sulu məhlulundan istifadə edilir. Çünki, ağır metal natriumsulfidlə reaksiyaya girərək, həll olmayan sulfid duzu əmələ gətirir və orqanizmdən xaric olur.

 Me+ + Na2S → MeS + Na+

Lyuizit kimi zəhərli maddələrə qarşı istifadə edilə biləcək daha faydalı çarə(antidot), yəni əkszəhər tərkibində birdən çox tiol qrupu olan merkaptanlardır. Çünki, onlar toksik kationları daha möhkəm birləşdirir və onların zəhərləyici təsirinin qarşısını alır.