

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ДЕНСАУЛЫҚ
САҚТАУ МИНИСТРЛІГІ**

**МАРАТ ОСПАНОВ АТЫНДАҒЫ БАТЫС
ҚАЗАҚСТАН МЕДИЦИНА УНИВЕРСИТЕТІ**

С.Н.ДІЛМАҒАМБЕТОВ, Ж.Ж.ҒҰМАРОВА

БИООРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Оқу құралы

**АҚТӨБЕ
2025**

УДК 577.1 (075)

ББК 24.2 Я73

Д 11

Авторлар:

Ділмағамбетов С.Н. - х.ғ.к., Марат Оспанов атындағы БҚМУ-дың медициналық және биологиялық химия кафедрасының профессоры
Ғұмарова Ж.Ж.- б.ғ.к., Марат Оспанов атындағы БҚМУ-дың медициналық және биологиялық химия кафедрасының меңгерушісі

Пікір жазғандар:

Ж.А.Абилов – Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ органикалық заттардың, табиғи қосылыстар мен полимерлердің химиясы және технологиясы кафедрасының профессоры, х.ғ.д., профессор

Б.Б.Досанова – *Қ.Жұбанов атындағы АӨУ жаратылыстану* факультеті химия және химиялық технология кафедрасының доценті, п.ғ.к.

Г.М.Жармаханова – Марат Оспанов атындағы БҚМУ жаратылыстану ғылымдары кафедрасының жетекшісі, доцент PhD

Ж.А.Ерназарова – Марат Оспанов атындағы БҚМУ медициналық және биологиялық химия кафедрасының аға оқытушысы, магистр, БҚМУ терминкомының мүшесі

Д 11 Ділмағамбетов С.Н., Ғұмарова Ж.Ж. Биоорганикалық химия (медициналық мамандықтар бойынша оқитын студенттер үшін оқу құралы). - Ақтөбе, 2025, -203б.

Теориялық материалдың көлемі және оның орналасу реті мен материалдарды пайымдау деңгейі медициналық жоғары оқу орындарының студенттері үшін оқылатын «Биоорганикалық химия» пәнінің бағдарламасына сәйкес келеді.

Дәрістерді құрастыру барысында студенттердің болашақ мамандықтарының ерекшеліктері ескерілді.

Оқу құралының көлемі, мазмұны органикалық химия курсының теориялық негізімен анықталады. Сұрақтарды қарастыру барысында қазіргі кездегі органикалық химияның бағыттаушы теориялары мен идеялары кеңінен қолданылды. Атап айтқанда, сұрақтарды талқылау барысында органикалық химия ғылымының теориялық негіздеріне және органикалық қосылыстардың реакциялық қабілеттіктеріне баса назар аударылды. Бұл студенттердің тірі ағзаларда орын алатын биохимиялық үдерістерді жете түсінулеріне негіз болып қана қоймай, сонымен қатар олардың ғылыми көзқарастарының қалыптасуына және медицина ғылымының химиялық проблемаларын шығармашылық түрде игеруіне мүмкіндік береді деп сенеміз.

Қазақстан Республикасы Денсаулық сақтау министрлігінің «Салидат Қайырбекова атындағы Ұлттық ғылыми денсаулық сақтауды дамыту орталығы» ШЖҚ РМК бекітілген және баспаханалық жолмен жариялауға рұқсат етілген (5 қыркүйектегі 2025 жылғы №554).

РОӘК ОӘБ «Денсаулық сақтау» кадрларын даярлау бағыты бойынша білім алушыларға арналған оқулық ретінде ұсынылады «__» _____ 2025 жылғы №__ хаттама.

ББК 24.2 Я73

ISBN 978-601-81142-0-5

(С) Ділмағамбетов С.Н., Ғұмарова Ж.Ж. 2025

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	4
1. Органикалық қосылыстар құрылысының теориялық негіздері және номенклатурасы.....	6
2. Органикалық молекулалардағы химиялық байланыс және атомдардың өзара әсері. Электрондық эффектілер.....	18
3. Көмірсутектердің реакциялық қабілеттігі.....	32
4. Органикалық молекулалардың кеңістіктегі құрылысы.....	45
5. Органикалық қосылыстардың қышқылдық және негіздік қасиеттері. Тетрагоналды көміртегі атомы маңындағы нуклеофилді орын басу реакциялары.....	56
6. Оксоқосылыстар. Нуклеофилді қосып алу реакциялар.....	69
7. Карбон қышқылдары мен олардың функциялық туындыларына тән нуклеофилді орын басу реакциялары.....	79
8. Гетерофункционалық органикалық қосылыстар.....	89
9. Гетероциклді қосылыстар және бензол қатарының физиологиялық белсенді гетерофункционалық туындылары.....	101
10. Көмірсулар. Моносахаридтер.....	114
11. Олигосахаридтер мен полисахаридтер.....	127
12. α -Аминқышқылдары. Пептидтер мен нәруыздар.....	138
13. Гетероциклді пиримидин және пурин негіздері. Нуклеин қышқылдары.....	154
14. Изопреноидтар. Терпендер. Стероидтар. Алкалоидтар.....	167
15. Азо және диазоқосылыстар.....	187
16. ҚОРЫТЫНДЫ.....	198
Пайдаланылған әдебиеттердің тізімі.....	199

КІРІСПЕ

Тірі материя өзінің табиғатта кең таралуымен және айтарлықтай күрделілігімен ерекшеленеді, оның қалыпты жағдайдағы (норма) және патология кезіндегі қызметін танып-білу оңай емес. Жоғары ұйымдасқан жүйелер мен адамды айтпағанның өзінде көптеген қарапайым ағзалардың өзі де әлі күнге дейін жұмбақ болып қалуда. Тірі дүние заңдылықтарын зерттеумен, яғни биологиялық проблемалармен көптеген ғылым салалары айналысуда. Солардың ішінде химияның алатын орны ерекше.

Тіршілік механизмдерін тануда химия және биологиямен қатар дамып келеді, бұл түсінікті де, себебі тірі жасуша бір-бірімен әрекеттесіп жатқан, пайда болып, немесе жоғалып жатқан үлкенді-кішілі молекулалардың патшалығы іспеттес. Осындай күрделі жүйелерді зерттеуге ғылымның жаңа саласы – биоорганикалық химия да өзінің үлесін қосып келеді

Биоорганикалық химия – биология мен химия ғылымдарының тоғысқан жерінде пайда болған ғылымның жаңа саласы. Ол тірі жүйелердің қызметі принциптерін айқындауға көмектеседі. Сонымен қатар оның айқын практикалық та бағыты бар: ол медицина, ауыл шаруашылығы, биология және т.б. салалар үшін жаңа бағалы заттарды алуға мүмкіндік беретін теориялық негізді қалыптастырады.

Сонымен, биоорганикалық химия тірі материя маңызды компоненттерінің құрылысы мен қызметін, олардың құрылымы мен биологиялық әсерінің арасындағы байланыстарының заңдылықтарын зерттеумен айналысады деп айтуға болады. Басқаша айтқанда, биоорганикалық химия – қазіргі биологияның химиялық іргетасы.

Тірі дүние химиясының негізін қалайтын қағидаларды дамыта отырып, биоорганикалық химия ғылымы сонымен қатар медицина, ауыл шаруашылығы, өнеркәсіптің басқа да салаларына қажетті маңызды препараттарды синтездеу мәселелерін шешумен де айналысады.

Биоорганикалық химияның негізгі зерттеу нысандары: нәруыздар және пептидтер, нуклеин қышқылдары, көмірсулар және липидтер, аралас типті биологиялық полимерлер – гликопротеиндер, нуклеопротеиндер, липопротеиндер, гликолипидтер және т.б.; алкалоидтар, терпеноидтар, дәрумендер, антибиотиктер, гормондар, феромондар, простагландиндер, уытты заттар, сонымен қатар синтездік дәрілік заттар, пестицидтер және т.б.

Бұл ғылымның қолданатын зерттеу әдістері органикалық химияның әдістеріне негізделген, ал құрылымдық-қызметтік мәселелерді шешу үшін биоорганикалық химия сонымен қатар түрлі физикалық, физикалық-химиялық, математикалық және биологиялық әдістерді де кеңінен қолданады.

Биоорганикалық химияның негізгі міндеттері төмендегі мәселелерді шешуге бағытталған:

- кристалдау, айдау, әртүрлі хроматографиялық әдістердің, электрофорез, ультрасузу және т.б. көмегімен зерттелетін заттарды жеке күйінде бөліп алу;

- масс-спектрометрия, әртүрлі оптикалық спектроскопия (ИК, УК, лазерлік және т.б.), рентгенқұрылымдық талдау, ЯМР, ЭПР және т.б. әдістерді қолданып, органикалық және физикалық-органикалық химияның көзқарастары негізінде заттың құрылымын, соның ішінде кеңістіктік құрылымын, тағайындау;

- зерттелетін заттарды химиялық синтездеу және химиялық түрлендіру;

- құрылымын дәлелдеу, құрылысы мен биологиялық қызметі арасындағы байланысты анықтау, жаңа құнды препараттар алу үшін қосылыстарды толық синтездеу, олардың аналогтары мен туындыларын синтездеу;

- алынған қосылыстарды *in vivo* және *in vitro* биологиялық тестілеу.

Байқап отырғандай, биоорганикалық химия зерделейтін мәселелердің шеңбері ауқымды: олар, бір жағынан, тірі табиғаттан бөлініп алынатын және тіршілік үдерістерінде маңызды рөл атқаратын заттар болса, екінші жағынан, биологиялық белсендік танытатын жасанды жолмен алынған органикалық заттар болып табылады.

Биофизика, биохимия және молекулалық биологиямен бірге биоорганикалық химия қазіргі таңда тірі дүниеде атқарылып жатқан химиялық өзгерістердің табиғатын түсінуге және оларды басқаруға мүмкіндік беретін заңдылықтарды тағайындауға өзінің қомақты үлесін қосуда.

1. ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР ҚҰРЫЛЫСЫНЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ ЖӘНЕ НОМЕНКЛАТУРАСЫ

Тақырыпты игеру жоспары:

- 1.1. Биоорганикалық химия курсының міндеттері және оның басқа ғылымдармен өзара байланысы.**
- 1.2. А.М.Бутлеров теориясының негізгі қағидалары.**
- 1.3. Органикалық қосылыстардың жіктелуі**
- 1.4. Органикалық қосылыстардың номенклатурасы.**
- 1.4.1. ИЮПАК номенклатурасының негізгі ережелері.**

1.1. Биоорганикалық химия курсының міндеттері және оның басқа ғылымдармен өзара байланысы

Биоорганикалық химия өз алдына органикалық химияның дербес саласы ретінде ХХ ғасырдың 70-ші жылдарында ғана бөлініп шықты. Оның негізінде табиғи қосылыстардың химиясы жатыр. Биоорганикалық химияның негізін қалаушылардың бірі академик Ю.А.Овчинниковтың анықтамасы бойынша *"Биоорганикалық химия – тіршілік үдерістерінің негізі болып табылатын және осы үдерістерге тікелей әсер ететін органикалық заттардың құрылысы мен өзгерісін зерттейтін ғылым"*.

Биоорганикалық химия биополимерлерді (нәруыздар, полисахаридтер, нуклеин қышқылдары, т.т.), биореттегіштерді (гормондар, ферменттер, дәрумендер, т.т.) және синтездік биологиялық белсенді қосылыстарды (емдік препараттар, пестицидтер, гербицидтер, т.т.) зерттейді [1].

Сонымен қатар, биоорганикалық химия табиғи және синтездік биологиялық белсенді қосылыстардың құрылысы мен синтезін, құрылысы мен биологиялық әсері арасындағы байланысты, ағза ішінде және одан тыс жүретін химиялық өзгерістерді де қарастырады.

Сөйтіп, биоорганикалық химия ғылымының басты міндеттерінің бірі – тірі жасуша жүйелері дамуының физикалық-химиялық заңдылықтарын қалыптастыру.

Биоорганикалық химияның жетістіктері көптеген медициналық-биологиялық ғылымдардың одан әрі қарай дамуына бағыт беріп отырады. Өйткені метаболизмге қатысатын заттардың құрылысы мен онда жүретін өзгерістерді жете білмей, үдерістің жүру механизмін түсінуге және іргелі биологиялық құбылыстарды (жасушаның өсуі мен көбеюі, ағзаның тұқым қуалаушылық қасиеттерінің орындалуы, нерв импульстерінің таралуы, бұлшықеттердің жиырылу үдерістері) басқару тәсілдерін дамытуға болмайды.

Биоорганикалық химия – физикалық-химиялық биологияның құрамдас бөлігі болуымен қатар, ол биофизика ғылымымен тығыз байланысты. Сонымен қатар, биоорганикалық химия тіршілік үдерістерін молекулалық деңгейде

зерттейтін пәндер үшін (биохимия, биофизика, молекулалық биология және генетика, фармакология, қалыпты және патологиялық физиология, клиникалық фармакология, токсикология) іргелі негіз болып табылады.

Биоорганикалық химияны оқып-үйрену үшін органикалық химияның негізін тыңғылықты игеру қажет. Органикалық химия көміртегі қосылыстарын – көмірсутектер мен олардың туындыларын зерттейді. Ол күрделі даму жолынан өтті. Органикалық химияның теориялық негізін жасауға көптеген елдердің ғалымдары өз үлестерін қосты. Оның ішінде орыс ғалымы А.М.Бутлеровтың, шотландия химигі Л.С.Купердің, неміс зерттеушісі Ф.А.Кекулениң еңбектерін атауға болады.

А.М.Бутлеров органикалық қосылыстардың химиялық құрылысы теориясын М.В.Ломоносов пен Д.Дальтонның атомистикалық ілімін негізге ала отырып, эксперимент жүзінде дамытты.

1.2. А.М.Бутлеров теориясының негізгі қағидалары

Органикалық химияның теориялық негізі болып орыс ғалымы негізін қалаған А.М.Бутлеровтың *органикалық қосылыстар құрылысының теориясы* саналады (1861).

Құрылымдық теорияның негізі мына қағидалардан тұрады.

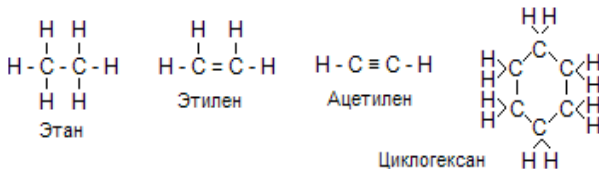
1. Органикалық заттарды түзетін барлық атомдар бір-бірімен белгілі бір реттілікпен байланысқан.

Атомдардың молекуладағы байланысының ретін және байланыстың сипатын А.М.Бутлеров өзінің химиялық құрылыс теориясы негізінде нақты дәлелдеп берді.

Өткен ғасырдың ортасындағы органикалық химияның ең маңызды жетістігі – көміртегі атомының төрт валентті екендігі және оның атомдарының әртүрлі тізбектер түзу қабілеті А.М.Бутлеровтың құрылыс теориясына құрамдас бөлік ретінде кірді.

Атомдардың молекуладағы өздерінің валенттіліктеріне сәйкес белгілі бір ретпен қосылуын молекуланың химиялық құрылысы дейді. Ол өз кезегінде құрылымдық формулалармен беріледі.

Көміртегі атомдары бір-бірімен қосылу барысында олардың арасында бір, екі, үш байланыс түзіледі де, нәтижесінде ашық немесе тұйық тізбекті қаныққан немесе қанықпаған қосылыстар пайда болатындығы анықталды [1, 10 б].

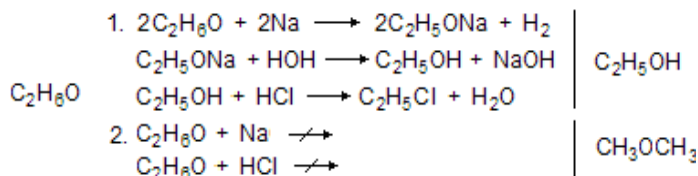


2. Заттардың қасиеттері молекулалардың құрылысына, яғни ондағы атомдардың қосылу реті мен байланыстардың табиғатына тәуелді.

А.М.Бутлеров теориясының бұл қағидасы *изомерия* құбылысын түсінуге мүмкіндік береді:

C_2H_6O	CH_3-CH_2-OH	этил спирті
	CH_3-O-CH_3	диметил эфирі
C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	н-бутан, қайнау темп. $-0,5^{\circ}C$
	$CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_3$	изобутан, қайнау темп. $+11^{\circ}C$

3. Заттың қасиеттерін зерттей отырып, молекуланың құрылысын анықтауға және оны құрылысы мен қасиеттерін сипаттайтын нақты формуламен өрнектеуге болады:



4. Әрбір атом мен атомдар тобының химиялық қасиеттері молекула құрамындағы атомдар мен атомдар тобының табиғатына байланысты өзгеріп отырады.

Бір-бірімен байланысқан атомдардың өзара әсері өте жоғары болып келеді. Мысалы:

- C_2H_5OH - спирт, жалпы бейтарап қосылыс
- C_6H_5OH - фенол, бензол сақинасының әсерінен қышқылдық қасиеттер көрсетеді
- CH_3NH_2 - метиламин, негіздік қасиеттері айқын байқалады
- $C_6H_5NH_2$ - фениламин, бензол сақинасының әсерінен әлсіз негіздік қасиеттер көрсетеді
- C_6H_6 - бензол, бром суын түссіздендірмейді
- C_6H_5OH - фенол, бром суын түссіздендіреді, -ОН тобының бензол сақинасына әсері

Атомдардың молекуладағы бір-біріне тигізетін әсері жөніндегі А.М.Бутлеровтың идеясын оның шәкірті В.В.Марковников тамаша дамыта білді. Сөйтіп, органикалық қосылыстардың А.М.Бутлеров жасаған құрылыс теориясы эксперимент жүзінде өзінің дұрыстығын дәлелдеп қана қоймай, көптеген бейтаныс қосылыстарды ашуға мүмкіндік берді.

160 жылдан астам бұрын негізі қаланған бұл теория қазіргі кезде де барлық елдердің химик-органиктерінің ең күшті теориялық құралы болып келеді.

1.3. Органикалық қосылыстардың жіктелуі

Қазіргі кезде органикалық қосылыстарды жіктеудің және номенклатура-сының негізіне олардың екі негізгі сипаттамалары алынған:

- көміртегі қаңқасының құрылысы;
- молекуладағы функциялық топтың табиғаты.

а) ациклді немесе алифатты;
ә) циклді (алициклді және ароматты);
б) гетероциклді.

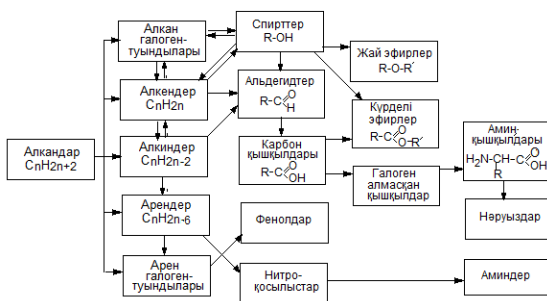
Көміртегі қаңқасы жай σ -байланыстардан ғана емес, еселік π -байланыстардан да тұруы мүмкін. Алғашқыларын қаныққан қосылыстар деп, ал екіншілерін қанықпаған қосылыстар деп атайды.

Көміртегі қаңқасының құрылысына қарай барлық органикалық қосылыстардың жіктелуін мына схема арқылы көрсетуге болады:



Сурет 1 – Органикалық қосылыстар¹

Органикалық химияда қосылыстарды түзетін бастапқы құрылымдар ретінде тек қана көміртегі және сутегі атомдарынан тұратын көмірсутектер қарастырылады) (сурет 2).



Сурет 2 – Алкандар¹

¹ *Биоорганическая химия: учебник* / И.В. Романовский, В.В. Болтромаеюк, Л.Г. Гидрановч [и др.] – М.: НИЦ ИНФРА-М, Нов. знание, 2015. -504 с.

Олай болса, әртүрлі органикалық қосылыстар – молекулаларына функциялық топтар енгізілген көмірсутектердің туындылары болып табылады.

Көміртегі және гетероатомдардың әртүрлі гибридтену жағдайларында болу және көптеген комбинациялар түзу қабілеті, көмірсутектер мен гетероциклдердің, сонымен қатар, олардың туындыларының шексіз гомологиясы, изомерияның түрлері – осылардың барлығы органикалық заттардың табиғатта көптеген түрлерінің болуына соқтырады.

Органикалық қосылыстардың әрбір қатары кластар бойынша таралады.

Қосылыстың класы (спирттер, альдегидтер, кетондар, қышқылдар, аминдер және т.с.с.) оның құрамындағы функциялық топтың сипатына қарай анықталады.

Сонымен, *функциялық топ* дегеніміз – қосылыстың класын анықтайтын және оның химиялық қасиеттерін айқындайтын атом немесе атомдар тобы.

Органикалық қосылыстардың түрлі кластары олардың құрамындағы функциялық топтың табиғаты бойынша анықталатыны белгілі.

Құрамында бір ғана функциялық тобы бар қосылысты *монофункциялық* қосылыс дейді. Органикалық заттардың молекулаларында бірнеше функциялық топтар болуы мүмкін. Егер топтардың табиғаты бірдей болса, ондай қосылыстарды *полифункциялық*, ал әртүрлі топтары бар қосылыстарды *гетерофункциялық* қосылыстар деп атайды.

Монофункциялық қосылыстар:

CH_3COOH – сірке қышқылы (этан қышқылы).

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеарин қышқылы.

HCHO – формальдегид (метаналь).

Полифункциялық қосылыстар:

$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ – янтар қышқылы (бутандикарбон қышқылы).

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$ – глицерин (пропантриол-1,2,3).

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – тетраметилендиамин немесе путресцин

Гетерофункциялық қосылыстар:

$\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ – несепнәр (карбамид).

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – глицин немесе аминсірке қышқылы.

Гетерофункциялық қосылыстың класын анықтау үшін ең алдымен қосылыстағы барлық функциялық топтарды тауып алып, олардың ішіндегі ең негізгісі (үлкені) анықталады. Суффикстегі (жұрнақтағы) атауды сол топ тізбегінің құрамына кіретін функциялық топ анықтайды, ал қалғандарының атаулары префиксте (түбір алдында тұратын жалғау) көрсетіледі.

Негізгі функциялық топтардың үлкендігінің реті 1-кестеде келтірілген. Барлық қосылысты толық атау үшін үлкен топтың атауы шешуші рөл атқарады, өйткені молекуланың белгілі бір химиялық класын анықтайтын сол топ қана.

1-кесте

Функциялық топтардың үлкендігінің төмендеу реті ²

² <https://lifelib.info/biochemistry/bases/2.html>

Функциялық топ	Префикс (түбірдің алдында)	Суффикс (түбірдің соңында)
-COOH	карбоксил	карбон қышқылы
-C≡N	-	нитрил
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	оксо	аль
$>\text{C}=\text{O}$	оксо	он
-OH	гидрокси	ол
-SH	меркапто	тиол
-NH ₂	амин	амин

Ескерту: Функциялық топтардағы көміртегі атомы көміртегі тізбегінің құрамына кіреді.

Орыс және қазақ тіліндегі әдебиеттерде ОН тобы окситоп деп те аталады.

Функциялық топтардың қасиеттерін және өзара әсерлесу сипатын білу органикалық қосылыстың құрылымдық формуласына қарап, қасиеттерін болжауға мүмкіндіктер береді.

Негізгі функциялық топтардың атаулары 2- және 3-кестелерде келтірілген.

2-кесте

Тек қана префикстерде көрсетілетін кейбір топтардың атаулары³

Топ	Атауы	Топ	Атауы
-Br	бром	-N ₃	азидо
-Cl	хлор	-NO	нитрозо
-F	фтор	-NO ₂	нитро
-I	йод	-OR	R-окси (алкокси)
-N ₂	диазо	-SR	R-тио (алкилтио)

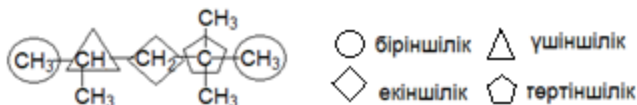
3-кесте

Префикстерде немесе суффикстерде көрсетілетін маңызды функциялық топтардың атаулары

Классы	Формула сы	Префикстегі атауы	Суффикстегі атауы
Карбон қышқылдары	-COOH	Карбокси-	қышқылы
Сульфон қышқылдары	-SO ₃ H	Сульфо-	-сульфон қышқылдары
Күрделі эфирлер	-COOR	R-оксикарбонил-	R...карбоксилат
Ацилгалогенидтер	-CONal	Галоформил-	-оилгалогенид
Амидтер	-CONH ₂	Карбамоил-	-амид
Нитрилдер	-CN	Циано-	-карбонитрил
Альдегидтер	-CHO	Формил-, оксо-	-карбальдегид, -аль
Кетондар	-COR	Оксо-	-он
Спирттер	-OH	Гидрокси-	-ол

³ Биоорганическая химия : учеб. пособие / И. В. Романовский [и др.]. – Минск : Р 85 БГМУ, 2008. – 267 с

Көміртегі қаңқаларындағы жекелеген көміртегі атомдарын онымен химиялық байланысқан көміртегі атомдарының санымен жіктеген пайдалы. Егер берілген көміртегі атомы бір көміртегі атомымен қосылса, онда оны біріншілік, екеуімен қосылса, екіншілік, үшеуімен – үшіншілік, төртеуімен – төртіншілік көміртегі атомдары деп ажыратылады:



1.3. Органикалық қосылыстардың номенклатурасы

Органикалық қосылыстардың алуан түрлілігі оларды жүйелеу мен жіктеуді және дұрыс атауды қажет етеді. Ең бастысы берілген атау тек қана бір құрылымға сәйкес болуы керек.

Номенклатура – әрбір жекелеген қосылысты атауға мүмкіндік беретін ережелердің жүйесі.

Органикалық химияның бастапқы даму кезеңінде қосылыстарға тарихи қалыптасқан *тривиалды* атаулар берілген. Бұл атаулардың шығуы кездейсоқ және заттың құрылысына байланысты емес. Олар қосылыстың табиғи көздеріне, ерекше қасиеттеріне, алыну жолдарына, қолдану аймағына, т.с.с. байланысты болып келеді.

Қазіргі кезде органикалық қосылыстар атау үшін бекітілген жүйелік ИЮПАК номенклатурасы (IUPAC – теориялық және қолданбалы химияның халықаралық одағы) қолданылады. Жүйелік номенклатура көп жағдайда орынбасарлық номенклатура арқылы беріледі.

Халықаралық номенклатураның (басқаша – IUPAC номенклатурасы) принциптері әмбебап болып келеді және оны кез келген органикалық молекулаға қолдануға болады.

ИЮПАК номенклатурасы бойынша органикалық қосылыстардың аталуын құрастырған кезде мына номенклатуралық түсініктерді қолданады: *органикалық радикал, текбастаушы құрылым, сипаттаушы топ, орынбасар*.

Сонымен, барлық органикалық қосылыстар молекулаларындағы сутегі атомдарының бір бөлігі функциялық топтарға немесе көмірсутек радикалдарына алмасқан көмірсутектердің туындылары ретінде қарастырылады [2].

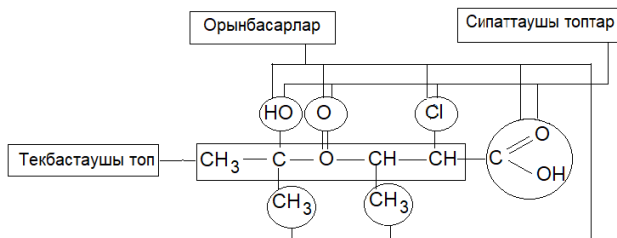
1.3.1. ИЮПАК номенклатурасының негізгі ережелері

Органикалық радикал – бір немесе бірнеше валенттіктерін бос қалдырып, бір немесе бірнеше сутегі атомдарын кетіргеннен кейін пайда болған органикалық молекуланың қалдығы.

Текбастаушы құрылым – аталатын қосылыстың негізінде жатқан химиялық құрылым.

Сипаттаушы топ деп текбастаушы құрылыммен байланысқан немесе бір бөлігі оның құрамына кіретін функциялық топ.

Орынбасар – текбастаушы құрылыммен байланысқан кез келген сипаттаушы топ немесе көмірсутек радикалы (сурет 3).



Сурет 3 - ИЮПАК номенклатурасы⁴

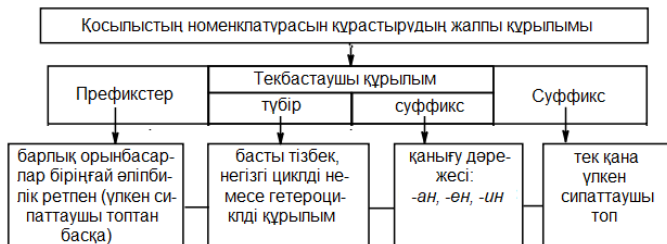
Жүйелік номенклатура бойынша органикалық қосылыстардың номенклатурасын құрастырудың негізгі ережелері.

1. Егер болса, қосылыстағы үлкен функциялық топты анықтайды (2-кесте). Үлкен функциялық топтың аталуы суффикспен беріледі.

2. Сонан соң текбастаушы құрылым (негізгі көміртегі тізбегі немесе циклді құрылым) анықталады. Негізгі көміртегі тізбегі – көміртегі атомдарынан тұратын ең ұзын тізбек: а) егер ұзындығы бірдей бірнеше тізбек анықталса, онда негізгі тізбек болып орынбасарларының саны максимал тізбек алынады; ә) егер тізбекте еселік байланыстар болса, онда негізгі тізбекте олардың саны максимал болуы керек.

3. Негізгі тізбектің атомдары үлкен функциялық топтың көміртегі атомы ең төмен нөмір алатындай етіп нөмірленеді.

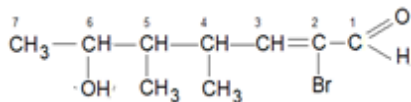
4. Негізгі топтың және үлкен функциялық топтың аталуы нақтыланады. Бұл кезде функциялық топтың атауы суффикс ретінде (түбірдің соңында), ал қалған орынбасарлардың атаулары префиксте (түбірдің алдында) негізгі тізбектегі орындары көрсетіліп белгіленеді. Цифрлар префикстердің алдында және суффикстерден кейін қойылады. Бірдей орынбасарлар «ди-», «три-», «тетра-» жалғауларымен біріктіріледі. Бірнеше орынбасарлар болған жағдайда олардың атаулары әліпби бойынша немесе үлкендігі бойынша көрсетіледі (сурет 4).



⁴ Биоорганическая химия : учеб. пособие / И. В. Романовский [и др.]. – Минск : Р 85 БГМУ, 2008. – 267 с

Сурет 4 – Қосылыстың номенклатурасын құрастырудың жалпы құрылымы⁴

Мысалы, төмендегі қосылыстың жүйелік номенклатура бойынша аталуы:



2-бром-6-гидроксидиметилгептен-2-аль (әліпбилік ретпен)

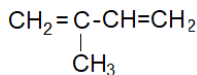
6-гидроксидиметилгептен-2-аль (функциялық топтардың үлкендігі бойынша)

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТІ ТАПСЫРМАЛАРЫ

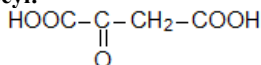
- Биоорганикалық химияның зерделейтін қосылыстарын тандап алыңдар:**
 - кешенді қосылыстар
 - көміртегінің қосылыстары және олардың өзгерістері
 - азоттың қосылыстары және олардың өзгерістері
 - тотығу-тотықсыздану үдерістері
 - бейорганикалық қосылыстар
- Органикалық қосылыстардың көп түрлілігі неге байланысты екенін көрсетіңдер:**
 - көміртегінің тотығу-тотықсыздандыру қасиеттеріне
 - түрлі функциялық топтарды түзу қабілетіне
 - көміртегі атомы ядросының құрылысына
 - көміртегі атомдарының өзара байланысып, түрлі тізбектер түзу қабілетіне
 - көміртегі атомының донорлық-акцепторлық байланыстар түзу қабілетіне
- Құрамына -COOH және -CHO функциялық топтары кіретін органикалық қосылыстардың кластарын сәйкесінше атаңдар:**
 - карбон қышқылдары және спирттер
 - альдегидтер және көмірсулар
 - альдегидтер және күрделі эфирлер
 - карбон қышқылдары және альдегидтер
 - спирттер және аминқышқылдары
- Заттың берілген класына тән химиялық қасиеттерін анықтайтын атомдардың тобы былайша аталады:**
 - функциялық топ
 - гомологтық айырма
 - радикал
 - құрылымдық звено
 - полимер.
- Заттардың берілген класына тән химиялық қасиеттерін анықтайтын атомдар тобы былайша аталады:**
 - функциялық топ
 - гомологтық айырма

- С. радикал
- Д. құрылымдық звено
- Е. полимер

6. Құрылымдық формуласы төмендегідей болатын мына затты атаңдар:



- А. бутадиен-1,3
 - В. 2-метилбутадиен-1,3
 - С. бутадиен-1,2
 - Д. 2-метилбутин-1
 - Е. 3-метилбутен-1
7. Көмірсулар мен аминқышқылдарының алмасуы кезіндегі метаболиттердің біреуі:



Қосылысты IUPAC орынбасарлық номенклатурасы бойынша атаңдар:

- А. 2-оксобутанқышқылы
 - В. қымыздықсірке қышқылы
 - С. оксалоацетат
 - Д. 2-оксобутандиқышқылы
 - Е. сірке қышқылы
8. 2-метилпропанол-1 формуласын көрсетіндер:
- А. $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
 - В. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
 - С. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
 - Д. $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{OH}$
 - Е. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
9. Құрамы R-COOH қосылысының класын анықтаңдар:
- А. күрделі эфирлер
 - В. альдегидтер
 - С. спирттер
 - Д. карбон қышқылдары
 - Е. кетондар
10. Келтірілген органикалық қосылыстардың ішінен макромолекулаларға жататындарын таңдап алыңдар:
- А. аминқышқылдары
 - В. моносахаридтер
 - С. нуклеотидтер
 - Д. нәруыздар мен нуклеин қышқылдары
 - Е. көмірсулар
11. Алкандардың гомологтық қатарын көрсетіндер:
- А. этен, пропен, бутен
 - В. этин, пропин, бутин

- С. бензол, толуол, этилбензол
D. метан, этан, пропан
E. метанол, этанол, пропанол
12. Мына келтірілген зат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ қандай қасиеттер көрсетеді:
A. қышқылдық
B. негіздік
C. қышқылдық та, негіздік те
D. қышқылдық та, негіздік те қасиеттер көрсетпейді
E. екідайлық
13. Мына заттарды генетикалық қатарға орналастырыңдар:
1. пропаналь 2. пропан 3. пропанол 4. 1-хлорпропан
5. Пропан қышқылы
A. 2,4,3,1,5
B. 4,5,1,2,3
C. 2,5,1,3,4
D. 3,2,1,4,5
E. 1,2,3,4,5
14. Карбоксил тобын көрсетіндер:
A. $-\text{COOH}$
B. $-\text{CONH}_2$
C. $-\text{COCH}_3$
D. $-\text{CHO}$
E. $-\text{COOCH}_3$
15. $-\text{COOR}$ функциялық тобының аталуы:
A. карбонил тобы
B. карбоксил тобы
C. жай эфирлік топ
D. күрделі эфирлік топ
E. тиоэфирлік топ
16. Ең үлкен функциялық топты көрсетіндер:
A. $-\text{OCH}_3$
B. $-\text{OH}$
C. $-\text{NH}_2$
D. $-\text{CHO}$
E. $-\text{COOH}$
17. 2-амин-3-гидроксипропан қышқылын атаңдар:
A. глицин
B. лейцин
C. серин
D. аспарагин қышқылы
E. глутамин қышқылы
18. Анилин мына аминдерге жатады:
A. біріншілік алифатты
B. екіншілік алифатты
C. үшіншілік алифатты
D. біріншілік ароматты

Е. екіншілік ароматты

19. Үшіншілік спиртті таңдап алыңдар:

A. 2-метилпропанол-2

B. пропанол-2

C. бутанол-2

D. пентанол-2

E. пентанол-3

20. Ацетил радикалын көрсетіндер:

A. $\text{CH}_3\text{CO}-$

B. $\text{CH}_3\text{COO}-$

C. $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-$

D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-$

E. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

2. ОРГАНИКАЛЫҚ МОЛЕКУЛАЛАРДАҒЫ ХИМИЯЛЫҚ БАЙЛАНЫС ЖӘНЕ АТОМДАРДЫҢ ӨЗАРА ӘСЕРІ. ЭЛЕКТРОНДЫҚ ЭФФЕКТІЛЕР

Тақырыпты игеру жоспары:

- 2.1. Органикалық қосылыстардағы химиялық байланыстардың табиғаты.
 - 2.1.1. Көміртегі атомының бірінші валенттік күйі (алкандар).
 - 2.1.2. Көміртегі атомының екінші валенттік күйі (алкендер).
 - 2.1.3. Көміртегі атомының үшінші валенттік күйі (алкиндер).
 - 2.1.4. Қосарланған жүйелердегі байланыстардың табиғаты.
 - 2.1.5. Гетероциклді қосылыстардың ароматтылығы.
- 2.2. Органикалық молекулалардағы атомдардың бір-біріне тигізетін әсері.
 - 2.2.1. Электрондық эффектілер.
 - 2.2.2. Орынбасарлардың мезомерлік эффекті.

2.1. Органикалық қосылыстардағы химиялық байланыстардың табиғаты

Химиялық байланыс – тұрақты көпатомды жүйеде (молекула, ион, радикал және т.б.) екі және одан да көп атомдарды ұстап тұратын күштердің жиынтығы. Өзінің табиғаты жағынан химиялық байланыс электрстатикалық күштер болып табылады. Атомдардың арасында химиялық байланыстың түзілуінде басты рөлді олардың валенттік электрондары атқарады.

Химиялық байланыстың мынадай түрлері бар: *иондық байланыс, коваленттік байланыс және металдарда кездесетін металдық байланыс.*

Иондардың электрстатикалық тартылысына негізделген химиялық байланыс *иондық байланыс* деп аталады. Мұндай байланыс байланысатын атомдарының электртерістіктерінің арасында үлкен айырма болғанда пайда болады. Мысалы, натрий хлоридінде NaCl . Натрий атомының сыртқы деңгейінде 1 электроны бар, ал хлор атомында 7 сыртқы электрондары бар. Олар сыртқы электроны қабаттарын 8 электронға дейін аяқтап, Na^+ және Cl^- иондарына айналады да, олардың арасында электрстатикалық тартылыс пайда болады.

Таза иондық байланыстары бар қосылыстар іс жүзінде кездеспейді. Органикалық қосылыстарда иондық байланыстар өте сирек кездеседі, себебі көміртегі атомы иондар түзуге (электрондарды қосып алуға, немесе оларды беруге) селқос келеді.

Коваленттік байланыс – электрон жұптарының ортақтасуынан пайда болатын байланыс. Коваленттік байланыстың есебінен молекулалар, молекулалық иондар, бос радикалдардың және т.б. құрылымдардың басым көпшілігі түзілген. Коваленттік байланыс түзілуінің міндетті шарты – валенттік

электрондар орналасқан атомдық орбитальдардың (АО) молекулалық орбитальдар (МО) түзіп қабысуы [1, 8 б.].

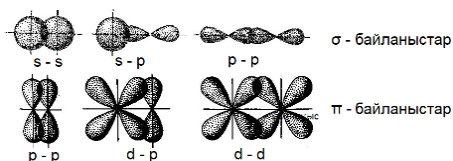
Органикалық қосылыстар үшін коваленттік байланыс негізгі байланыс болып табылады.

«Коваленттік» деген сөз «біріккен» деген мағына береді.

Органикалық қосылыстарға σ -және π -байланыстар тән.

σ -Байланыс – екі байланысатын атомдар ядроларын қосатын түзудің бойымен АО-лары қабысқан кезде түзілетін байланыс.

π -Байланыс – атомдардың гибридтелмеген рАО-ларының бүйірінен қабысуы кезінде σ -байланыстар жазықтығының астыңғы және үстіңгі жағында түзілетін байланыс.



Коваленттік байланысқа тән қасиеттер – *бағытталуы, қанығуы, полюстігі, полюстенуі* органикалық қосылыстардың химиялық және физикалық қасиеттерін анықтайды.

Байланыстың *бағытталуы* органикалық заттардың молекулалық құрылысын және олардың молекулаларының геометриялық пішінін береді. Екі байланыстың арасындағы бұрышты *валенттік бұрыш* дейді.

Қанығуы – атомдардың шектеулі коваленттік байланыстар санын түзу қабілеті. Атомның түзетін байланыстарының саны оның сыртқы атомдық орбитальдарының санымен шектелген.

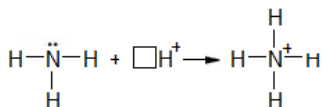
Байланыстың *полюстігі* атомдардың электртерістіктерінде айырмашылықтар болуына байланысты электрондық тығыздықтың біркелкі таралмауынан пайда болады. Бұл белгі бойынша коваленттік байланыстар *полюсті* және *полюссіз* деп бөлінеді.

Байланыстың полюстенуі сыртқы электр өрісінің, сонымен қатар басқа әрекеттесуші бөлшектің өрісінің әсерінен байланыстың электрондарының ығысуымен сипатталады. Полюстену электрондардың қозғалғыштығымен анықталады. Электрондар ядродан алыстаған сайын қозғалғыш келеді. Коваленттік байланыстардың полюстігі мен полюстенуі молекулалардың полюсті реагенттерге қатысты реакциялық қабілеттіктерін анықтайды.

Коваленттік байланыстың бір түрі *донорлық-акцепторлық байланыс* өзінің түзілу жолымен ерекшеленеді. Бұл кезде бір атом электрон жұптарының доноры, ал екінші атом осы жұптарды пайдаланатын акцептордың рөлін атқарады.

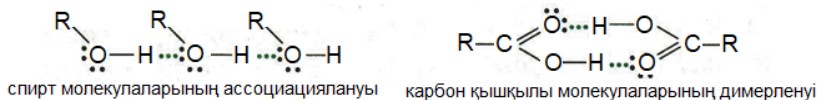
Мысалы, аммоний ионының түзілуі донорлық-акцепторлық механизм бойынша жүреді. Коваленттік байланыстың түзілуі азот атомының бөлінбеген электрон жұбын (электрондардың доноры) протонның бос орбиталіне беруі (электрондардың акцепторы) есебінен орын алады.

Элемент атомының валенттігі, әдетте, жұптаспаған (дара) электрондардың санымен анықталады.



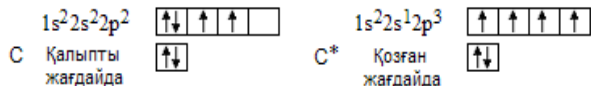
Нәруыздардың, көмірсулар мен нуклеин қышқылдарының кеңістіктік құрылымын қалыптастыру үшін сутектік байланыстардың маңызы зор. Оны донорлық-акцепторлық байланыстың бір түрі деп қарастырады.

Донорлық-акцепторлық байланыстың молекулааралық және молекулаішілік байланыстар деген түрлері бар.



Қалыпты жағдайда көміртегі атомының дара екі электроны бар, ал оның валенттігі барлық органикалық қосылыстарда төртке тең екені белгілі. Бұл қайшылықты көміртегі атомының химиялық реакциялар кезінде қозып, электрондық құрылысының өзгеруі арқылы түсіндіруге болады.

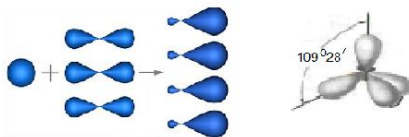
Қозған кезде көміртегі атомының $2s^2$ -электронының біреуі p -денгейшеге өтіп, төрт дара электрондар түзіледі. Осының нәтижесінде көміртегі атомының валенттігі 4-ке тең болады, ол төрт коваленттік байланыстар түзеді.



2.1.1. Көміртегі атомының бірінші валенттік күйі (алкандар)

Көміртегі атомы қозған жағдайға өткеннен кейін оның екінші энергиялық деңгейінде 4 дара $2s_1$, $2p_{x1}$, $2p_{y1}$ және $2p_{z1}$ электрондар пайда болады. Бұл электрондардың орбитальдары бір-бірінен өзгеше болғандықтан көміртегі атомының барлық төрт байланысының энергиясы бірдей болуы мүмкін емес. Ал, бірақ А.М.Бутлеров өзінің еңбектерінде көміртегі атомының барлық валенттіктерінің қаныққан қосылыстарда бірдей екендігін (ұзындығы, энергиясы, беріктігі) дәлелдеген болатын. Байланыстардың бірдей беріктігін түсіндіру үшін Л.Полинг орбитальдардың будандасу (гибридтену) теориясын ұсынды. Үш p -электрондар мен бір s -электронның орбитальдары араласып, төрт бірдей гибридтелген «будандасқан» орбитальдар түзіледі.

Орбитальдардың мұндай теңесуін sp^3 -гибридтену деп атайды. Будандасқан орбитальдардың пішіні алмұрт тәрізді болып келеді. Бұл s -және p -орбитальдарға қарағанда басқа атомдардың электрон бұлттарымен көбірек қабысуға мүмкіндік береді, соның нәтижесінде байланыс энергиясы арта түседі.

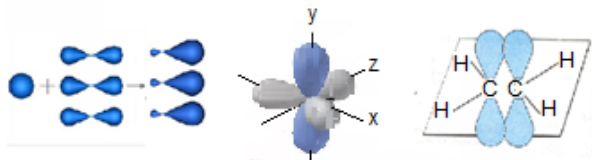


Тәжірибе кезінде көміртегі атомының осы төрт будандасқан орбитальдары кеңістікте $109^{\circ}28'$ бұрыш жасап, тетраэдрдің төбелеріне қарай бағытталғандығы анықталған. Көміртегі атомының sp^3 -будандасқан орбитальдары мен сутегі атомының s -орбиталі қабысуы нәтижесінде σ -байланыстары бар метан молекуласы түзіледі.

Қаныққан C-H байланысының ұзындығы 0,154 нм, байланыс энергиясы 347 кДж/моль. Барлық қаныққан көмірсутектерде (алкандар) көміртегі атомдары sp^3 -будандасу жағдайында болады.

2.1.2. Көміртегі атомының екінші валенттік күйі (алкендер)

sp^3 -Будандасқан жағдайдан өзге көміртегі атомы басқа да валенттік күйлерде бола алады. Соның бірі – екінші валенттік күйі, немесе sp^2 - будандасу. Бір s -және екі p -орбитальдар «араласып», нәтижесінде үш будандасқан орбитальдар түзіледі, олар бір жазықтықта 120° бұрыш жасап орналасады. Осы жазықтыққа будандаспаған p_z -орбиталі перпендикуляр орналасқан.



Этилен молекуласында екі көміртегі атомы sp^2 -будандасқан күйде болады да, олардың арасында σ -байланыс пайда болады. Ал будандасуға түспеген p_z -орбитальдары жазықтықтың астыңғы және үстіңгі жағында бүйірінен қабысып, π -байланыс түзеді.

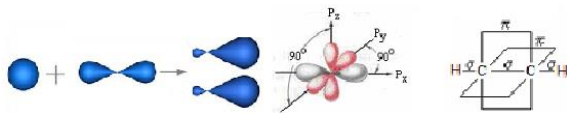
Қос байланыстың энергиясы жай байланыстың энергиясына қарағанда жоғары – 606 кДж/моль, байланыс ұзындығы 0,133 нм. Беріктігі әртүрлі σ - және π -байланыстар қанықпаған көмірсутектердің химиялық қасиеттерін анықтайды.

2.1.3. Көміртегі атомының үшінші валенттік күйі (алкиндер)

Үш байланыстың түзілуі sp -будандасуға байланысты. Ол үшін бір s - және бір p -орбитальдар араласып, әрбір көміртегі атомында екі жаңа будандасқан орбитальдар пайда болады.

Мысалы, ацетилен молекуласында sp -будандасу нәтижесінде көміртегі атомдарының бір sp -орбитальдары өзара қабысып, σ -C-C, ал қалған екінші sp -орбитальдары сутегі атомының s -электрон бұлтымен қабысып, екі σ -C-H байланыстарын түзеді.

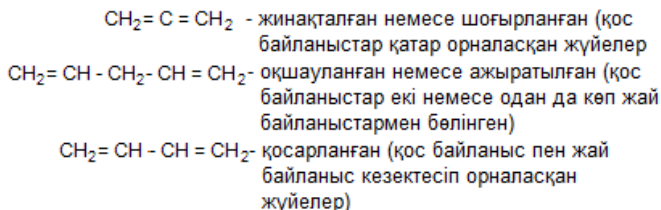
Әрбір көміртегі атомында будандаспаған p_y - және p_z -орбитальдар өзара перпендикуляр жазықтықтарда екі π -байланыстарын түзеді. Үш байланыстың ұзындығы 0,120 нм, бұрышы 180° , байланыс энергиясы 828 кДж/моль.



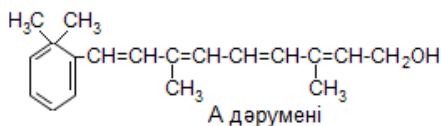
Сонымен, үш байланыс жай және қос байланыстардан берігірек болып келеді.

2.1.3. Қосарланған жүйелердегі байланыстардың табиғаты

Екі қос байланысы бар көмірсутектердегі (диендер) қос байланыстар әртүрлі орналасуы мүмкін:



Көптеген биологиялық белсенді қосылыстарда қосарланған жүйелер көптеп кездеседі. Мысалы, А дәрумені, каротин және каротиноидтар, т.т.

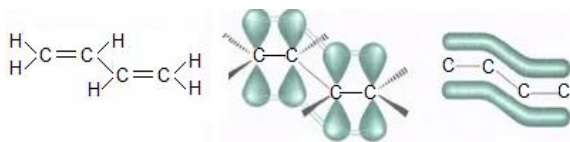


Барлық қосарланған жүйелер негізінен екі топқа бөлінеді:

- а) Ашық тізбекті қосарланған жүйелер. Мысалы, бутадиен-1,3.
- ә) Тұйық тізбекті қосарланған жүйелер. Мысалы, ароматты, гетероциклді қосылыстар.

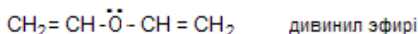
1,3-Бутадиеннің әрбір көміртегі атомының үш sp^2 -гибридтік орбитальдары бар, олар бір-бірімен қабысқанда σ -байланыстар түзеді. Гибридтелмеген төрт p_z -орбитальдар σ -байланыстарға перпендикуляр, бір-бірімен параллель орналасады да, бірінші, екінші және үшінші көміртегі атомдарының p_z -электрон бұлттары қабысып, ортақ жүйе түзіледі. Осының нәтижесінде екі локализацияланған (шоғырланған) қос байланыстар қосарланып, төртцентрлі делокализацияланған молекулалық орбиталь пайда болады.

Делокализациялану дегеніміз – π -электрондық тығыздықтың екі көршілес p -орбитальдарға шоғырланбай, бүкіл π -орбиталь жүйесі бойына таралуы.



Қосарланудың бұл түрін π, π -қосарлану деп атайды, өйткені қосарлануға π -байланыстардың орбитальдары қатысады.

Қосарланудың екінші түрінде (p, π -қосарлану) π -байланыстардың орбитальдарымен молекуладағы гетероатомның p -орбиталінің қосарлануы. O , N , S атомдарының бос жұп электрондары жүйенің π -байланысымен ортақ электрон бұлтын түзеді. Мысалы:



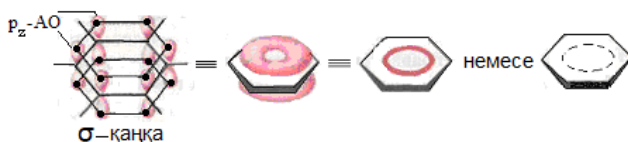
Бұл қосылыста оттегі атомының p -орбиталінің электрон жұбы қос байланыстармен қосарланып, ортақ π -электрон бұлтын түзеді.

Айта кететін бір жәйт, қосарлану құбылысы – энергиялық тиімді үдеріс, өйткені π -электрондардың делокализациянуы кезінде энергия сыртқа бөлінеді де, жүйеміз термодинамикалық тұрақты күйге өтеді.

Сөйтіп, қосарлану – π -байланысты жүйедегі электрон бұлтының қайта таралуы нәтижесінде молекуланың тұрақтануы.

Тұйық тізбекті жүйелерде де қосарлану құбылысы байқалады. Мысал үшін бензолды алуға болады. Бензол молекуласындағы сақинаның өн бойына π -электрондардың делокализациялануы байқалады. Сондықтан $\text{C}-\text{C}$ атомдарының арасындағы байланыс ұзындығы 0,139 нм болып, ол жай байланыс (0,154 нм) пен қос байланыс (0,133 нм) ұзындықтарының аралық мәні болып табылады.

Көміртегі атомдары sp^2 -гибридтеніп, барлығы бір жазықтықта байланыстардың арасы 120° бұрыш жасап орналасады. Көміртегінің әрбір атомында σ -байланыстардың жазықтығына перпендикуляр бос p_z -орбиталі орналасқан. Осы p_z -орбитальдарының қабысуынан келіп жүйеде алты π -электроннан тұратын біртұтас делокализацияланған электрон бұлты пайда болады. Ол ядроның өн бойына біркелкі таралып, молекуланың термодинамикалық жоғары тұрақтылығы – ароматтылық деген ұғым арқылы сипатталады.

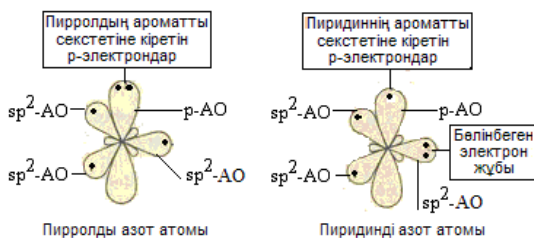


Циклді қосарланған жүйелердің ароматтылығын анықтау үшін Хюккель ережесін (ароматтылық критерийлері) қолданады. Қосылыс ароматты болу үшін [2, 58 б]:

1. Жазық (жалпақ) цикл.
2. Барлық атомдарды қамтитын бірыңғай қосарланған жүйе.
3. π -Электрондардың саны $(4n+2)$ -ге тең болуы керек.

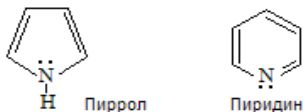
2.1.5. Гетероциклді қосылыстардың ароматтылығы

Ароматтылық критерийлерін гетероциклдерге де қолдануға болады. Бірақ та кейбір ерекшеліктерді есте сақтаған жөн. Бір гетероатомы бар бес мүшелі гетероциклді қосылыс ретінде пирролды қарастырайық. sp^2 -Гибридтелген көміртегі атомдары мен азот атомы молекуланың жазық σ -қаңқасын түзеді. Молекуладағы азот атомы гибридтелген үш орбитальдарымен үш σ -байланысын түзеді (екі С және бір Н атомдарымен), ал біртұтас электрон бұлтты түзілуі үшін көміртегі атомдарының төрт p_z -орбитальдарына азот атомының екі электроны орналасқан p_z -орбиталі қосылып, электрондардың ароматты секстеті пайда болады. Алты электронды π -бұлтты бес центрлі жүйеде таралған, сондықтан пиррол π -артық мөлшерлі (толысқан) жүйе болып саналады да, ол оның реакциялық қабілеттігін анықтайды.



Табиғи қосылыстарда пиррол циклі көп ядролы жүйелерде кеңінен таралған және олар маңызды биологиялық қызметтер атқарады.

Мысал ретінде гемоглобин мен хлорофилл, ферменттер мен дәрумендер түзуге қатысатын порфин сақинасын алуға болады.



Бензол молекуласындағы $-CH=$ тобын $-N=$ атомына алмастырғанда пиридин түзіледі. Ол да гетероциклді ароматты жүйеге жатады.

Пиридин ядросы никотин қышқылы мен оның туындысы никотинамидтің (PP дәрумені), B6 дәруменінің, НАД коферментінің, т.б. маңызды қосылыстардың құрамына кіреді.

2.2. Органикалық молекулалардағы атомдардың бір-біріне тигізетін әсері

2.2.1. Электрондық эффектілер

Химиялық реакциялар кезінде әрекеттесуші молекулалардың электрондық тығыздықтары қайтадан таралады.

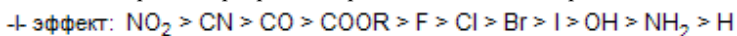
Осының нәтижесінде кей жағдайларда молекуланың электрондық тығыздығы электртерістігі жоғары атомға қарай ығысуы мүмкін.

Электртерістік – молекуладағы атомдардың өзара әсерінен электрондарды өздеріне қарай тарту қабілеті. Бұл құбылысты алғаш рет сандық мәнмен америка химигі Л.Полинг өрнектеген.

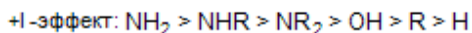
Оның ұсынысы бойынша элементтердің электртерістік шкаласы анықталған.

Индуктивтік эффект – атомдардың электртерістіктеріне байланысты молекуладағы σ -байланыс бойынша электрон бұлтының қайта таралуы. Индуктивтік эффект (I-эффект) атомдардың немесе атомдар тобының электрондарды беру немесе қосып алу қабілетіне байланысты. Бұл кезде электрон бұлты қаныққан тізбек бойынша бір бағытта ығысады да, электрондар бір атомның қабатынан екінші атомның электрондық қабатына толық өтпейді. Индуктивтік әсер тізбек бойына әлсірейді. Егер электрон тығыздығы орынбасарға қарай ығысса (мысалы, хлорға қарай), мұндай орынбасарлар электрон акцепторы болады да, эффект теріс индуктивтік эффект (-I-эффект) деп аталады. Егерде орынбасардың әсерінен көршілес көміртегі атомының электрондық тығыздығы артса, яғни орынбасар өзінің электрондарын берсе (мысалы, метил радикалы), онда бұл орынбасар электрон доноры болады да, эффект оң болады (+I-эффект) [3].

Орынбасарларды индуктивтік әсеріне (күші мен бағытына) қарай белгілі бір қатарға орналастыруға болады. Ол үшін сутегі атомының әсерін нөлге тең деп алады да, басқа орынбасарлардың әсерін сонымен салыстырады:

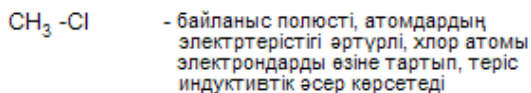
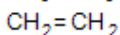
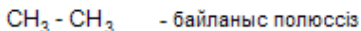


Электрондардың акцепторы (ЗА)

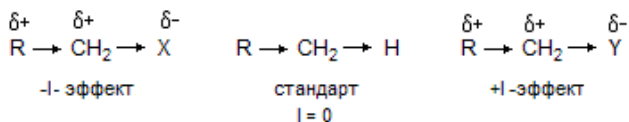


Электрондардың доноры (ЭД)

Егер электртерістігі бірдей атомдар қосылса, түзілетін байланыс полюссіз болып келеді:



Индуктивтік эффект I әрпімен белгіленеді де, оның таңбасы полюссіз C-H байланысымен салыстырылады. H атомының индуктивтік әсері нөлге тең деп алынады.



Егер X орынбасары байланыстың электрон жұбын өзіне сутегі атомына қарағанда күштірек тартса, индуктивтік эффект теріс (-I), ал, керісінше, орынбасар H атомына қарағанда тізбектің электрон тығыздығын күшейтсе, индуктивтік эффект оң (+I) болады.

Элементтерді электртерістігі бойынша төмендегі қатарға орналастыруға болады.

Элементтердің электртерістік шкаласы
(Полинг бойынша)

$F > O > C(sp) > N, Cl > Br, C(sp^2) > I > C(sp^3), S > H$							
4,0	3,5	3,2	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2

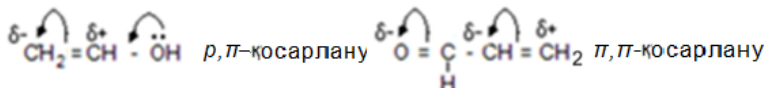
Индуктивтік эффект графикалық түрде σ -байланысы бойынша электртеріс атомға қарай бағытталған стрелкамен кескінделеді. Егер молекулада π -байланыс болса, орынбасар индуктивтік механизм бойынша сол байланыстың ығысуына әкеліп соқтырады.

Орынбасарлардың индуктивтік әсері нәтижесінде электрон тығыздығының біркелкі таралуы бұзылады да, бөлшек зарядтар пайда болып, ол молекуланың химиялық қасиеттерін анықтайды.

2.2.2. Орынбасарлардың мезомерлік эффекті

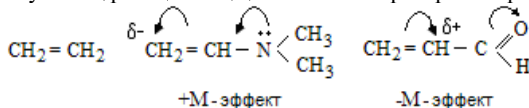
Индуктивтік әсер әрқашанда молекулада электртерістігі әртүрлі атомдар болған жағдайда байқалса, мезомерлік эффект байқалу үшін белгілі бір шарттар қажет. Ол әсер қосарланған жүйелерге тән, сондықтан оны кейде қосарлану эффекті деп те атайды.

Орынбасарлардың әсері қосарланған жүйелерде π -байланыстары бойынша байқалады. Егер орынбасарлардың p -орбиталінде электрон жұбы немесе еселік (қос, үш) байланысы болса, ол қосарланған жүйенің қос немесе үш байланыстарымен әрекеттесіп, π, π -немесе p, π - қосарлану байқалады:



Қосарлану нәтижесінде ортақ π -электрон бұлты түзіледі. Оның бутадиеннен айырмашылығы – қосарланған жүйенің екі шетінде электртерістігі әртүрлі атомдар тұрғандықтан π -электрон бұлты ығысып, бөлшек зарядтар пайда болады.

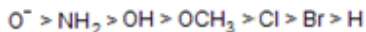
π -Байланыс ядродан біршама алысырақ болғандықтан ол σ -байланысқа қарағанда қозғалғыш келеді де, мезомерлік эффект индуктивтік әсерге қарағанда молекуланың реакциялық қабілеттігіне күштірек әсер етеді.



Мезомерлік әсер графикалық түрде иілген стрелка арқылы белгіленеді, ол ығысатын π -электроннан бастап электрон бұлты ығысқан атомға қарай бағытталады:

Қосарланған π -байланысты жүйедегі орынбасарлардың әсерінен электрон бұлтының қайта таралуын мезомерлік эффект деп атайды. Ол индуктивтік эффект сияқты оң (+M) немесе теріс (-M) бола алады.

+M -эффект (тізбектің электрон тығыздығы артады)

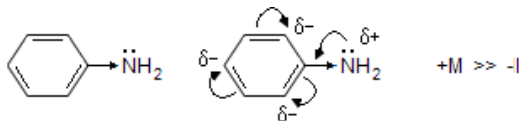


-M -эффект (тізбектің электрон тығыздығы кемиді)



Мезомерлік әсер әрқашан индуктивтік әсермен бірге байқалатындықтан олар бір немесе қарама-қарсы бағытталған болуы мүмкін. Олардың ара қатынасын орынбасарлардың электртерістік қасиеттері анықтайды.

Бензол сақинасымен NH_2 -тобы индуктивтік және мезомерлік эффектілері арқылы әрекеттеседі. Азот атомының көміртегі атомына (sp^2 -гибридтелген) қарағанда электртерістігі жоғары болғандықтан NH_2 -тобы теріс индуктивтік эффект көрсетеді. Соның нәтижесінде сақинаның электрон бұлты NH_2 -тобына қарай ығысады. Азот атомының p -орбиталіндегі бос электрон жұбы сақинаның қос байланыстарындағы π -электрондармен қосарланады.



Сөйтіп, электрон тығыздығының қайта таралуы нәтижесінде біртұтас электрон бұлты түзіледі. Сақинадағы көміртегі атомының әрқайсысында бір-бірден электрон болғандықтан азот атомы өзінің электрон бұлтының белгілі бір бөлігін беріп, ядроның электрондық тығыздығын арттырады (+M-эффект).

Бұл сақинадағы *орто*- және *пара*-жағдайдағы көміртегі атомдарының электрон тығыздығын арттырады. Сөйтіп, -I және +M-эффектілер қарама-қарсы бағытталған. Эксперимент жүзінде $+M_{NH_2} \gg -I_{NH_2}$ екені дәлелденгендіктен, NH_2 -тобы бензол ядросының электрон бұлтының тығыздығын арттыратын орынбасар болып келеді. Сондықтан бензолға қарағанда анилиннің реакциялық қабілеттігі жоғары болады. Кейбір орынбасарлар, керісінше, ядроның электрон тығыздығын кемітуі мүмкін.

Сонымен, орынбасарлардың электрондық эффектілерінің органикалық химиядағы орны ерекше. Олар молекуланың электрондық тығыздығының қайта таралуына әсер етіп, заттың химиялық қасиеттерін алдын ала болжауға мүмкіндік береді. Осы екі әсердің ішіндегі мезомерлік әсердің алатын орны ерекше, өйткені ол органикалық молекулаларға тән резонанстық құрылымдарды түсіндіреді.

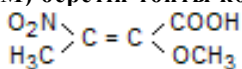
Орынбасарлардың электрондық эффектілерін 4-кестеде келтірілген мәліметтерден байқауға болады.

4-кесте

Орынбасарлардың электрондық эффектілері⁵

⁵ Биоорганическая химия : учеб. пособие / И. В. Романовский [и др.]. – Минск : Р 85 БГМУ, 2008. – 267 с

- Е. барлығы
5. Ең жоғары теріс индуктивтік әсер (-I) танытатын топ:
- $-\text{NO}_2$
 - $-\text{Cl}$
 - $-\text{OH}$
 - $-\text{CH}_3$
 - $-\text{I}$
6. Алкиндердегі үш байланысты сипаттайтын байланыстардың түрлері:
- бір π -байланыс және екі σ -байланыс
 - үшеуі де π - байланыстар
 - бір σ -байланыс және екі π -байланыс
 - үшеуі де σ -байланыстар
 - дұрыс жауап келтірілмеген
7. Ацетилен молекуласының құрылысын сипаттайтын көрсеткіштерді таңдап алыңдар (будандасу түрі, валенттік бұрыш, көміртегі-көміртегі байланысының түрі):
- sp^2 -, 120° , σ -, π -байланыс
 - sp^3 -, $109^\circ 28'$, σ -байланыс
 - sp -, 180° , σ -, π -, π -байланыс
 - sp^2 -, 120° , σ -, σ -, π -байланыс
 - sp -, 120° , σ -, π -, π -байланыс
8. Төменде келтірілген қосылыстағы винил тобына қатысты оң мезомерлік әсер (+M) беретін топты көрсетіңдер:



- $-\text{COOH}$
 - $-\text{NO}_2$
 - $-\text{CH}_3$
 - $-\text{OCH}_3$
 - ондай топ жоқ
9. Мына $\text{CH}_3\text{-X}$ түріндегі қосылыстарды (мұндағы X – хлор, бром, иод және фтор атомдары) байланыстарының полярлығы өсуі бойынша қатарға орналастырыңдар:
- $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I} - \text{F}$
 - $\text{F} - \text{Cl} - \text{I} - \text{Br}$
 - $\text{Br} - \text{Cl} - \text{F} - \text{I}$
 - $\text{I} - \text{Br} - \text{Cl} - \text{F}$
 - $\text{Cl} - \text{F} - \text{Br} - \text{I}$
10. Төмендегі органикалық қосылыстардың ішінен молекуласында p, π -қосарлану құбылысы байқалатын қосылысты таңдап алыңдар:
- $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
 - $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$

- D. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
E. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$
11. Төменде келтірілген органикалық қосылыстардың қайсысында sp^3 -гибридтелген көміртегі атомы бар:
A. төртхлорлы көміртегі
B. ацетилен
C. этилен
D. бензол
E. анилин
12. $-\text{C}_6\text{H}_5$ радикалы былайша аталады:
A. бензил
B. фенил
C. гексил
D. циклогексил
E. этил
13. Табиғи каучук (полиизопрен) – изопреннің полимері. ИЮПАК номенклатурасы бойынша изопренді атаңдар:
A. пентадиен
B. 2-метилбутадиен-1,3
C. пентадиен-1,4
D. пентадиен-1,3
E. 3-метилбутадиен-1,
14. Карбоксил тобын таңдап алыңдар:
A. $-\text{COOH}$
B. $-\text{CONH}_2$
C. $-\text{COCH}_3$
D. $-\text{CHO}$
E. $-\text{COOCH}_3$
15. $-\text{COOR}$ функциялық тобын атаңдар:
A. карбонил тобы
B. карбоксил тобы
C. жайэфирлік топ
D. күрделіэфирлік топ
E. тиоэфирлік топ
16. Ең үлкен топты көрсетіңдер:
A. $-\text{OCH}_3$
B. $-\text{OH}$
C. $-\text{NH}_2$
D. $-\text{CHO}$
E. $-\text{COOH}$
17. 2-амин-3-гидроксипропан қышқылын былайша атайды:
A. глицин
B. лейцин
C. серин
D. аспарагин қышқылы
E. глутамин қышқылы

- 18. Анилин мына аминдерге жатады:**
A. біріншілік алифатты
B. екіншілік алифатты
C. үшіншілік алифатты
D. біріншілік ароматты
E. екіншілік ароматты
- 19. Үшіншілік спирт болып табылады:**
A. 2-метилпропанол-2
B. пропанол-2
C. бутанол-2
D. пентанол-2
E. пентанол-3
- 20. Ацетил радикалын көрсетіндер:**
A. $\text{CH}_3\text{CO}-$
B. $\text{CH}_3\text{COO}-$
C. $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-$
D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-$
E. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

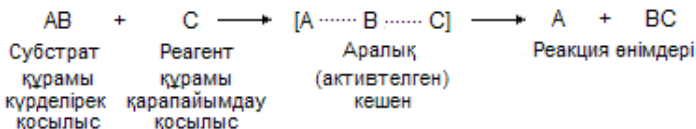
3. КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТТІГІ

Тақырышты игеру жоспары:

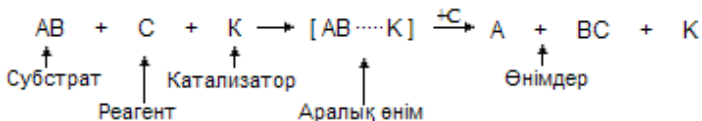
- 3.1. Реакциялардың бағыты мен механизмі бойынша жіктелуі.
- 3.2. Радикалды орын басу реакциялары.
- 3.3. Электрофилді қосып алу реакциялары. Марковников ережесі.
- 3.4. Электрофилдің орын басу реакциялары.
- 3.5. Реакциялық қабілеттікке орынбасарлардың әсері.

3.1. Реакциялардың бағыты мен механизмі бойынша жіктелуі

Реакциялық қабілеттік, химиялық реакциялардың бағыты мен механизмі көміртегі атомдарының электрондық құрылысы мен олардың түзетін байланыстарының табиғатына тәуелді. Кез келген реакция кезінде химиялық жүйе бір күйден екінші күйге өтеді [2, 45 б]:



Реакция өнімдері түзілуі үшін субстрат пен реагенттегі ескі байланыстар энергия жұмсалып үзілуі қажет. Сондықтан да бастапқы заттарды белсендірілген кешен арқылы реакция өнімдеріне айналдыру үшін қажетті энергия мөлшері белсендіру энергиясы деп аталады. *Белсендіру энергиясы* – субстрат пен реагент реакция өнімдеріне өту жолындағы энергиялық тосқауыл, ол төмен болған сайын реакцияның жүру мүмкіндігі арта түседі. Катализатор қатысында реакция сатылы жүріп, оның белсендіру энергиясы едәуір төмендейді:



Реакцияның жалпы жылдамдығы ең баяу жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады.

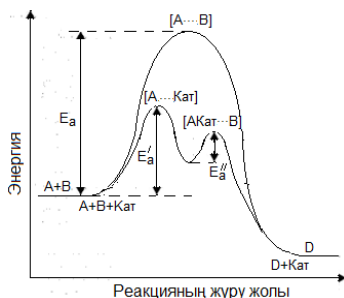
Биологиялық үдерістерге қатысатын катализаторлар *ферменттер* деп аталады.

Ферменттер көптеген биологиялық үдерістерде шешуші рөл атқарады. Олар адам организмінің өмір сүру ортасының өзгерістеріне бейімделуіне көмектеседі, асқорыту үдерістеріне қатысып, басқа да көптеген тіршілік үшін маңызды үдерістерді қамтамасыз етеді.

Ферменттердің жұмыс жасау механизмін химиялық реакцияның басталуына қажетті минимал энергия мөлшерін – *белсендіру энергиясын* төмендету арқылы түсіндіруге болады.

Белсендіру энергиясын төмендету реакцияға қатысатын ферменттің «таргетпен» – субстратпен спецификалық кешен түзуі арқылы жүреді. Нәтижесінде ферментсіз жүретін реакцияға қарағанда ферментті химиялық реакция анағұрлым тезірек жүреді.

Катализатормен және катализаторсыз жүретін реакцияның энергетикалық диаграммаларын төмендегідей келтіруге болады (сурет 5).



Сурет 5 - Катализатормен және катализаторсыз жүретін реакцияның энергетикалық диаграммалары⁶

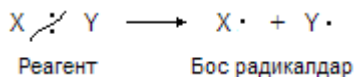
Органикалық химияда реакцияларды олардың жүру бағыты және нәтижесі бойынша жіктейді. Олар:

- а) орын басу – S (ағылш. *substitution reaction*);
- ә) қосылу – A (ағылш. *addition reaction*);
- б) бөліп шығару немесе элиминдеу – E (ағылш. *elimination reaction*) және
- в) қайта топтасу реакциялары деп бөлінеді.

Сонымен қатар реакцияны механизмі бойынша *радикалды* және *иондық* реакциялар деп бөледі.

1. Радикалды реакциялар бос радикалдардың қатысуымен жүреді. *Бос радикалдар* – жұптаспаған (дара) электроны бар атомдар немесе атомдар тобы. Олар реагенттің құрамындағы байланыстың гомолиттік үзілуі нәтижесінде пайда болады.

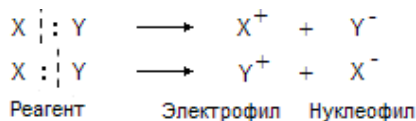
Бос радикалдардың қатысында жүретін реакцияларды тізбекті реакциялар дейді.



2. Иондық реакциялар жүру үшін реагенттің құрамындағы байланыс гетеролиттік үзіліп, зарядталған бөлшектер (иондар) пайда болады да, олар

⁶ Литвинова, Т.Н. Химия. Основы химии для студентов медицинских вузов / Т.Н. Литвинова, В. В. Хорунжий. - 4-е изд., испр. и доп. -СПб: Лань, 2022. -532 с

субстрат молекуласын шабуылдайды. Ондай бөлшектерді *электрофилдер* және *нуклеофилдер* деп атайды:



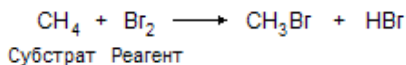
Электрофил – субстрат құрамындағы атомның бос электрон жұбымен байланысатын бөлшек. Байланыс түзуі үшін олардың бос электрондық орбитальдары болуы қажет. Электрофил ретінде оң зарядталған иондар (H^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , т.б.), бейтарап молекулалар (SO_3 , SOCl_2 , т.б.) бола алады.

Нуклеофил – электрон жұбының доноры болып келетін субстрат құрамындағы оң зарядталған атоммен (әдетте, көміртегі атомы) байланысатын бөлшек. Нуклеофил ретінде теріс зарядталған иондар (OH^- , RO^- , CN^- , т.б.), бейтарап молекулалар (H_2O , ROH , NH_3 , ROR) бола алады.

3.2. Радикалды орын басу реакциялары

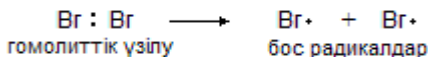
Алкан молекулаларының құрамында σ -байланысының екі түрі кездеседі. Олар *C-C* және *C-H* байланыстар. Қаныққан қосылыстар болғандықтан алкандар тек қана орын басу реакцияларына түседі.

Субстраттың құрамындағы байланысты үзу үшін белсендігі жоғары реагент қажет. Олар – бос радикалдар. Сондықтан алкандарға S_R -реакциялары тән. Радикалдардың қатысумен жүретін мұндай реакцияларды, әдетте, *тізбекті реакциялар* деп атайды. Мысалы:

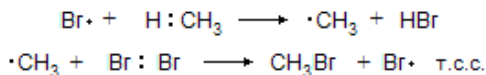


Тізбекті реакциялардың механизмі үш сатыдан тұрады:

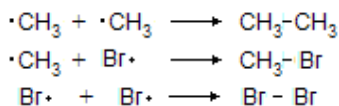
а) *Тізбектің басталуы*. Алдымен жоғары температураның, ультракүлгін немесе рентген сәулелерінің әсерінен реагент молекуласының коваленттік байланысы үзіліп, бос радикалдар пайда болады:



ә) *Тізбектің өсуі, яғни дамуы*. Бром радикалы метанды шабуылдау нәтижесінде ондағы коваленттік байланыс гомолиттік үзіледі, жаңа метил радикалы бромның келесі молекуласын шабуылдап, CH_3Br және бром радикалын түзеді, ол метанның келесі молекуласымен әрекеттеседі де, тізбек солай одан әрі өсе береді:



б) *Тізбектің үзілуі*. Бұл тізбекті реакцияны тоқтатудың негізгі сатысы. Тізбектің үзілуінің үш жолы бар, ол табиғаты бірдей немесе әртүрлі радикалдардың өзара әрекеттесуі:



Радикалды орын басу реакцияларына ең оңай түсетін үшіншілік көміртегі атомы, сонан соң екіншілік көміртегі атомы бар қосылыстар. Құрамында біріншілік көміртегі атомы бар алкандар реакцияға өте нашар түседі. Бұны σ_{C-H} байланысының әртүрлі көміртегі атомындағы беріктігімен түсіндіруге болады. Сутегі атомының біріншілік көміртегі атомымен байланысының энергиясы 415 кДж/моль болса, екіншілік және үшіншілік көміртегі атомдарымен байланыс энергиясы сәйкесінше 390 және 376 кДж/моль болып келеді.

3.3. Электрофилді қосып алу реакциялары. Марковников ережесі

Алкендердің, циклоалкендер, алкадиендер мен алкиндердің реакциялық қабілеттіктері еселік байланыстың болуымен анықталады. π -Байланыстардың полюстенуінің жоғары болуына және олардың түзілу энергиясының салыстырмалы түрде төмен болуына байланысты бұл қосылыстар π -байланыстарын оңай үзіп, қаныққан қосылыстарды түзіп, қосылу реакциясына түсуге бейімді болып келеді [1, 33 б.].

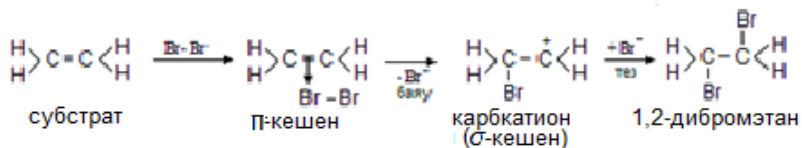
Алкендердің құрамында σ - және π -байланыстар бар. π -Байланысты түзетін p_z -орбитальдары жазықтықтың екі жағында бүйірінен қабысқандықтан олар қозғалғыш және әлсіздеу келеді.

Алкендер мен алкиндерде қанықпаған $>C=C<$ және $-C\equiv C-$ байланыстар болғандықтан олар қанығуға, яғни нуклеофилдік қасиет көрсетіп, электрофилді қосып алу реакцияларына (A_E) түсуге тырысады.

Электрофилдердің субстрат құрамындағы электрон бұлтының тығыздығы жоғары еселік байланыстарды шабуылдауы нәтижесінде π -кешендер түзіледі. Сонан соң олар баяу σ -кешенге өтеді де, тұрақтанады.

Алкендерге тән кейбір A_E реакциялары:

1. *Алкендерді галогендеу* (қос байланысқа сапалық реакция).



2. *Гидрогалогендеу реакциясы*. Гидрогалогендеу және гидратациялау реакцияларында сутегі атомы субстрат құрамындағы сутегі атомы көп, яғни көп водородпен қамтылған көміртегі атомына қосылады (Марковников ережесі).

Полимерлену, әдетте, гомолиттік, яғни радикалды қосып алу негізінде жүреді; оны атқару үшін бос радикалдарға оңай ыдырайтын зат – ынталандырушы зат қажет болады. Полимерлену иондық жолмен де жүруі мүмкін.

Сәйкес мономерлер мен катализаторларды пайдалана отырып, халық шаруашылығында, соның ішінде медицинада да кеңінен қолданылатын полимерлік материалдарды синтездейді (5-кесте).

Полимерлік материалдардың қасиеттерін сақтап қалу мақсатында екі және одан да көп полимерлердің біріккен полимерленуін (сополимерлену) жүргізеді, әртүрлі пластификаторлар қосады. Полимерлердің физикалық-химиялық қасиеттері (пластикалығы, термотұрақтылығы, эластикалығы) негізінен олардың молекулаларының кеңістіктік құрылысымен анықталады.

3.4. Электрофилді орын басу реакциялары

Арендер – қосарланған тұйық жүйелер. Олардың π -электроңдары

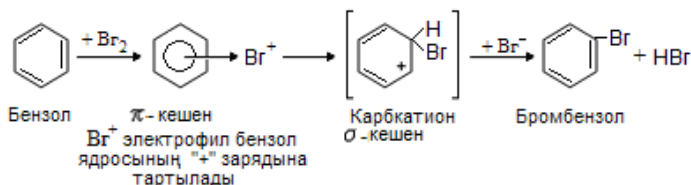
делокализацияланады да, молекуланың термодинамикалық тұрақтылығы өте жоғары болып келеді. Сондықтан арендер электрофилді орын басу S_E реакцияларына түседі. Реакция механизмі төмендегі сатылардан тұрады:

- π -Кешеннің түзілуі.
- π -Кешеннің σ -кешенге өтуі.
- Протонның тез үзіліп, σ -кешеннің тұрақтануы.

Бензол сақинасының тұрақтылығы жоғары болғандықтан реакцияны белсендіру үшін көп жағдайда катализатор қолданылады.

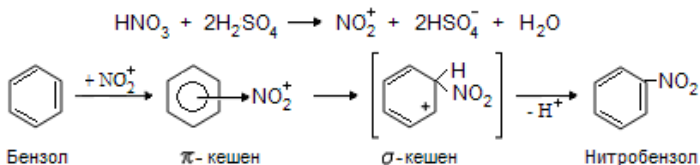
Арендерге тән кейбір S_E реакциялары:

1. Галогендеу реакциясы.

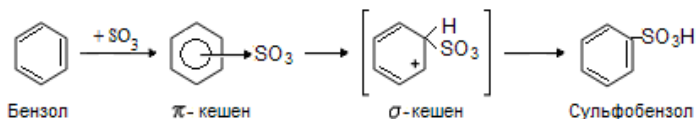


Бензол сақинасындағы 6 электроңдардың екеуі ковалентті байланысып, σ -кешен түзеді, ал қалған 4 электроң 5 көміртегі атомдарына таралып, "+" заряд пайда болады. Бұл циклдің ароматтылығын жояды. Оны қалпына келтіру үшін σ -кешеннен протон үзіліп шығады.

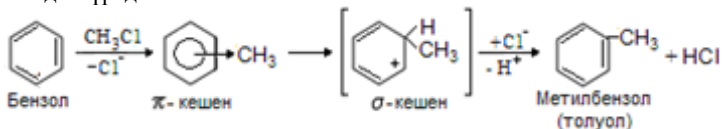
2. Нитрлеу реакциясы. Нитрлеуші қоспа ретінде концентрациялы азот және күкірт қышқылдарының қоспасы алынады:



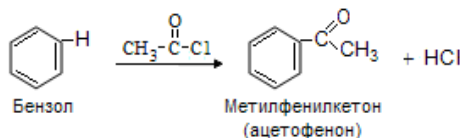
3. *Сульфирлеу реакциясы.* Бұл реакция да осы механизм бойынша жүреді. Сульфирлеуші агент ретінде концентрациялы ($H_2SO_4 + SO_3$) қолданылады:



3. *Алкилеу реакциясы.* Арендерді алкилеу реакциясы $AlCl_3$ катализаторы қатысында жүреді:



5. Ацилдеу реакциясы. Бұл реакцияның да механизмі ұқсас болғандықтан оның жалпы схемасы төмендегідей:



3.5. Реакциялық қабілеттікке орынбасарлардың әсері

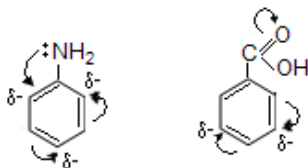
Бензол туындыларының реакциялық қабілетіне сақинамен байланысқан орынбасарлардың табиғаты әсер етеді. Бензол сақинасымен байланысқан барлық орынбасарларды екі топқа бөлуге болады:

1-ретті орынбасарлар (*орто*- және *пара*-бағыттағыштар).

2-ретті орынбасарлар (*мета*-бағыттағыштар).

Бұл орынбасарлар ароматты көмірсутектерге тән электрофилді орын басу реакцияларының жылдамдығына әсер етеді.

1-ретті орынбасарлар: алкил радикалдары, $-OH$, $-NH_2$, галогендер, $-NHR$. Аталған орынбасарлар *о*- және *п*-жағдайдағы көміртегі атомдарының электрон тығыздығын арттырып, кіретін электрофилдерді осы орындарға бағыттайды.



Сөйтіп, 1-ретті орынбасарлар бензол сақинасын белсендіріп, электрофилді орынбасарлардың сақинаға кіруін жеңілдетеді.

2-ретті орынбасарлар: $-NO_2$, $-CN$, $-COOH$, $-CHO$, $-SO_3H$. Бұл орынбасарлар бензол сақинасының электрон бұлтын өздеріне қарай тартып, *о*- және *п*-жағдайдағы көміртегі атомдарының электрон тығыздығын төмендетеді.

Осының салдарынан *m*-көміртегі атомының электрон бұлтының тығыздығы артады да, кіретін орынбасарлар (электрофилдер) *m*-жағдайға бағытталады.

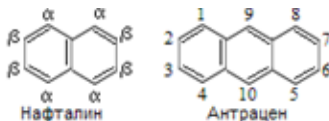
2-ретті орынбасарлар электрондардың акцепторлары екенін есте сақтаған жөн.

Орынбасарлардың бензол сакинасының электрон тығыздығына әсері индуктивтік және мезомерлік эффектілер арқылы анықталады.

Конденсацияланған жүйелер мен гетероциклдер де ароматты жүйелер болғандықтан оларға да S_E реакциялары тән.

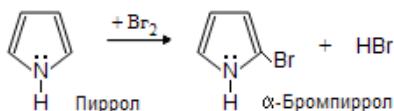
Бұл жүйелердегі α -жағдайдағы көміртегі атомдарының реакциялық қабілеттіктері жоғары болып келеді де, электрофилді орынбасарлар сол орындарға бағытталады.

Бензолға қарағанда бір гетероатомы бар бес мүшелі гетероциклдер

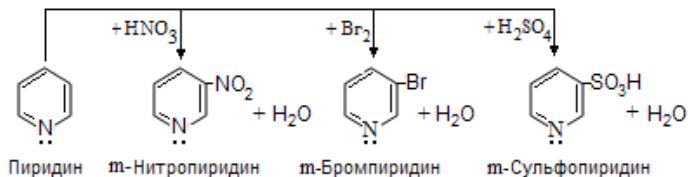


S_E реакцияларында белсендірек болып келеді. Кіретін электрофил α -жағдайдағы көміртегі атомымен байланысқан сутегі атомының орнын басады. Ескере кететін бір жәйт, қышқыл ортада протон сакинадағы гетероатомның бос электрон жұбына тартылып, циклдің ароматтылығы бұзылады. Сондықтан қышқыл ортада бұл гетероцикл диенді жүйелер сияқты шайырға айналады.

Осының салдарынан гетероциклді қосылыстармен электрофилді орын басу реакциясын жүргізгенде міндетті түрде протонсыз (апротонды) реагенттерді алу қажет:



Бір гетероатомы бар алты мүшелі гетероциклдерге тән кейбір S_E реакциялары:



ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Реагент молекуласында коваленттік байланыс гетеролиттік үзілгенде түзілетін бөлшектерді тандап алындар:

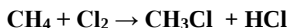
- A. бос радикалдар
- B. нуклеофилдер

- С. электрофилдер
- D. электрофилдер және нуклеофилдер
- E. бейтарап молекулалар

2. **Электрофилді бөлшектің ең басты (негізгі) белгісін көрсетіндер:**

- A. атомының сыртқы деңгейінде бос электрон жұбы болады
- B. оң зарядталған бөлшек
- C. теріс зарядталған бөлшек
- D. бос валенттік орбитальдары бар
- E. жұптаспаған электроны болады

3. **Метанның хлормен жарықта әрекеттесуі мына реакция бойынша жүреді:**



Төмендегі сатылардың қайсысы тізбектің үзілу сатысына жатпайды:

- A. $\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$
- B. $\bullet\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_4 + \bullet\text{Cl}$
- C. $\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
- D. $\bullet\text{Cl} + \bullet\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$

E. барлық келтірілген үдерістер тізбектің үзілу сатысына жатады

4. **Хлорэтен (1), этилен (2) және пропиленнің (3) электрофилді қосып алу реакциясындағы қабілеттігін салыстырыңдар және оларды белсенділіктерінің төмендеуі бойынша қатарға орналастырыңдар:**

- A. 2 – 3 – 1
- B. 3 – 2 – 1
- C. 1 – 2 – 3
- D. 1 – 3 – 2
- E. 2 – 1 – 3

5. **Электрофилді қосып алу реакциясына алкендер мен алкиндердің қайсысы оңайырақ түседі және неліктен?**

- A. алкиндер, себебі молекулада екі π -байланыс бар
- B. алкендер, себебі екі π -байланыс электрондарды күштірек тартады
- C. алкиндер, себебі алкиндердің sp -будандасқан көміртегі атомдары өздеріне π -электрондарды күштірек тартады да, олар электрофилдермен қиынырақ әрекеттеседі
- D. алкендер, себебі бір π -байланысты реагенттер оңайырақ шабуылдайды
- E. алкендер мен алкиндердің реакциялық қабілеттіліктері бірдей

6. **Арендердің электрофилді орын басу реакциясының механизміне кірмейтін сатыны көрсетіндер:**

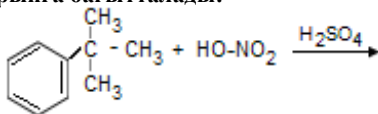
- A. электрофилді бөлшектің гидрленуі
- B. анионның түзілген карбокатионды нуклеофилді шабуылы
- C. π -кешеннің σ -кешенге өтуі
- D. σ -кешеннің түзілуі
- E. σ -кешеннен протонның үзіліп шығуы

7. **Алкандардың молекулаларындағы орын басу реакциялары мына байланыстар бойынша жүреді:**

- A. C–C арасындағы σ -байланысы

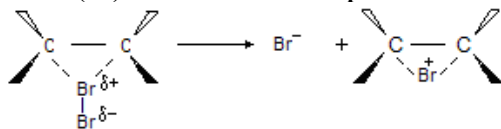
- В. С–С коваленттік полюссіз байланыстары
- С. С–Н коваленттік байланысының гомолиттік үзілуі
- Д. С–Н коваленттік байланысының гетеролиттік үзілуі
- Е. С–Н арасындағы σ -байланысы

8. *трет*-Бутилбензолды нитрлейтін қоспамен өндегенде нитротоп негізінен мына орынға бағытталады:



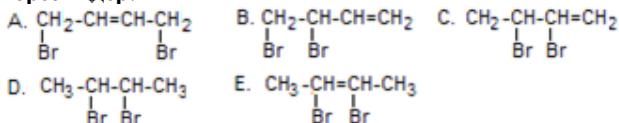
- А. *орто*-, *пара*-жағдайға
- В. *мета*-жағдайға
- С. *пара*-жағдайға
- Д. *орто*-жағдайға
- Е. барлық орындарға бағытталады

9. Төмендегі схемада алкендердің галогендерді электрофилді қосып алу реакциясының (А_Е) қайсы сатысы келтірілгенін анықтаңдар:



- А. π -кешеннің түзілуі
- В. π -кешеннің галогеноний-ионына өтуі
- С. галогеноний-ионын нуклеофилді шабуылдау
- Д. галоген әсерінен байланыстың гетеролиттік үзілуі
- Е. галоген әсерінен байланыстың гомолиттік үзілуі

10. Бір моль броммен бутадиен-1,3 әрекеттескенде түзілетін өнімді көрсетіндер:



11. Қаныққан көмірсутектерге тән реакциялардың түрі мен механизмін көрсетіндер:

- А. S_E
- В. S_N
- С. S_R
- Д. A_E
- Е. A_N

12. Арендерге тән реакциялардың түрі мен механизмін көрсетіндер:

- А. S_E
- В. S_N
- С. S_R
- Д. A_E

Е. А_N

13. Пропеннің хлорсутекпен әрекеттесу реакциясының түрі мен механизмін көрсетіңдер:
А. радикалды қосып алу
В. радикалды орын басу
С. нуклеофилді қосып алу
D. электрофилді қосып алу
Е. электрофилді орын басу
14. Фенолды бромдау реакциясының түрі мен механизмін көрсетіңдер:
А. радикалды қосып алу
В. радикалды орын басу
С. нуклеофилді қосып алу
D. электрофилді қосып алу
Е. электрофилді орын басу
15. Ароматты көмірсутектерге жататын қосылысты тандап алыңдар:
А. ацетилен
В. метан
С. ментан
D. циклогексан
Е. толуол
16. Полимерлену реакциясы мына көмірсутекке тән:
А. метанға
В. изопропанға
С. изопренге
D. бензолға
Е. толуолға
17. Нитробензол нитрлеуші қоспамен әрекеттескенде түзілетін реакцияның негізгі өнімін көрсетіңдер:
А. *орто*-динитробензол
В. *мета*-динитробензол
С. *пара*-динитробензол
D. *орто*-динитробензол мен *пара*-динитробензолдың қоспасы
Е. бағытталу ережесі жоқ, түзілетін *орто*-, *мета*-, *пара*-туындыларының қатынасы бірдей
18. Бензой қышқылындағы карбоксил тобының бағыттаушы әсері мынадай:
А. орын баспаған бензолға қарағанда электрофилді орын басу реакциясын оңайлатады және кіретін топты *орто*- және *пара*-жағдайларға бағыттайды
В. орын баспаған бензолға қарағанда электрофилді орын басу реакциясын қиындатады және кіретін топты *орто*- және *пара*-жағдайларға бағыттайды
С. орын баспаған бензолға қарағанда электрофилді орын басу реакциясын қиындатады және кіретін топты *мета*-жағдайға бағыттайды

D. бензол сақинасындағы электрон тығыздығының таралуына айта қаларлықтай әсер етпейді және бағыттаушы әсер танытпайды
E. бағыттау ережелері жоқ, *орто*-, *мета*-, *пара*-туындыларының қатынасы бірдей

19. Бензол гомологтарын алған кезде (Фридель-Крафтс реакциясы) қолданылатын алкилдеуші реагентті таңдап алындар:

- A. R-H
- B. R-Cl, AlCl_3
- C. R-OH, H^+
- D. Cl_2 , $h\nu$
- E. Cl_2 , FeCl_3

20. В.В.Марковников мына бағытта жүретін реакциялар үшін эмпирикалық заңдылықты тұжырымдаған:

- A. симметриялық емес алкендердің галогенсутектерді қосып алуы
- B. симметриялық емес алкендердің галогендерді қосып алуы
- C. симметриялық алкендердің галогенсутектерді қосып алуы
- D. симметриялық емес алкендердің пероксидтер қатысында галогенсутектерді қосып алуы
- E. симметриялық емес алкилгалогенидтерден галогенсутектердің мономолекулалық үзіліп шығуы

4. ОРГАНИКАЛЫҚ МОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ КЕҢІСТІКТЕГІ ҚҰРЫЛЫСЫ

Тақырыпты игеру жоспары:

- 4.1. Органикалық молекулалардың құрылысы мен конфигурациясы.
- 4.2. Геометриялық және оптикалық стереоизомерия.
- 4.3. Органикалық молекулалардың конформациялары: ациклді, карбоциклді, конденсацияланған сақиналы жүйелер.
- 4.4. Циклді (тұйық тізбекті) көмірсутектердің конформациясы.
- 4.5. Бұрыштық кернеулік (Байер кернеулігі).
- 4.6. Торсиондық (бұрылу) кернеулігі.

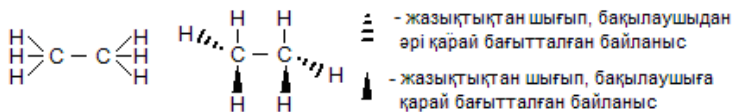
4.1. Органикалық молекулалардың құрылысы мен конфигурациясы

Органикалық затты сипаттау үшін оның химиялық құрылысын, конфигурациясын және конформациясын қарастырады.

Молекуладағы атомдардың химиялық байланыстарының реті оның құрылысын анықтайды. Атомдардың бір-бірімен байланыстарының реті химиялық құрамы бірдей органикалық заттар, яғни изомерлер үшін өте маңызды. Молекуланың құрылысын анықтағанда атомдардың арасында түзілетін барлық байланыстар бір жазықтықта жатады деп қарастырылады. Бірақ бұл жағдайда молекуланың кеңістікте орналасуы туралы көзқарас мүлдем қалыптаспайды. Өздеріңе белгілі sp^2 -будандасқан көміртегі атомының байланыстары (орынбасарлары) тетраэдр пішіндес болып $109^\circ 28'$ бұрышпен орналасады. Егер қосылыстың құрамында мұндай көміртегі атомы болса, онда молекуладағы барлық атомдар бір жазықтықта жатпайды.

Молекуладағы атомдар немесе атомдар тобының кеңістіктегі орналасуы оның конфигурациясын береді.

Мысалы, этан молекуласының конфигурациясын графикалық кескіндегенде жазықтықта жататын екі байланыс түзу сызықпен көрсетіледі, ал жазықтықтың екі жағындағы байланыстар сына тәрізді белгіленеді:



4.2. Геометриялық және оптикалық стереоизомерия

Жоғарыда айтылғандай, А.М.Бутлеровтың ұсынған химиялық құрылыс теориясының негізгі жетістіктерінің бірі – органикалық қосылыстар үшін бұл теория кең тараған изомерия құбылысын болжаған болатын.

Изомерлер – сандық және сапалық құрамы бірдей, бірақ құрылысы әртүрлі болып келетін қосылыстар.

Қазіргі кезде екі негізгі изомерлер класы – құрылымдық және кеңістіктік изомерлер белгілі.

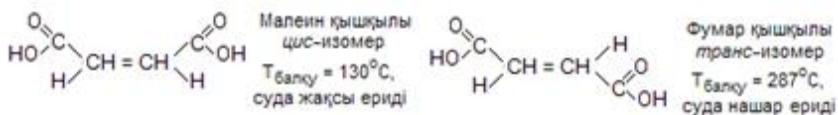
Стереизомерлер – атомдардың бір-бірімен қосылу реті бірдей, бірақ орналасуы әртүрлі измерлер.

Молекуладағы атомдар мен атомдар тобының кеңістікте орналасуын зерттейтін химияның саласын *стереохимия* деп атайды. Ол үш өлшемді молекуланың құрылысын, конфигурациясы, конформациясын қарастырады.

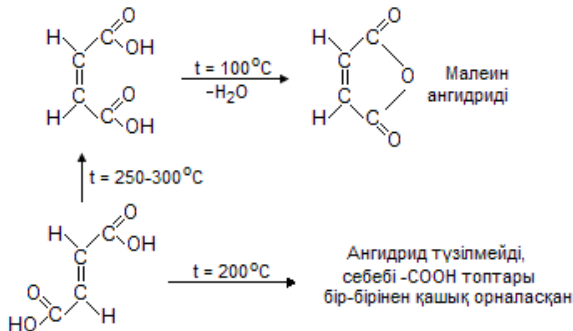
Стереоизомерия геометриялық және оптикалық болып екіге бөлінеді.

Геометриялық изомерия органикалық заттардың құрамында қос байланыстың болуымен түсіндіріледі. Қос байланыс молекулаға белгілі бір қаттылық береді де, байланыстар кеңістікте нақтылы орын алады. Жай байланысқа тән C-C байланысы бойынша айналу құбылысы қос байланыс үшін мүмкін емес. Геометриялық изомерияны кейде *цис-*, *транс*-изомерия деп те атайды.

«Цис» жұрнағы бірдей орынбасарлары қос байланыстың бір жағында орналасқан геометриялық изомерлер үшін, ал «транс» жұрнағы бірдей орынбасарлары қос байланыстың қарама-қарсы жағында орналасқан изомерлер үшін жалғанады:



Бұл екі изомердің физикалық және химиялық қасиеттері де әртүрлі болып келеді:



Псориаз ауруын тудыратын себептердің бірі ретінде осы екі қышқылдың изомерлерінің бір-біріне өтуінің бұзылуын атауға болады. Сондықтан фумар қышқылының эфирлері медицинада псориазды емдеуге қолданылады.

Органикалық қосылыстарға тән оптикалық белсенділік құбылысын 1815 ж. француз физигі Ж.-Б.Био ашқан болатын.

Оптикалық изомерия – органикалық заттардың полюстенген жарықтың жазықтығын айналдыру құбылысы. Барлық бірдей органикалық заттар оптикалық белсенділік көрсетпейді. Ол үшін органикалық молекулалардың құрамында асимметриялық көміртегі атомы болуы керек. *Асимметриялық көміртегі атомы* дегеніміз – әртүрлі атомдар немесе атомдар тобымен

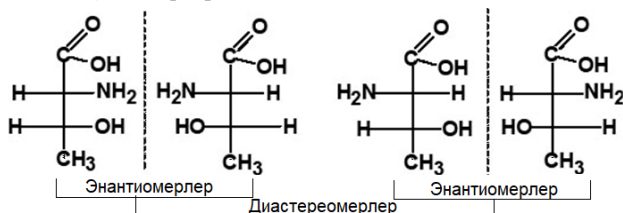
қосылған көміртегі атомы, яғни мұндай көміртегі атомының барлық төрт орынбасарлары әртүрлі болып келеді. Оптикалық белсенділік пен «хиралдық» деген термин өзара тығыз байланысты. Ол гректің «cheir» – қол деген сөзінен шыққан, яғни екі қолдың алақандарын бір жазықтықтың бетінде беттестіруге болмайды. Сонымен, *хиралдық дегеніміз* – молекуланың айнадағы өзінің кескінімен беттесе (қабаттаса) алмайтын құбылыс. Егер молекуланың симметрия орталығы да, жазықтығы да болмаса, онда ол хиралды болады, ал болса, – ол ахиралды, энантиомерлері болмайды.

Енді оптикалық изомерлерді қарастырған кезде қажетті *энантиомерлер*, *рацемат* және *диастереомерлер* деген терминдерді айта кетейік.

Энантиомерлер – кескіндері бір-біріне сәйкес келмейтін (беттеспейтін) кез келген нысанның жұбы. Қосылыс хиралды болады, егер ол энантиомерлер жұбы түрінде бола алатын болса, сөйтіп, хиралдық – энантиомерлер болу үшін қажетті және жеткілікті шарт.

Рацемат, рацематтық форма – ішкі өзара компенсациялау нәтижесінде оптикалық белсенділік танытпайтын энантиомерлердің эквимолекулалық қоспасы, ол ($\pm$) деп белгіленеді.

Диастереомерлер – энантиомерлер болмайтын, яғни бір-бірінің айнадағы кескіні болмайтын, физикалық және химиялық қасиеттерімен ерекшеленетін стерео (кеңістіктік) изомерлер.



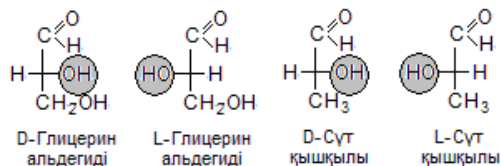
Қорыта айтқанда, оптикалық изомерияға үш ерекшелік тән, олар: асимметриялық атом – хиралдық – оптикалық изомерия.

Барлық стерео (кеңістіктік) изомерлерді Фишердің проекциялық формулаларымен кескіндеу өте ыңғайлы. Ол үшін:

- Проекциялық формулалар вертикаль кескінделеді.
- Мейлінше тотыққан көміртегі атомы проекцияның жоғарғы жағында орналасады.
- Асимметриялық көміртегі атомдары, әдетте, проекциялық формулада көрсетілмейді.

Эталон ретінде глицерин альдегиді алынады. Егер асимметриялық көміртегі атомының гидроксил тобы проекцияның оң жағында орналасса *D*-глицерин альдегиді, сол жағында орналасса *L*-глицерин альдегиді деп атайды.

Оптикалық эффект, яғни зат ерітіндісінің полюстенген жарықтың жазықтығын айналдыру қабілеті, заттың табиғатына тәуелді болып келеді, оны эксперимент жүзінде поляриметр аспабымен анықтайды. Оңға бұру қабілетін «+», ал солға бұру қабілетін «-» деп белгілейді. Мысалы:

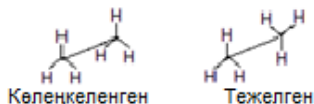


4.3. Органикалық молекулалардың конформациялары: ациклді, карбоциклді, конденсацияланған сақиналы жүйелер

Конформация – молекуланың үш өлшемдігін сипаттайтын көрсеткіштерінің бірі. Молекулалардың *конфигурациясы* дегеніміз – молекуладағы атомдардың немесе атомдар тобының кеңістікте бір-біріне қатысты орналасуы. Көптеген молекулалар өздерінің құрамындағы байланыстарын үзбей-ақ бір-біріне оңай өтетін изомерлер түрінде кездесе алады. Осындай құбылысты, яғни бір заттың әртүрлі изомерлерінің атомдар тобының σ -байланысының айналуы арқылы пайда болуын *конформация* деп атайды.

Түзілген изомерлерді *конформерлер* немесе *айналу изомерлері* дейді. Олар аз уақыт өмір сүреді, себебі атомдар тобы σ -байланысы арқылы тұрақты түрде айналып тұрады. Сондықтан конформерлер *тежелген* және *көлеңкеленген* болып бөлінеді.

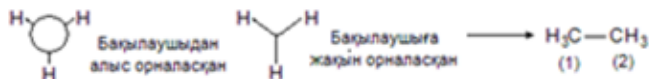
Этан молекуласының екі конформациясы төмендегідей.



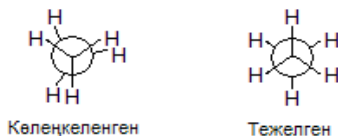
Бірінші конформациядағы молекуланың $C-C$ байланысының бойымен қарағанда жақын орналасқан CH_3 -тобының сутегі атомдары әрірек орналасқан CH_3 -тобының сутегі атомдарын «көлеңкелейді». Екінші келтірілген конформацияда бірінші CH_3 -тобының сутегі атомдары екінші CH_3 -тобының сутегі атомдарының аралығында орналасады. Мұндай σ -байланысы бойынша айналу нәтижесінде түзілген конформацияны «тежелген» деп атайды.

Молекуланың конформациясын көрнекі бейнелеу үшін Ньюмен проекциялық формулаларын қолданады.

Ньюмен формулаларын құрастыру үшін молекуладағы $C-C$ байланысына «мандайынан» қарайды, сонда екі көміртегі атомдары бірінің артына бірі орналасады:

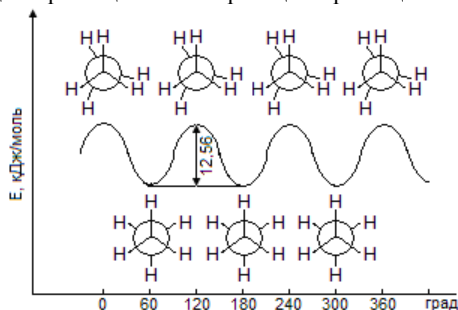


Этанның конформациясын Ньюмен проекциясының көмегімен көрсетейік:



Суреттің ортасында үш сызықтың қиылысқан жерінде метил тобының бақылаушыға ең жақын орналасқан көміртегі атомы белгілінеді, ал бақылаушыдан алыс орналасқан CH_3 -тобының $C-H$ байланыстары шеңберден «шығып» тұрады.

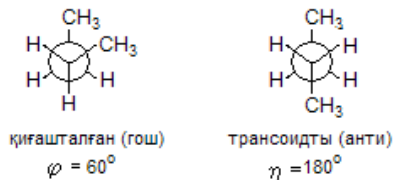
Этанның $C-C$ байланысы төңірегінде айналуының энергетикалық кескінін, оның конформацияларының Ньюмен проекцияларының кескіндейік:



Этан молекуласы тежелген конформациядан көлеңкеленген конформацияға өтуі үшін шамамен 12,56 кДж/моль энергия жұмсауы қажет. Екі конформерлердің арасындағы энергиялық тосқауылдың мұндай аз шамасы оларды жекелеп бөліп алуға мүмкіндік бермейді. Сондықтан әр молекулада ұдайы бір конформацияның екінші конформацияға өтуі болып тұрады. Егер молекуланың ішкі энергиясы төмен болғанда, оның тұрақтылығы жоғары болатынын ескерсек, онда айналу изомерлерінің ішіндегі ең тиімдісі тежелген конформация болып табылады. Ол үшін жай (сигма) байланысы арқылы молекуланың ішіндегі айналу қиындайды да, тежелген изомер пайда болады.

Егер орынбасарлар бірін-бірі көлеңкелей орналасса, олардың арасындағы тебіліс күші артады да, молекуланың энергиясы өсіп, тұрақтылығы төмендейді.

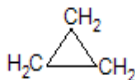
Конформацияларды белгілеу үшін CH_3 -топтарының өзара орналасуын көрсететін бұрышты шартты түрде белгілейді. Оны 60° -қа еселі бірлік бойынша анықтайды. Қалыпты *n*-бутанның тежелген конформациясын қарастырайық. Осы тежелген конформацияларының ішіндегі тұрақтылығы жоғарылауы қиғашталған (гош) және трансoidты (анти) түрлері, себебі молекуладағы екі метил тобы бір-бірінен мейлінше алшақ орналасқан:



4.3.1. Циклді (тұйық тізбекті) көмірсутектердің конформациясы

Циклді қосылыстар құрамындағы көміртегі атомдарының санына қарай төмендегідей жіктеледі:

- кішігірім циклдер (3-4 көміртегі атомдарынан тұратын);
 - кәдуілгі, яғни қалыпты циклдер (5-7 көміртегі атомдары);
 - орташа циклдер (8-10 көміртегі атомдары);
 - макроциклдер (10-нан астам көміртегі атомдары).
- Циклді көмірсутектердің ішіндегі ең қарапайымы – циклопропан.



Бұл қосылыс термодинамика тұрғысынан өте тұрақсыз болып келеді, өйткені оған кернеуліктің екі түрі әсер етеді.

4.4. Бұрыштық кернеулік (Байер кернеулігі)

Молекула құрамындағы байланыстардың арасындағы бұрыш олар үшін өте тиімді бұрыштан – $109^{\circ}28'$ -тан ауытқуы салдарынан жүйенің (молекуланың) энергиясы күрт өседі де, оның тұрақтылығы төмендейді [1, 27 б.].

Циклдер тұрақтылығының олардың құрылысына тәуелділігін алғаш рет түсіндіруге тырысқан А.Байер (1885 ж.) болатын. Өзінің кернеулік теориясының негізі етіп ол көміртегі атомының тетраэдрлік моделін алды. Валенттік байланыстардың қалыпты жағдайдан ($109^{\circ}28'$) ауытқуынан молекуланың көміртегі тізбегінде белгілі бір «кернеулік» пайда болады да, ол оның тұрақтылығын төмендетеді. Кернеулікті анықтау үшін тетраэдрлік бұрыштан ($109^{\circ}28'$) геометриялық фигурадағы көміртегі атомдары арасындағы бұрышты шегереді.

4.5. Торсиондық (бұрылу) кернеулігі

Көлеңкеленген конформациядағы атомдар мен атомдар тобы бір-біріне жақын орналасқандықтан өзара тебіліс күші пайда болады да, ол молекуланың энергиясының өсуіне әкеліп соқтырады. Осының нәтижесінде үшмүшелі циклдің тұрақтылығы күрт төмендейді.

Циклогексан ядросы көптеген биологиялық белсенді заттардың – гормондар, дәрумендер, ферменттер құрамына кіреді. Сондықтан олардың тұрақтылығын болжау үшін молекуланың конформациясын білген жөн.

Байер теориясы бойынша алты және одан да көп мүшелі циклдердің тұрақтылығы төмен болуы керек. Ал іс жүзінде алты мүшелі циклдер бес

мүшелі циклдерге қарағанда тұрақтырақ болып келеді. Сөйтіп, Байер теориясы мен тәжірибе арасында қайшылық пайда болған сияқты. Ол егер өзінің теориясына негіз етіп жазық (жалпақ) циклдерді алғанын ескерсек, бұл қайшылық оңай шешіледі. Өйткені үшмүшелі циклден басқа циклдердің барлығы да жазық (жалпақ) болып келмейді де, олардың барлық атомдары бір жазықтықтың бетінде жатпайды.

Циклогексан молекуласындағы sp^3 -будандасқан көміртегі атомдары тетраэдрдің төбесіне $109^\circ28'$ бұрыш жасап бағытталған. Сондықтан егер циклогексан жалпақ молекула болып келсе, Байер кернеулігімен қатар торсиондық кернеулік те пайда болар еді, нәтижесінде молекула одан бетер тұрақсызданады. Алайда циклогексан (алтымүшелі цикл) өте тұрақты термодинамикалық жүйе, өйткені оның көміртегі атомдары бір жазықтықта жатпайды. Сондықтан циклогексан энергиялық тиімді бірнеше конформациялар құрайды:

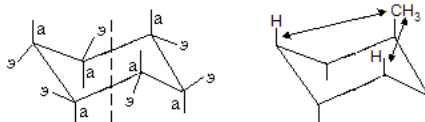


Эксперимент жүзінде ең тиімді конформация «ресло» екені анықталған, оның энергиясы төмен болып келеді. Молекуланың бұрыштары тетраэдрлік бұрышқа жақын, торсиондық және бұрыштық кернеуліктер жоқ, көршілес CH_2 -топтарының сутегі атомдары бір-бірінен мүмкіндігінше алшақ орналасқан.

Циклогексан молекуласындағы сутегі атомдарының орнына орынбасарлар енгізсек, оның туындыларының тұрақтылығы өзгереді, өйткені циклогексан байланыстарында да айырмашылықтар бар:

1. *Аксиалды байланыстар* – симметрия өсіне параллель сақина жазықтығының астыңғы және үстіңгі жағына бағытталған байланыстар.

2. *Экваториалды байланыстар* – симметрия өсіне $109^\circ28'$ бұрыш жасап орналасқан байланыстар.



Экваториалды жағдайда орналасқан орынбасарлар циклогексан туындысының тұрақтылығын арттырса, аксиалды орынбасарлар, керісінше, төмендетеді.

Орынбасарлар аксиалды орналасқанда 1,3-диаксиалды әсер салдарынан атомдар бір-бірімен тебіседі де, молекуланың тұрақтылығы төмендейді.

Сондықтан циклогексан молекуласының орынбасарлары экваториалды жағдайға орналасуға тырысады.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Оптикалық белсендік мына жағдайда байқалады:

А. қосылыстың құрамында асимметриялық көміртегі атомы болмаған жағдайда

В. молекулада бірнеше хиралды орталықтар болғанда

С. молекула конфигурациялық тұрақты болмаған жағдайда

Д. барлық органикалық қосылыстар оптикалық белсенді болып келеді

Е. егер қосылыс хиралды және конфигурациялық тұрақты болса

2. Алкендердің *цис*- және *транс*-изомерлерінің ішіндегі тұрақтырағын және табиғатта көбірек тарағанын таңдап алыңдар:

А. *транс*-изомерлер

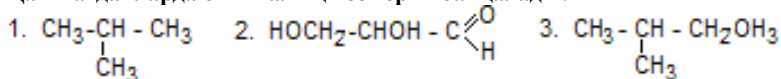
В. геометриялық изомерлердің тұрақтылығы бірдей және табиғатта бірдей тараған

С. *цис*-изомерлер

Д. *цис*-изомерлер тұрақтырақ, бірақ табиғатта жиірек кездесетіні *транс*-изомерлер

Е. *транс*-изомерлер тұрақтырақ, бірақ табиғатта жиірек кездесетіні *цис*-изомерлер

3. Қай жағдайларда оптикалық изомерия байқалады:



А. 1

В. 1 және 3

С. 2

Д. барлық жағдайда

Е. 2 және 3

4. Циклогексанның барлық конформацияларының ішіндегі энергиясы ең төмен (тиімді) конформацияны көрсетіндер:

А. ванна (астау) конформациясы

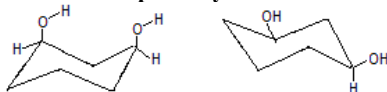
В. барлық конформацияларының энергиялары бірдей

С. кресло конформациясы

Д. твист-формасы

Е. жартылай кресло конформациясы

5. Төменде келтірілген циклогександиол-1,3 молекуласындағы орынбасарлардың тиімді орналасуы мына жағдайға сәйкес келеді:



А. ОН-топтарының аксиалды орналасуы, себебі олардың арасында сутектік байланыстар түзіледі де, тұрақтылығы артады

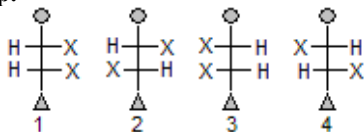
В. ОН-топтарының экваториалды орналасуы, себебі бұл энергиялық тиімді форма

С. екі конформацияның өміршеңдігі бірдей

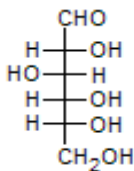
Д. тепе-тендік қоспадағы конформерлердің мөлшерін анықтау мүмкін емес

Е. сұраққа біржақты жауап беруге болмайды

6. Бір-біріне энантиомерлер болып келетін қосылыстарды тандап алыңдар:



- A. 1 - 2
 B. 1 – 2 және 3 – 4
 C. 2 – 4
 D. 1 - 3
 E. 1 - 3 және 2 - 4
7. D-глюкоза молекуласындағы хиралды орталықтардың саны нешеге тең?



- A. 2
 B. 4
 C. 6
 D. 5
 E. 3
8. Бір-бірінің айнадағы кескіні болмайтын және әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттері бар стереоизомерлер былайша аталады:
- A. энантиомерлер
 B. диастереомерлер
 C. конформациялық изомерлер
 D. құрылымдық изомерлер
 E. геометриялық изомерлер
9. Орынбасарлары кеңістікте бір-біріне жақын орналасқан, ең жоғары энергиялары болатын конформацияларды көрсетіндер:
- A. тежелген
 B. көлеңкеленген
 C. қиғашталған немесе *gauche*-конформация
 D. барлық конформерлердің энергиялары бірдей
 E. сұраққа жауап беру үшін молекуладағы орынбасарлардың табиғатын білу керек
10. Конформациялық изомерлердің пайда болу себебін атаңдар:
- A. бір немесе бірнеше жай σ -байланыстары бойынша бұралу болады да, молекуладағы атомдардың кеңістіктік орналасуы өзгереді
 B. π -байланыс бойынша бұралу болады да, молекуладағы атомдардың кеңістіктік орналасуы өзгереді

С. молекулада асимметриялық көміртегі атомдарының болуына байланысты
D. молекулада құрылымдық өзгерістер орын алады да, көміртегі қаңқасының құрылысы өзгереді
Е. молекулада құрылымдық өзгерістер орын алады да, функциялық топтардың табиғаты өзгереді

11. ДНҚ-ның (нуклеин қышқылы) құрылымдық бірлігін көрсетіндер:

- A. D-рибоза
- B. L-рибоза
- C. D-рибулоза
- D. 2-дезоксид-L-рибоза
- E. 2-дезоксид-D-рибоза

12. D-глюкопиранозаның ең тұрақты конформациясын таңдап алыңдар:

- A. кресло
- B. жартылай кресло
- C. ванна (астау)
- D. «бұзылған» ванна
- E. твист-формасы

13. Негізі пираноза гетероциклі болатын моносахарид үшін мүмкін конформерлерінің жалпы санын анықтаңдар:

- A. 1 кресло және 3 ванна
- B. 2 кресло және 2 ванна
- C. 3 кресло және 3 ванна
- D. 6 кресло және 6 ванна
- E. 2 кресло және 6 ванна

14. Изолейцин α -аминқышқылындағы $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ хиралды орталықтардың санын көрсетіндер:

- A. біреу
- B. екеу
- C. үшеу
- D. төртеу
- E. хиралды орталықтары жоқ

15. Хиралды орталығы жоқ және оптикалық белсендік көрсетпейтін α -аминқышқылын таңдап алыңдар:

- A. глицин
- B. аланин
- C. цистеин
- D. цистин
- E. серин

16. Циклогексанның «кресло» және «ванна» конформациялары мына изомерлерге жатады:

- A. құрылымдық
- B. кеңістіктік
- C. функциялық топ орнының
- D. функциялық топтың

- Е. конфигурациялық
17. **11-*транс*-Ретиналь** ағзада изомерленгенде 11-*цис*-ретиналь түзіледі.
Бұл заттар қандай изомерлерге жатады:
А. құрылымдық
В. кеңістіктік
С. еселік байланыс орнының
D. функциялық топ орнының
Е. конфигурациялық
18. **Бутендикарбон қышқылына HOOC-CH=CH-COOH тән изомерияның түрін атаңдар:**
А. σ -диастереомерия
В. π -диастереомерия
С. еселік байланыс орнының
D. функциялық топтың
Е. құрылымдық изомерия
19. **Оптикалық белсенділік көрсететін затты таңдап алыңдар:**
А. пропан
В. пропанон
С. пропаналь
D. пропан қышқылы
Е. 2-гидроксипропан қышқылы
20. **М.А.Розановтың ұсынысы бойынша конфигурациялық стандарт болып саналады:**
А. глицин
В. глицерин
С. глицерин альдегиді
D. глиоксаль
Е. гликоль альдегиді

5. ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫҚ ЖӘНЕ НЕГІЗДІК ҚАСИЕТТЕРІ. ТЕТРАГОНАЛДЫ КӨМІРТЕГІ АТОМЫ МАҢЫНДАҒЫ НУКЛЕОФИЛДІ ОРЫН БАСУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Тақырыпты игеру жоспары:

5.1. Бренстед-Лоуридің протолиттік теориясы.

5.2. Қосылыстың қышқылдығы және оны анықтайтын факторлар.

5.3. Қосылыстың негіздігі және оны анықтайтын факторлар.

5.4. Ассоциациялану құбылысы, сутектік байланыстың түзілуі.

5.5. Тетрагоналды көміртегі атомы маңындағы нуклеофилді орын басу (S_N1 және S_N2) және элиминдеу ($E1$ және $E2$) реакциялары.

5.5.1. S_N2 реакциясының механизмі.

5.5.2. S_N1 реакциясының механизмі.

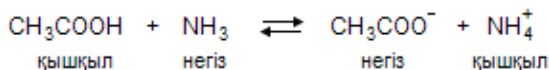
5.6. Элиминдеу (босап шығу) реакциялары (1,2- немесе β -босап шығу).

5.1. Бренстед-Лоуридің протолиттік теориясы

Органикалық қосылыстардың реакцияға түсу қабілеті тек қана көміртегі атомының электрондық құрылысы мен оның химиялық байланыстарының түріне ғана емес, сонымен қатар оның құрамындағы ерекше реакциялық қабілет танытатын функциялық топтарға да байланысты. Ондай топтардың саны 100-ден асады, бірақ табиғи және биологиялық белсенді қосылыстардың құрамдарына негізінен төмендегі топтар кіреді: $-OH$ – окси (гидроксид); $-SH$ – тиол, сульфгидрил, меркапто; $-NH_2$ – амин; $-COOH$ – карбоксил, т.т.

Бұл топтарға тән ерекшелік – олардың қышқылдық-негіздік қасиеттер көрсетуінде.

Аррениустың электролиттік диссоциациялану теориясы бейорганикалық және қарапайым органикалық қышқылдар мен негіздердің қасиеттерін жақсы түсіндіреді:



Дегенмен бұл теория кейбір қышқылдық-негіздік әрекеттесулерді түсіндіре алмайды.

Қышқылдар мен негіздер туралы жалпы теорияны 1923 ж. Бренстед пен Лоури ұсынды. Бренстед-Лоури протолиттік теориясы бойынша *қышқыл* – кез келген ерітінділерде протонды беретін донор, ал *негіз* – протонды қосып алатын акцептор [1, 13 б.].

Жоғарыда келтірілген реакциядағы CH_3COOH және CH_3COO^- , NH_3

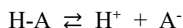
және NH_4^+ жұптары қосарланған қышқылдар, негіздер деп аталады.

5.2. Қосылыстың қышқылдығы және оны анықтайтын факторлар

Бренстед-Лоури теориясы бойынша барлық қышқылдар сутегі атомымен байланысқан элементтің табиғатына қарай жіктеледі:

- ОН-кышкылдар (спирттер, фенолдар, карбон кышкылдары);
- SH-кышкылдар (тиоспирттер, меркаптандар);
- NH-кышкылдар (аминдер, амидтер, иминдер);
- CN-кышкылдар (көмірсутектер).

Қышқылдардың иондарға ыдырауын жалпы түрде төмендегі схема бойынша көрсетуге болады:



Әрекеттесуші массалар заңы бойынша:

$$K_{\mathcal{A}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

мұндағы K_D – иондану (диссоциациялану) реакциясының тепе-теңдік константасы.

H^+ -ионы үзіліп кеткеннен кейінгі түзілген анион неғұрлым тұрақты болса, қышқыл да соғұрлым күшті болады.

Анионның тұрақтылығы төмендегі факторларға тәуелді болып келеді:

а) атомның электртерістігіне (электртерістік жоғары болған сайын қышқылдық та жоғары болады);

ә) атомның аумағына;

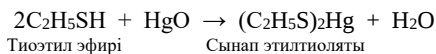
б) бөлшектің теріс зарядының басқа атомдарға таралуына (делокализациялануы);

в) орынбасарлардың электрондық әсеріне.

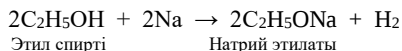
Д.И.Менделеев кестесіндегі периодтар мен топтардағы элементтердің атомдық нөмірі өскен сайын анионның тұрақтылығы да артады. Оның себебі – атомның электрон бұлтының аумағы өседі де, теріс зарядтың таралу мүмкіндігі артады: $SH > OH > NH > CH$.

Оттегі атомының электртерістігі S атомына қарағанда жоғары болғанымен күкірт атомының радиусы үлкенірек болғандықтан оның аумақты валенттік электрондары көбірек делокализацияланады.

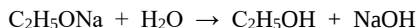
Қосылыстардың қышқылдық қасиеттеріне мысалдар:



Спирттер тек қана натрий металымен әрекеттеседі:

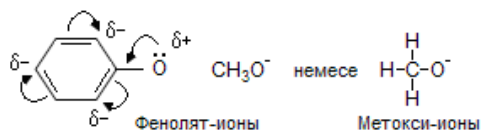


Өте әлсіз қышқылдың тұзы оңай гидролизденеді:



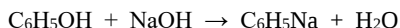
Спирттер сілтілермен әрекеттеспейді, себебі реакция нәтижесінде спирттерге қарағанда күштірек қышқыл – су түзіледі.

Теріс зарядтың басқа атомдарға таралуын төмендегі мысал негізінде қарастырайық:

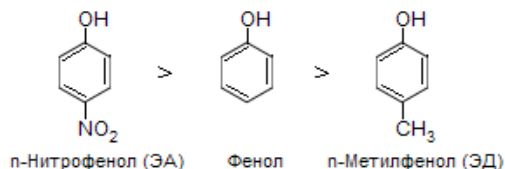


p,*π*-Қосарлану нәтижесінде фенолят-ионындағы теріс заряд сақинаның өн бойына таралған, ал алкоголят ионындағы оң индуктивтік әсері бар метил радикалы ионның тұрақтылығын төмендетеді.

Соның себебінен фенолдар спирттерге қарағанда күштірек қышқылдар болып келеді:



Электронакцептор орынбасарлар анионды тұрақтандырып, қышқылдықты арттырады, ал электрондонор орынбасарлар, керісінше, қышқылдықты төмендетеді:



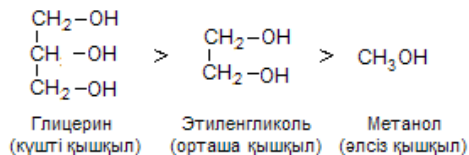
Электронакцептор топтар фенолят-ионының зарядын делокализациялап, оның тұрақтылығы мен қышқылдығын арттырады. Электрондонор топтар, керісінше, фенолят-ионды тұрақсыздандырып, қосылыстың қышқылдығын төмендетеді.

Спирттер қатарында қышқылдықтың өзгеруі:

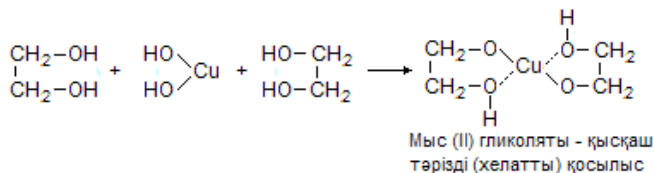


Алкил-радикалдары оң индуктивтік эффектін әсерінен аниондарды тұрақсыздандырып, қышқылдықты төмендетеді.

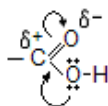
Қышқыл орталығына жақын орналасқан электронакцептор топтардың спирттердің қышқылдығына әсері:



Қышқылдығы жоғары этиленгликоль мен глицерин метанолға қарағанда ауыр металдардың гидроксидтерімен де әрекеттесіп, ашық көк түсті мыс(II) гликолятын (немесе глицератын) түзеді – бұл көп атомды спирттерге сапалық реакция:

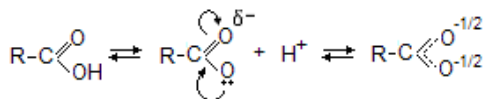


Карбон қышқылдары карбоксил тобындағы полюсті карбонил тобының әсерінен күшті қышқылдық қасиеттер көрсетеді.



CO тобының C атомы өзінің оң зарядын төмендету үшін радикалдың және $-OH$ тобындағы оттегі атомының валенттік электрондарын өзіне тартады.

Соның салдарынан $O-H$ байланысы күштірек полюстеніп, H^+ -ионының оң заряды өседі де, диссоциациялану үдерісі жүреді:



$HCOOH > CH_3COOH$, себебі электрондонор CH_3 -тобы анионды тұрақсыздандырады (+I-эффект), $C_6H_5OH < CH_3COOH$ – бензол сақинасының әсері (-I-эффект).

5.3. Қосылыстың негіздігі және оны анықтайтын факторлар

Бос орбиталі бар протонды өзіне қосып алу үшін қосылыстың құрамында бос жұп электрондар немесе π -байланыс болуы керек. Негіздердің құрамында көбінесе бос жұп электрондары бар O , N , S гетероатомдары кездесіп отырады.

Бос жұп электрондарға жақындап келу мүмкіндігіне байланысты қосылыстың негіздік қасиеттері өзгеріп отырады. Сондықтан олардың негіздігі

а) атомның электртерістігіне;

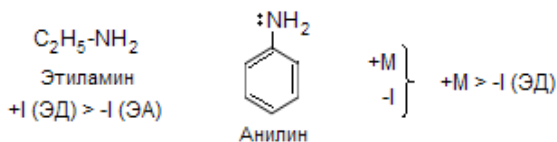
ә) оның көлеміне;

б) орынбасарлардың электрондық әсерлеріне байланысты.

$R-NH_2 > R-OH$. Азоттың оттегімен салыстырғанда электртерістігі төмен болғандықтан ол өзінің жұп электрондарын ортақ пайдалануға оңай жұмсайды. $R-O-R > R-S-R$. Күкірт атомының аумағы (көлемі) үлкенірек болғандықтан оның зарядының тығыздығы оттегіне қарағанда аз, протонды өзіне тарту қабілеті нашар, негіздігі төмен.

Молекуланың құрамындағы электрондонор топтар оның негіздігін күшейтеді де, электронакцептор топтар, керісінше, негіздігін азайтады.

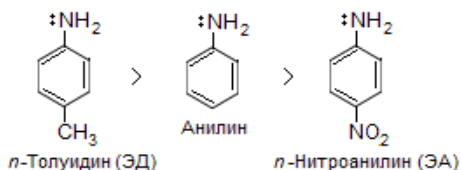
C_2H_5 -тобының +I-әсері азот атомының электрон тығыздығын



арттырып, негіздікті күшейтеді.

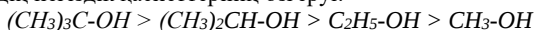
Анилин молекуласында *p*,*π*-қосарлану байқалады, яғни азот атомының бос электрон жұбы бензол сақинасының *π*-электрондарымен қосарланып, азот атомының электрон тығыздығы кемиді, бұл негіздікті төмендетеді.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$. Алифатты аминдердің негіздігі жоғары.



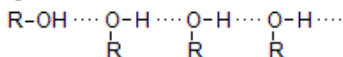
CH_3 – электрондонор топ, сақинаның электрон тығыздығын арттырады да, амин тобының электрон жұбының ядроға тартылуын бәсеңдетеді. Ал бұл азоттың протонды қосып алу қабілетін күшейтеді. NO_2 – электроакцептор топ. Ол ядроның электрон тығыздығын төмендетеді, қосылыстың негіздігін кемітеді.

Спирттердің негіздік қасиеттерінің өзгеруі:



5.4. Ассоциациялану құбылысы, сутектік байланыстың түзілуі

Құрамында $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ және $-\text{NH}_2$ топтары бар қосылыстар амфотерлік қасиеттер көрсетеді, өйткені олардың бір мезгілде қышқылдық және негіздік орталықтары бар. Амфотерлік қасиет спирттердің ассоциаттар түзуіне мүмкіндік береді: сұйық жағдайда молекулалар бір-бірімен молекулааралық сутектік байланыспен тіркескен [2, 45 б]:



Сутектік байланыстар бір молекуладағы сутегі атомы мен екінші молекуладағы электртеріс атомдар (*O*, *N*, *S*) арасында пайда болады. Бұл байланыстың энергиясы шамамен 20-30 кДж/моль болып келеді де, ол коваленттік байланыстан 10 еседей аз. Бірақ сутектік байланыстар өте көп таралған. Олар сұйықтың қайнау температурасын жоғарылатады. Сутектік байланыстың тірі ағзалар үшін пайдасы өте зор, себебі нәруыздарда, ферменттерде, көмірсуларда, нуклеин қышқылдарында бұл байланыс көптеп түзіліп, олардың кеңістіктегі конфигурациясын анықтайды.

5.5. Тетрагоналды көміртегі атомы маңындағы нуклеофилді орын басу ($\text{S}_{\text{N}}1$ және $\text{S}_{\text{N}}2$) және элиминдеу ($\text{E}1$ және $\text{E}2$) реакциялары

sp^3 -Будандасқан көміртегі атомына тән S_N реакциялары көмірсутектердің функциялық туындыларының төрт класына – галогеналкандарға, спирттерге, тиолдарға және аминдерге тән.

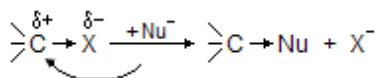
Нуклеофилді орын басу реакциялары электрондарға бай реагенттердің (нуклеофилдер) электрондефицит көміртегі атомын шабуылдау нәтижесінде сол көміртегі атомынан басқа бір атомның немесе атомдар тобының босап шығуы түрінде жүреді.

Нуклеофилді орын басу реакцияларының жылдамдығы бірқатар факторларға тәуелді:

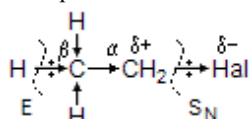
– *кететін топтың тұрақтылығына*. Кететін анион кіретін анионға қарағанда тұрақтырақ болуы керек. Жақсырақ кететін топтар – әлсіз негіздер: метан-сульфонат-ион $>$ пара-толуол-сульфонат-ион $> I > Br > Cl > F$. Күшті негіздер – нашар кететін топтар: $HO-$, H_2N- , $RO-$, R_2N- ;

– *берілетін электрон жұбының байланысу беріктігіне*. Нуклеофил электрон жұбын мықтырақ ұстаған сайын, ол S_N реакциясына әлсіздеу түседі. Байланыстырмайтын электрондар нашар ұсталады, сондықтан нуклеофил оларды пайдаланады.

S_N реакцияларының жалпы схемасы:



$C-X$ байланысының табиғаты галогеналкандар мен спирттердің реакциялық қабілетін болжауға мүмкіндік береді.



Молекула құрамында нуклеофилдің шабуылына сезімтал орталық – α -көміртегі атомы бар. Нуклеофилді оның құрамындағы тек қана галогеннің орнына енгізуге болады, сондықтан S_N реакциясы жүреді.

Галогеннің индуктивтік әсері ($-I$ -эффект) β -көміртегі атомымен байланысқан сутегі атомының қозғалғыштығын арттырады, сөйтіп, CH -қышқылдық орталық пайда болады. Ал бұл галогенмен қоса протонның босап шығуына, яғни элиминдеу реакциясына мүмкіндік береді. Сөйтіп, пайда болған екінші реакциялық орталықта (β -көміртегі атомы) дегидрогендеу реакциясы жүреді.

Спирттерде де бірнеше реакциялық орталықтар бар. Сондықтан оларға төмендегі реакциялар тән:

- α -көміртегі атомындағы OH -тобының S_N реакциясы;
- судың босап (үзіліп) шығуы – элиминдеу реакциясы;
- OH -тобының қозғалғыш протоны қышқылдық орталық болғандықтан, оның иондануы:



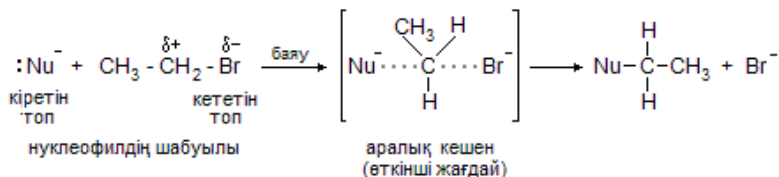
в) оттегі атомының бос электрон жұбы (негіздік орталық) арқылы протонды қосып алуы.

S_N реакциялары синтетикалық заттар өндірісінде кеңінен қолданылады. Бұл реакциялар екі бағытта жүре алады: S_N2 – бимолекулалық нуклеофилді орын басу және S_N1 – мономолекулалық нуклеофилді орын басу реакциялары.

5.5.1. S_N2 реакциясының механизмі

Бимолекулалық S_N2 реакциясы – бір сатылы үдеріс.

Нуклеофил көміртегі атомын босап шығатын топтың қарама-қарсы жағынан шабуылдайды. Нуклеофилмен байланыс түзілу көміртегі атомы мен кететін топтың арасындағы байланыстың үзілуімен бір мезгілде жүреді:



Реакция жылдамдығы қосып алынатын топтардың саны мен аумағына (көлеміне) өте сезімтал келеді. Сондықтан S_N2 реакциялары біріншілік алкилгалогенидтер мен аумағы кішігірім радикалдармен байланысқан екіншілік алкилгалогенидтер үшін оңай жүреді.

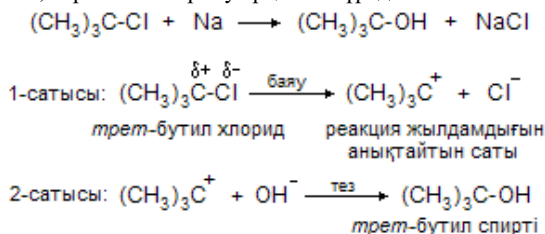
5.5.2. S_N1 реакциясының механизмі

Мономолекулалық S_N1 реакциясы екі сатыда жүретін үдеріс болып табылады.

1 саты – реагенттің иондануы (карбкатионның – карбоний ионының түзілуі).

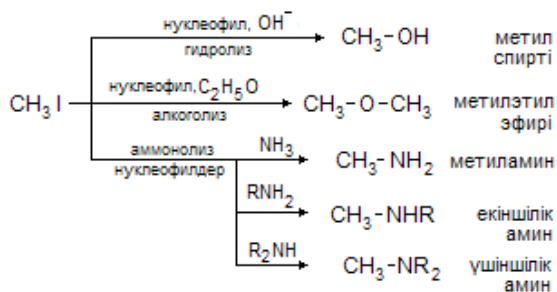
2 саты – карбкатионның нуклеофилмен әрекеттесуі.

Үшіншілік галогеналкандар мен көлемді радикалдармен байланысқан екіншілік галогеналкандар үшін кеңістіктік қиындықтарға байланысты нуклеофилдің көміртегі атомына жақындап келуі қиындайды. Сондықтан реакция сатылап, карбкатион түзілу арқылы жүреді.

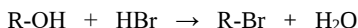


Реакцияның жалпы жылдамдығы бірінші сатыға байланысты және оған OH^- иондарының концентрациясы әсер етеді. Бұл сатығы тек қана бір молекула қатысады, сондықтан бұл үдеріс мономолекулалық үдеріс болып табылады.

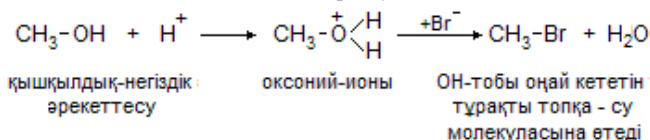
S_N1 механизмі бойынша төмендегі реакциялар жүреді:



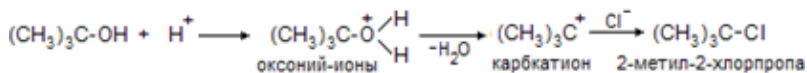
Бұл схема бойынша галогеналкандар нуклеофилді орын басу реакциясына түседі. Спирттерге кейбір ерекшеліктер тән: OH -тобы тұрақсыз болып келеді де, ол кіретін нуклеофилмен өте қиын орын алмасады (қиын кететін топ). Сондықтан реакцияны тездету үшін оны қышқыл катализатор қатысында жүргізу қажет. Мысалы:



Реакция механизмін төмендегідей көрсетуге болады:



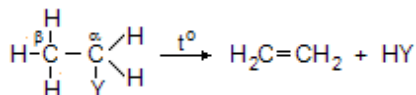
Үшіншілік спирттер S_N1 механизмі бойынша тұрақты карбокатиондар түзіп, алкилгалогенидтерге өтеді:



5.5.3. Элиминдеу (босап шығу) реакциялары (1,2- немесе β -босап шығу)

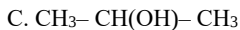
β -Элиминдеу реакциясы деп молекуладағы орынбасармен байланысқан α -көміртегі атомына көршілес көміртегі атомдарынан екі атом немесе атомдар тобы босап шығуы нәтижесінде қос байланыс түзіле жүретін реакцияларды айтамыз.

Реакцияның жалпы түрдегі схемасы:



Галогеналкандарды элиминдеу күшті негіздердің спирттегі ерітіндісінде және жоғары температура әсерімен жүреді. Сондықтан мұндай жүйеде орын басу реакциясымен бәсеке болады.

Дегидрогалогендеу реакциясының схемасы:



3. Ең жоғары қышқылдық қасиеттер көрсететін қосылысты таңдап алындар:

A. сірке қышқылы

B. пропан қышқылы

C. 2-метилпропан қышқылы

D. 2,2,2-трихлорэтан қышқылы

E. 2-аминпропан қышқылы

4. Қышқылдардың төмендегі қатарында олардың қышқылдығы былайша өзгереді:



A. біртіндеп өседі

B. өзгермейді

C. максимум арқылы өтеді

D. төмендейді

E. минимум арқылы өтеді

5. Нуклеофилді орын басу реакцияларындағы (S_N) оңай кететін топты көрсетіндер:

A. HO-

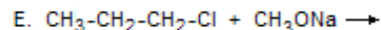
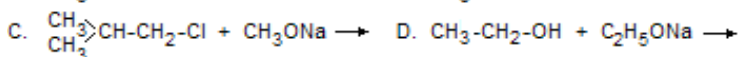
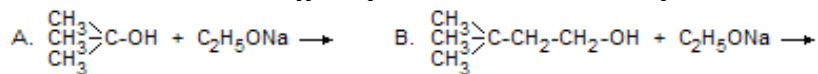
B. RO-

C. Cl-

D. $\text{NH}_2\text{-}$

E. $\text{CH}_3\text{-}$

6. $\text{S}_\text{N}1$ механизмі бойынша жүретін реакцияны таңдап алындар:



7. Хлорлы метил және KOH сулы ерітіндісі арасында жүретін реакцияның өнімін көрсетіндер:

A. CH_4

B. H_2O

C. CH_3OH

D. CH_3ONa

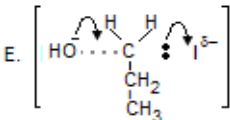
E. CH_2Cl_2

8. Мономолекулалық нуклеофилді орын басу реакцияларына қатысатын субстраттар:

A. нуклеофилдің шабуылы үшін тиімді кеңістіктік құрылысы болатын субстраттар

B. үшіншілік құрылымды көмірсутек радикалдары бар субстраттар

C. біріншілік алкилгалогенидтер

- D. қозғалғыш α -сутегі атомдары бар субстраттар
 E. қаныққан көміртегі атомдары бар барлық қосылыстар
9. Реакцияның S_N2 механизмімен жүруіне ықпал жасайтын факторды көрсетіндер:
 A. қиын кететін топтың болуы
 B. жоғарғы температура
 C. егер субстрат біріншілік алкилгалогенид болса
 D. егер субстрат үшіншілік алкилгалогенид болса
 E. барлық келтірілген факторлар
10. Мына реакция жүргенде түзілетін аралық өнімді тандап алыңдар:
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I} + \text{NaOH}$ (сулы ер-і) $\rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{NaI}$
 A. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$
 B. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
 C. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-ONa}$
 D. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
 E. 
11. Бренстед қышқылдарын қышқылдық қасиеттерінің өсуі бойынша қатарға орналастырыңдар:
 HCOOH (1), CH_3COOH (2), HOOC-COOH (3), $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (4)
 A. $1 > 2 > 3 > 4$
 B. $4 > 3 > 2 > 1$
 C. $2 > 3 > 1 > 4$
 D. $3 > 2 > 4 > 1$
 E. $3 > 1 > 2 > 4$
12. Ең жоғары қышқылдықты танытатын қосылысты көрсетіндер:
 A. сірке қышқылы
 B. пропан қышқылы
 C. 2-метилпропан қышқылы
 D. 2,2,2-трихлорэтан қышқылы
 E. 2-аминпропан қ
13. Элиминдеу реакциясының нәтижесінде этиленді мына бастапқы қосылыстан алуға болады:
 A. этаннан
 B. этанолдан
 C. этиленгликольден
 D. ацетиленнен
 E. диэтил эфирінен
14. Этанолды нуклеофилді орын басу механизмімен алу үшін мына субстраттар мен реагенттер қажет:
 A. хлорэтан, NaOH
 B. этилен, H_2SO_4 конц., H_2O
 C. глюкоза, зимаза

- D. хлорэтан, натрий этилаты
E. этиленоксид, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, H_2O
15. **Нәруыздар шіру өнімдерінің бірі путресцинді $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ИЮПАК жүйелік номенклатурасы бойынша атаңдар:**
A. бутандиамин
B. бутанамин-1,4
C. бутандиамин-1,4
D. 1,4-диаминбутан
E. 1-аминбутанамин-4
16. **Этанамин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ орын басу реакцияларында мынадай реагент болады:**
A. π -нуклеофил
B. p -нуклеофил
C. нуклеофил-анион
D. электрофил-катион
E. электрофил
17. **Этанолды сәйкесінше ацетальдегид, этилен және хлорэтанға өткізу реакцияларының түрін көрсетіндер:**
1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$
3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
A. тотықсыздану, элиминдеу, нуклеофилді орын басу
B. тотығу, элиминдеу, нуклеофилді орын басу
C. тотығу, тотықсыздану, нуклеофилді орын басу
D. нуклеофилді орын басу, элиминдеу, нуклеофилді орын басу
E. тотығу, элиминдеу, электрофилді орын басу
18. **Сульфирлеу реакциясында бензол субстрат ретінде мына реагенттің қасиетін көрсетеді:**
A. π -нуклеофилдің
B. p -нуклеофилдің
C. нуклеофил-анионның
D. электрофил-катионның
E. электрофилдің
19. **Этанаминді сәйкесінше этаннитрилден, ацетамидтен, хлорэтаннан алу реакциясының түрін көрсетіндер:**
1. $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
2. $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
A. тотықсыздану, тотықсыздану, нуклеофилді орын басу
B. тотықсыздану, элиминдеу, нуклеофилді орын басу
C. тотығу, тотықсыздану, нуклеофилді орын басу
D. тотықсыздану, тотығу, нуклеофилді орын басу
E. тотығу, элиминдеу, электрофилді орын басу

- 20. Мына анықтамаға «Бос орбитальдары бар, электрон жұбын қосып алып, коваленттік байланыс түзуге қабілетті атом, молекула немесе катион» сәйкес келетін қосылысты таңдап алындар:**
- A. Бренстед қышқылы
 - B. Бренстед негізі
 - C. Льюис қышқылы
 - D. Льюис негізі
 - E. π -негіз

6. ОКСОҚОСЫЛЫСТАР. НУКЛЕОФИЛДІ ҚОСЫП АЛУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Тақырыпты игеру жоспары:

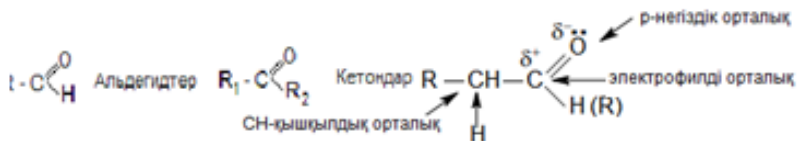
- 6.1. Карбонил тобының құрылысы мен қасиеттері.
- 6.2. Карбонилді көміртегі атомына нуклеофилді қосып алу реакциясының (А_н) механизмі мен жалпы схемасы.
- 6.3. С-С, С-О және С-N байланыстарының түзілуі.
- 6.3.1. С-С байланысының түзілуі.
- 6.3.2. С-О байланысының түзілуі.
- 6.3.3. С-Н байланысының түзілуі.
- 6.3.4. С-N байланысының түзілуі.
- 6.4. Карбонилді қосылыстардың тотығу-тотықсыздану реакциялары.
- 6.5. Альдегидтердің конденсациялану реакциялары.
- 6.6. Галоформ реакциялары.

6.1. Карбонил тобының құрылысы мен қасиеттері

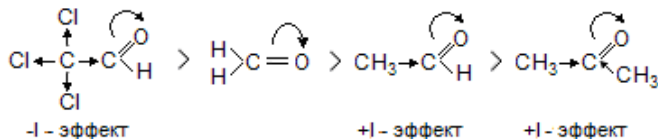
Құрамында карбонил тобы бар қосылыстар – альдегидтер мен кетондар. Альдегидтер мен кетондар оксоқосылыстарға жатады және олардың қасиеттері карбонил тобы ($>C=O$) мен органикалық радикалдың өзара әсері нәтижесінде айқындалады [3, 80 б].

Радикалдардың құрылысына қарай карбонилді қосылыстар алифатты (қаныққан және қанықпаған) және циклді (алициклді және ароматты) болады.

Карбонил тобының құрылысы:



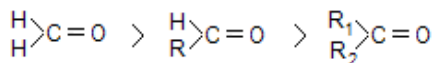
Карбонил тобының құрамындағы көміртегі атомы этилендегі көміртегі атомы сияқты sp^2 -будандасқан жағдайда. Бірақ этилендегі байланыс атомдардың электртерістігі әртүрлі болғандықтан күшті полюстенген. Сондықтан оттегі атомы бөлшек теріс зарядқа, ал көміртегі атомы бөлшек оң зарядқа ие болады. Бұл карбонил тобының көміртегі атомына нуклеофилдің шабуылын жеңілдетеді.



Нуклеофилді шабуыл негізінен үш жағдайға байланысты:

а) C атомының тиімді зарядының шамасына ($\delta+$):

ә) нуклеофилдің кеңістікте C атомына жақындап келу мүмкіндігіне:



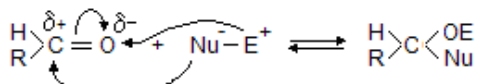
Альдегидтердің кетондарға қарағанда реакцияға түсу қабілеті жоғары болып келеді, себебі кетондарда $+I$ -эффектің нәтижесінде карбонил тобы көміртегі атомының эффективті оң заряды төмендейді және C атомына кеңістікте нуклеофилдің жақындап келуі қиындайды.

б) ортаның қышқылдық-негіздік қасиетіне.

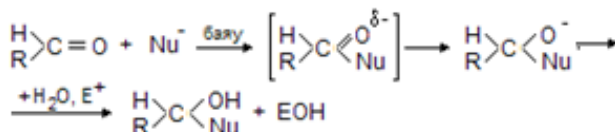
Қышқыл ортада карбонил тобының белсендігі арта түседі, өйткені C атомында протонды қосып алу нәтижесінде бүтін оң заряд пайда болады. Сондықтан нуклеофилдің реакциялық қабілетін арттыру үшін қышқылдық орта пайдаланылады.

6.2. Карбонилді көміртегі атомына нуклеофилді қосып алу реакциясының (A_N) механизмі мен жалпы схемасы

Альдегидтер мен кетондарға тән A_N реакцияларының жалпы схемасы:



Реакцияның жүру механизмі:



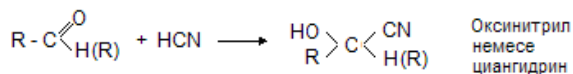
Альдегидтерге қарағанда кетон молекулаларында кедергілер көбірек болады.

6.3. C-C, C-O, C-H, C-X байланыстарының түзілуі

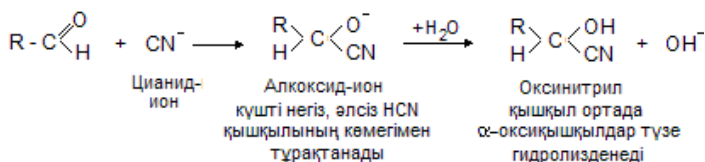
6.3.1. C-C байланысының түзілуі

Карбонилді қосылыстардың циандысутекті (HCN) қосып алуы. Әлсіз HCN қышқылынан белсенді CN^- нуклеофилін алу үшін реакция сілтілік ортада жүргізіледі.

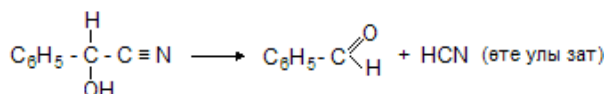
Реакцияның жалпы схемасы:



Реакцияның механизмі:

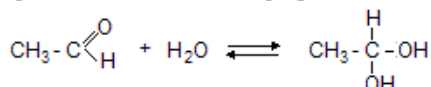


Бензальдегидтің бұл реакцияға түсу қабілеті өте төмен, себебі $>C=O$ тобындағы көміртегі атомының тиімді заряды фенил радикалының әсерінен күрт азаяды. Бензальдегидтің циангидрині ағзада HCN түзе ыдырайды, сондықтан тағамға бадамның ащы дәндерін қолдануға болмайды:

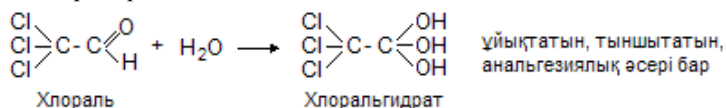


6.3.2. C-O байланысының түзілуі

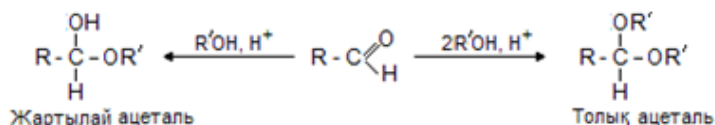
1. Гидратациялау реакциясы. Кетондар H_2O қосып ала алмайды, сондықтан гидраттарды тек қана альдегидтер түзеді:



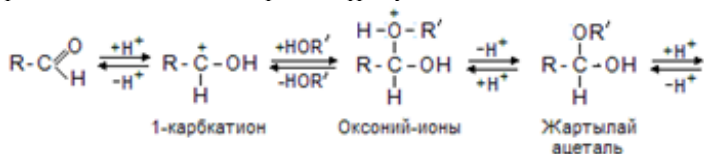
CH_3 -тобының $+I$ -әсері нәтижесінде C атомының «+» заряды көбейеді, сондықтан гидраттарды бос күйінде бөліп алуға болмайды, олар оңай ыдырайтын қосылыстар. Ал хлораль $-I_{Cl}$ -әсерінен оңай гидратацияланып, хлоральгидрат түзеді:

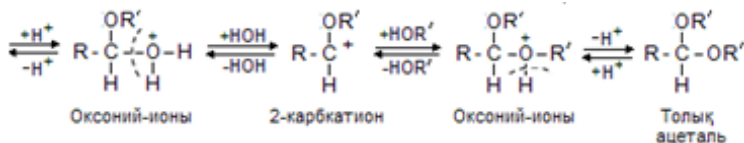


2. Ацетализациялау реакциясы (толық және жартылай ацетальдар түзілуі):



Реакция механизмі: $>C=O$ көміртегі атомының электрофилдігін арттыру үшін реакцияны қышқылдық ортада жүргізу қажет:





Ацетальдау реакциясы спирттерден жай эфирлерді синтездеуге ұқсас болып келеді.

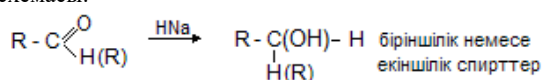
Ацетальдау реакциясының маңызы:

- ағзадағы бөгде заттар ацетальдар күйінде шығарылады;
- реакция альдегид тобын қорғау үшін қолданылады;
- табиғаттағы моносахаридтер жартылай ацетальдар күйінде, ал полисахаридтер – толық ацетальдар күйінде кездеседі.

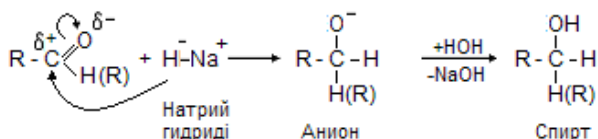
6.3.3. C-H байланысының түзілуі

Тотықсыздану реакциясы. Нуклеофил міндетін реакцияны «тыныштау» жүргізетін гидрид-ион (H^-) атқарады.

Реакция схемасы:

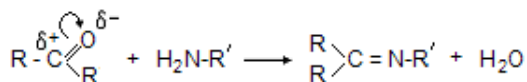


Реакция механизмі:

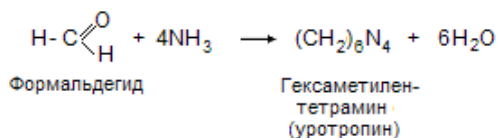


6.3.4. C-N байланысының түзілуі

Қосып алу – босап шығу реакциялары. Бұл реакциялар NH_3 және олардың туындыларына тән:

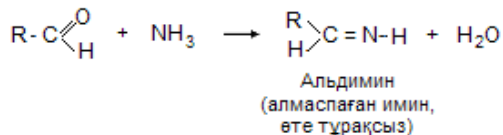


Альдегидтер NH_3 және оның туындыларымен катализатор қатысынсыз әрекеттеседі, себебі кейінгілер өте күшті нуклеофилдер болып табылады:

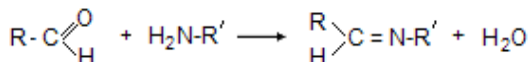


Уротропин – дезинфекциялағыш зат, зәр шығару жолдары ауруларын емдегенде қолданылады.

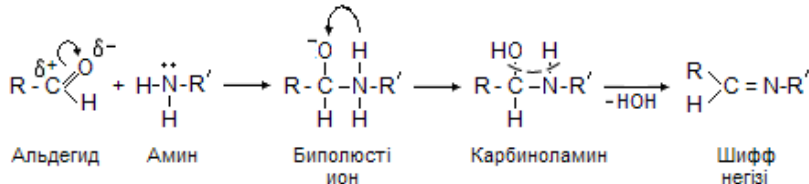
Қалған альдегидтер NH_3 -пен және оның туындыларымен әрекеттескенде тұрақсыз иминдер түзеді:



Альдегидтер аминдермен реакцияға түскенде тұрақтылығы жоғары алмасқан иминдер немесе Шифф негіздерін түзеді. Реакцияның жалпы схемасы:



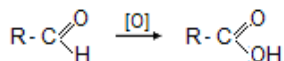
Реакцияның жүру механизмі:



Иминдердің (Шифф негіздері) ағзадағы маңызы өте зор, адам ағзасының жасушаларында олар кетоқышқылдардан трансаминдеу реакциясы көмегімен аминқышқылдарын алу үдерісінде түзіліп отырады.

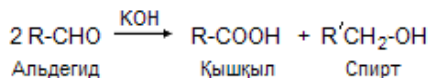
6.4. Карбонилді қосылыстардың тотығу-тотықсыздану реакциялары

Альдегидтер (оңай), кетондар (қиынырақ) тотыққан кезде байланыстар үзіліп, қышқылдар түзіледі:

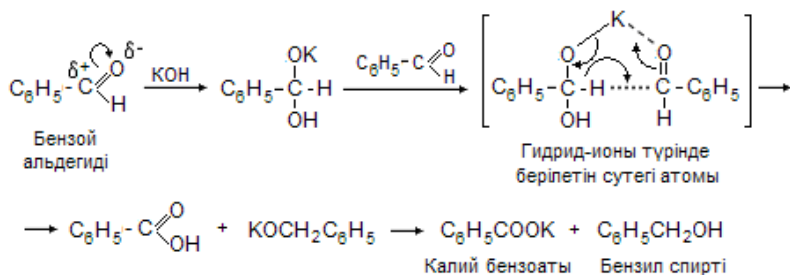


Тотықтырғыш ретінде күміс(I) оксидінің аммиақтағы ерітіндісі алынады. Бұл реакция “күміс айна реакциясы” немесе “Толленс реакциясы” деп аталады.

Альдегидтер үшін диспропорциялану – өзіндік тотығу және өзіндік тотықсыздану реакциясы тән (Канницзаро реакциясы) [4]:



Реакция механизмі:



Бұл реакция ароматты альдегидтерге, формальдегидтерге және (α -көміртегі атомы маңында H атомы жоқ альдегидтерге тән, мысалы:

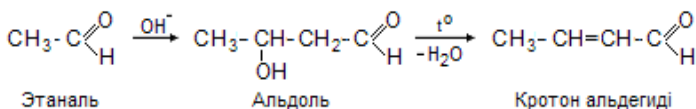


Сілтілік катализ $>\text{C}=\text{O}$ тобындағы көміртегі атомының электрофилдігін арттырады.

6.5. Альдегидтердің конденсациялану реакциялары

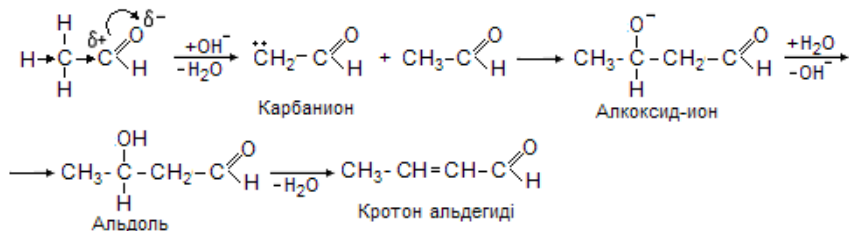
Егер оксоқосылыстардың α -көміртегі атомдарының маңында қозғалғыш H атомы болса, онда сілтілік ортада альдольды және кротонды конденсациялану реакциялары орын алады.

Реакция схемасы:



Молекуланың CH -қышқылдық орталығы бар, өйткені α -көміртегі атомымен байланысқан H атомы қозғалғыш келеді.

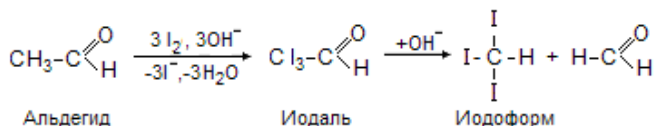
Реакция механизмі:



Сөйтіп, сілтінің судағы ерітіндісінде альдегидтер құрамындағы радикалдардың құрылысына байланысты альдольді және кротонды конденсациялану реакцияларына түсе алады. Реакцияны тұрақтандыратын фактор ретінде кротон альдегидінде қосарланған байланыстардың түзілуін қарастыруға болады.

6.6. Галоформ реакциялары

Оксоқосылыстардың құрамындағы $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ тобын анықтау үшін оларға сілтілік ортада иодпен (I_2) әсер етеді. Бұл кезде ақшыл-сары тұнба түзіледі. Реакция нәтижесінде метил тобы бойынша трийодтуынды пайда болады:

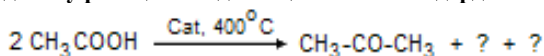


CHI_3 - иодоформ, иодоформ реакциясы

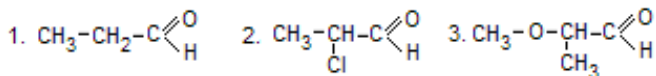
CHNal_3 - галоформ, галоформ реакциясы

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

- Альдолды және кротонды конденсациялану реакциясына қатысатын альдегид:
 - сірке
 - құмырсқа
 - диэтилсірке
 - триметилсірке
 - бензальдегид
- 3-метилбутанол-2 спирті мына альдегид немесе кетон тотықсызданғанда алынады:
 - метилизопропилкетон
 - бутанол-1
 - диэтилкарбинол
 - детилизобутилкетон
 - ацетон
- Карбонилді қосылыстарға тән таутомерияның түрін көрсетіндер:
 - амин-иминді
 - лактам-лактимді
 - цикло-оксо
 - кето-енолды
 - протолиттік
- Ацетонды алу реакциясындағы қосымша өнімдерді атаңдар:



- CO
 - CO₂
 - CO + H₂O
 - CO₂ + H₂O
 - CO + CO₂
- Мына қосылыстарды карбонил тобының электрофилдік белсенділігінің төмендеуі бойынша қатарға орналастырыңдар:

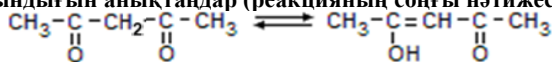


- A. $2 > 3 > 1$
 B. $2 > 1 > 3$
 C. $3 > 2 > 1$
 D. $3 > 1 > 2$
 E. $1 > 2 > 3$

6. Кетондарды мына спирттер тотыққан кезде алуға болады:

- A. біріншілік спирттер
 B. үшіншілік спирттер
 C. екіншілік спирттер
 D. көп атомды спирттер
 E. барлық спирттер тотыққанда кетондар түзіледі

7. Кето-енолды таутомерия үдерісі реакцияның қай түріне жататындығын анықтандар (реакцияның соңғы нәтижесіне сәйкес):



- A. электрофилді орын басу реакциясы (S_E)
 B. электрофилді қосып алу реакциясы (A_E)
 C. қайта топтасу реакциясы
 D. нуклеофилді қосып алу реакциясы (A_N)
 E. тотығу-тотықсыздану реакциясы

8. Кучеров бойынша мына қосылысты гидратациялағанда гексанон-3 түзіледі:

- A. метилпропилацетилен
 B. пентин-2
 C. пентин-1
 D. диэтилацетилен
 E. метилацетилен

9. Пропаналь және пропанон тотықсызданғанда түзілетін өнімдерді көрсетіндер:

- A. пропанол-1 және метанол
 B. пропанол-1 және пропанол-2
 C. этанол және пропанол-2
 D. гексанол-3 және пропанол-2
 E. пропанол-1 және гексанол-1

10. Төмендегі альдегидтердің ішінен натрий гидроксидімен өңдегенде Канниццаро реакциясына түсетіндерін тандап алыңдар:

1. Формальдегид 2. Сірке альдегиді
 3. Пропион альдегиді 4. Бензальдегид

- A. 1 және 2
 B. 1 және 3
 C. 1 және 4
 D. 2 және 4
 E. 2 және 3

- 11. Пропаналь және пропанон бір-біріне мынадай изомерлер болып келеді:**
А. функциялық топтың
В. кеңістіктік
С. С.конфигурациялық
D. конформациялық
Е. оптикалық
- 12. Органикалық қосылыстардағы альдегид тобын анықтау үшін қолданылатын реагент:**
А. бром суы
В. барий гидроксиді
С. күміс(I) гидроксидінің аммиақтағы ерітіндісі
D. калий перманганатының ерітіндісі
Е. қорғасын(II) ацетаты
- 13. Альдегидтің спиртпен әрекеттесу өнімін көрсетіндер:**
А. альдоль
В. жай эфир
С. күрделі эфир
D. жартылай ацеталь
Е. ангидрид
- 14. Альдегидтің тотығу өнімін анықтандар:**
А. кетон
В. карбон қышқылы
С. жай эфир
D. күрделі эфир
Е. спирт
- 15. Ацетонның тотықсыздану өнімі болып табылатын қосылысты тандап алындар:**
А. ацетальдегид
В. ацеталь
С. ацетат
D. пропанол-1
Е. пропанол-2
- 16. Кетондардың жалпы формуласын көрсетіндер:**
А. $R-CO-R'$
В. $R-O-R'$
С. $RCOON$
D. $R-CHO$
Е. $R-COOR'$
- 17. Ацетальдегид пен этанолдың әрекеттесу реакциясы мына механизм бойынша жүреді:**
А. S_E
В. S_N
С. S_R
D. A_E
Е. A_N

- 18. Май альдегиді (бутаналь) және бромның қышқылдық катализ кезінде әрекеттесу реакциясы нәтижесінде түзілетін өнімді таңдап алыңдар:**
- A. α -броммай альдегиді
 - B. β -броммай альдегиді
 - C. γ -броммай альдегиді
 - D. β, β -диброммай альдегиді
 - E. γ, γ -диброммай альдегиді
- 19. Құрылысы $\text{CH}_3\text{-CO-R}$ оксоқосылыстарын ашу үшін қолданылатын ортақ реакцияны көрсетіндер:**
- A. галоформ реакциясы
 - B. Гелл-Фольгард-Зелинский реакциясы
 - C. Толленс реакциясы
 - D. Селиванов реакциясы
 - E. Канниццаро реакциясы
- 20. Сулы ерітінділерде гидратталуы басымырақ болып табылатын қосылыс:**
- A. хлораль
 - B. формальдегид
 - C. ацетальдегид
 - D. ацетон
 - E. бензальдегид

7. КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ МЕН ОЛАРДЫҢ ФУНКЦИЯЛЫҚ ТУЫНДЫЛАРЫНА ТӘН НУКЛЕОФИЛДІ ОРЫН БАСУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

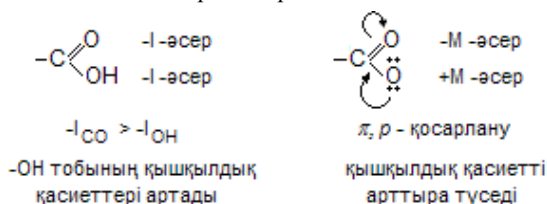
Тақырыпты игеру жоспары:

- 7.1. Карбоксил тобының құрылысы мен қасиеттері.
- 7.2. Карбоксил тобының көміртегі атомына тән S_N реакцияларының жалпы схемасы мен механизмі.
- 7.3. Дикарбон қышқылдарының қыздыруға қатысы.
- 7.4. Бейтарап липидтер мен фосфолипидтер.
- 7.5. Гетерофункциялық карбонилді қосылыстар.

7.1. Карбоксил тобының құрылысы мен қасиеттері

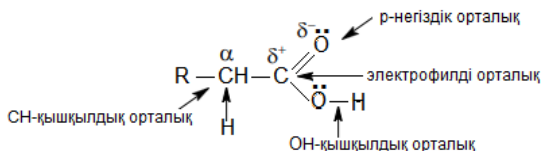
Карбон қышқылдарының құрамында $-COOH$ карбоксил тобы кездеседі, сондықтан оларды функциялық карбоксил тобы бар көмірсутектердің туындылары деп қарастыруға болады. Олар табиғатта кеңінен таралған, көбісі метаболиттерге жатады, ал олардың функциялық туындылары биологиялық маңызды қосылыстар болып табылады. Карбоксил топтарының санына қарай моно-, ди- және трикарбон қышқылдары кездеседі. Радикалдың табиғатына қарай алифатты (қаныққан, қанықпаған), ароматты, гетероциклді деп бөлінеді [5].

Карбоксил тобы $-COOH$ – күрделі қосарланған (p, π) жүйе. Ол карбонил ($>C=O$) және гидроксил ($-OH$) функциялық топтарынан тұрады. Екі топ бір-біріне индуктивтік және мезомерлік әсер етеді:

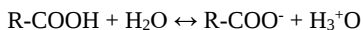


Карбоксил тобының электрондық құрылысы оксо- және гидроксигрупптарының ерекшеліктерін бәсеңдетіп, $-OH$ тобындағы сутегінің козғалғыштығын арттырады.

Карбон қышқылдары молекулаларындағы реакциялық орталықтар:

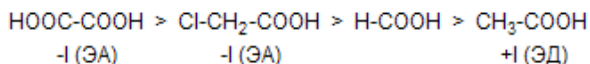


Сөйтіп, *ОН*-қышқылдық спирттерге қарағанда карбон қышқылдарында басымырақ.



+*I* және +*M*-эффектілі орынбасарлар ацилат-анионын тұрақтандырады, қышқылдықты кемітеді.

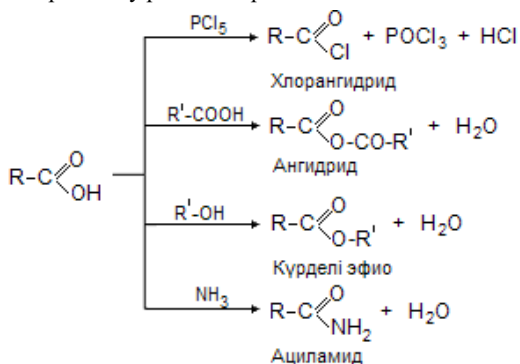
Керісінше, -*I* және -*M*-эффектілі электронакцептор орынбасарлар зарядты делокализациялап, қышқылдықты арттырады:



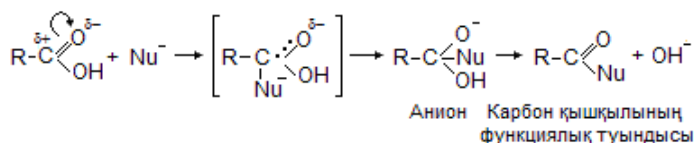
Қосарлану жүйесінің ұлғаюына қарай дикарбон қышқылдары монокарбон қышқылдарына қарағанда, ал ароматты қышқылдар алифатты қышқылдарға қарағанда күштірек болып келеді. Қышқылдық қасиеттер тұздар түзілгенде айқын байқалады:

7.2. Карбоксил тобының көміртегі атомына тән S_N реакцияларының жалпы схемасы мен механизмі

Нуклеофилді орын басу реакцияларының жалпы схемасы:



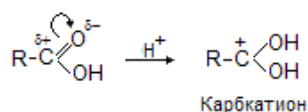
S_N реакциясының механизмі:



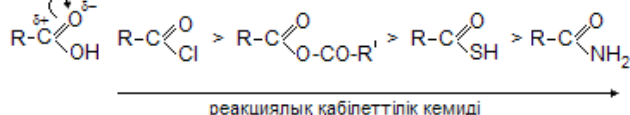
+*Мон*- әсердің нәтижесінде -*COOH* тобындағы *C* атомының электрофилдігі төмендейді де, карбон қышқылдарының S_N реакциясына түсу қабілеті азаяды.

S_N реакциясын әсірелеу үшін:

а) қышқылдық катализатор қолдану керек:

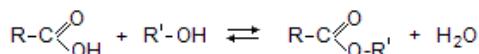


ә) карбоксил тобындағы *OH*-тобының орнына күшті электронакцептор тобын енгізу керек:

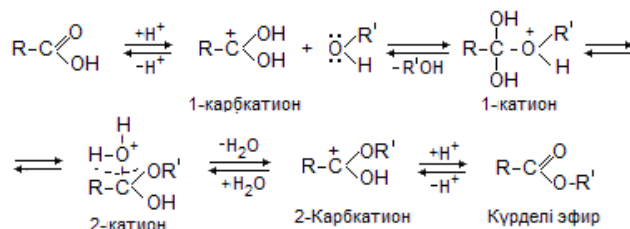


Сонымен, неғұрлым бөлшек заряд (+ δ) жоғары болса, соғұрлым реакция да жақсы жүреді.

Ең маңызды S_N реакциясына этерификациялау, яғни күрделі эфирлер түзілу реакциясы жатады:



Реакцияның механизмі:



Қышқыл ортада реакция қайтымды болып келеді. Реакция жылдамдығы спирттің құрылысына (кеңістіктік қиындықтар) тәуелді. Біріншілік спирттер екіншілік спирттерге қарағанда оңай этерификацияланады, ал үшіншілік спирттер аталған реакцияға қиынырақ түседі.

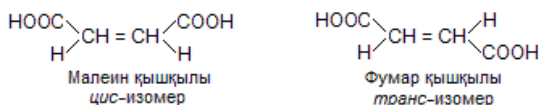
7.3. Дикарбон қышқылдарының қыздыруға қатысы

Дикарбон қышқылдары бір негізді карбон қышқылдарына тән барлық қасиеттерді көрсетумен қатар, оларға ерекше қасиеттер де тән.

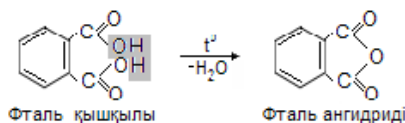
Дикарбон қышқылдарын қыздырғанда әртүрлі өнімдер алынады:



Қанықпаған дикарбон қышқылдарына малеин және фумар қышқылдары жатады:



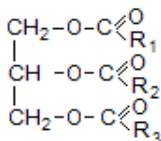
Ароматты карбон қышқылдарына фталъ қышқылы жатады. Оны қыздырғанда фталъ ангидриді түзіледі. Ол емдік препараттар синтезінде кеңінен қолданылады. Мысалы, пурген – фенолфталеин индикаторы.



7.4. Бейтарап липидтер мен фосфолипидтер

Глицерин мен жоғары карбон қышқылдары түзетін күрделі эфирлер – триацилглицериндер – майлар немесе бейтарап липидтер болып келеді [6, 7, 8].

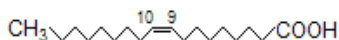
Липидтердің биологиялық маңызы өте зор: олар – жануарлар ағзасы үшін энергия қоры, биологиялық белсенді заттар (дәрумендер) үшін еріткіш, жасуша мембраналарының негізгі құрылым бөлігі. Майлардың жалпы формуласы:



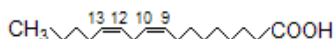
Майдың қоймалжындығы оның құрамына кіретін қышқылдардың қаныққандығына байланысты.

Сұйық майларды түзуге төмендегі қанықпаған карбон қышқылдары қатысады:

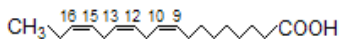
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеин қышқылы, қос байланыс 9-шы C атомында:



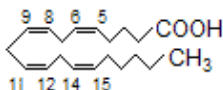
$C_{17}H_{31}COOH$ – линоль қышқылы, қос байланыстар 9 және 12-ші C атомдарында:



$C_{19}H_{35}COOH$ – линолен қышқылы, қос байланыстар 9, 12 және 15-ші C атомдарында:



$C_{19}H_{31}COOH$ – арахидон қышқылы, қос байланыстар 5, 8, 11 және 14-ші C атомдарында:

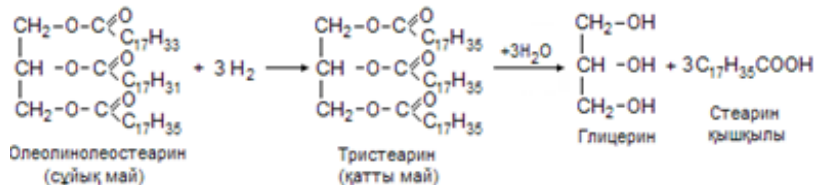


Арахидон қышқылы – гормондардың, яғни простагландиндердің жол бастаушысы.

Қаныққан жоғары карбон қышқылдарына стеарин $C_{17}H_{35}COOH$ және пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$ қышқылдары жатады.

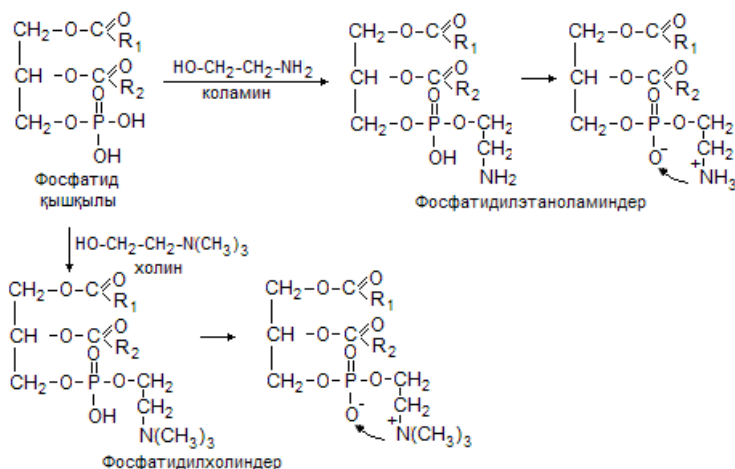
Табиғи майлардың құрамына жұп санды көміртегі атомдарынан тұратын тармақталмаған тура тізбекті қышқылдар кіреді.

Сұйық майлар гидрленгенде олар қатайды, мұны маргарин дайындағанда қолданады. Майдың қанықпағандығын *иод саны* арқылы сипаттайды (100 г майды қанықтыруға қажет иодтың грамм саны).



Ми мен нерв ұлпаларының құрамына кіретін липидтер тобына фосфолипидтер (фосфатидтер) жатады [9].

Фосфолипидтер гидролизденгенде глицерин, жоғары карбон қышқылының екі молекуласы, фосфор қышқылы және амин спирті – коламин немесе холин түзіледі:



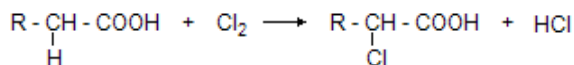
Құрамына кіретін амин спиртінің табиғатына байланысты фосфолипидтер коламинді (коламинкефалиндер) немесе холинді (лецитиндер) болып келеді.

Фосфолипидтер биологиялық маңызды қосылыстар болғандықтан, олар жасуша мембранасының құрамына кіреді және липидтердің алмасуы мен тасымалдануына қатысады.

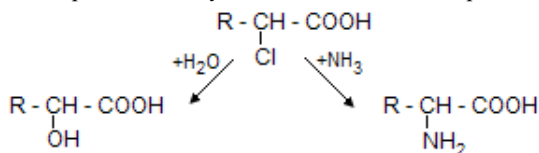
Фосфолипидтердің құрамында қышқылдық, әрі негіздік орталықтар болғандықтан олар ішкі тұздар түзуге бейімді келеді. Холин – биологиялық белсенді кешен, ағзада оның болмауы бауырды май басуына әкеліп соқтырады, ол қан қысымын төмендетеді.

7.5. Гетерофункциялық карбонилді қосылыстар

Карбоксил тобы электронакцептор орынбасар болғандықтан, ол α -көміртегі атомының тығыздығын төмендетеді. Осының салдарынан α -көміртегі атомымен байланысқан H -атомының электрон тығыздығы төмендейді де, оның қозғалғыштығы артады (CH -қышқылдық). Мысалы:



Галогенкарбон қышқылдары биологиялық маңызы өте зор окси-, амин- және кетоқышқылдарын синтездеуге қажет бастапқы заттар болып келеді:



ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

- Сірке қышқылын мысалға алып, молекуланың қай жерінде нуклеофилді орын басу реакциясы жүретіндігін көрсетіндер:**

 - карбонил тобындағы оттегі атомының орнын басады
 - метил тобының орнын басады
 - гидроксил тобының орнын басады
 - гидроксил тобындағы сутегі атомының орнын басады
 - метил тобындағы сутегі атомының орнын басады
- Биурет реакциясына тән күлгін түс биуреттің мына әрекеттесуі кезінде пайда болады:**

 - күкірт қышқылы қатысында мыс(II) иондарымен
 - күкірт қышқылы қатысында мыс(I) иондарымен
 - бейтарап ортада мыс(II) иондарымен
 - сілтілік ерітінділерде мыс(II) иондарымен
 - сілтілік ерітінділерде мыс(I) иондарымен
- Натрий бензоатына сәйкес келетін формула тандап алыңдар:**

A.

B.

C.

D.

E.
- Төменде келтірілген қосылыстардың ішінен минерал қышқылдардың қатысында пропил спиртімен күрделі эфирлер түзетіндерін таңдап алыңдар:**

 - C_2H_5OH
 - $C_2H_5COOCH_3$
 - $C_2H_5CONH_2$
 - $C_2H_5CONH-NH_2$
 - 1 және 2
 - 2 және 3
 - 1 және 4
 - 1 және 3
 - 3 және 4
- Мына қосылыстардың ішінен ацилдеуші реагенттерді көрсетіндер:**

 - Метилхлорид
 - Ацетилхлорид
 - Этилхлорид
 - Сірке ангидриді
 - Ацетилкофермент А
 - 1 және 3
 - 2, 4 және 5
 - 3, 4 және 5
 - 2 және 5
 - барлығы
- Биурет мына затты жайлап қыздырғанда алынады:**

 - мочевинаны $150-160^\circ C$ -қа дейін
 - құмырсқа қышқылының амидін
 - құмырсқа және сірке қышқылдарының амидтерін
 - сірке қышқылының амидін
 - сірке қышқылы қатысында аммиак ерітіндісін
- Малон қышқылын янтар қышқылынан қалай ажыратуға болады:**

- А. екі қышқыл да оңай декарбоксилденеді, оларды бір-бірінен ажырату мүмкін емес
- В. малон қышқылы янтарь қышқылымен салыстырғанда декарбоксилденбейді
- С. малон қышқылы сірке қышқылын түзе декарбоксилденеді, ал янтарь қышқылы бутан қышқылын түзеді
- Д. қыздырғанда янтарь қышқылы суды бөліп шығарады да, бесмүшелі циклді ангидрид түзеді, малон қышқылы сірке қышқылын түзе декарбоксилденеді
- Е. янтарь қышқылы малон қышқылымен салыстырғанда декарбоксилденбейді
- 8. Ацетилкоферменттің қатысында лимон қышқылының синтезделуі реакциялардың мына түріне жатады:**
- А. радикалды орын басу
- В. нуклеофилді орын басу
- С. альдольды конденсациялану (қосып алу)
- Д. электрофилді қосып алу
- Е. электрофилді орын басу
- 9. Құмырсқа қышқылына қатысты келтірілген тұжырымдардың Ішінен дұрыс емесін көрсетіндер:**
- А. құмырсқа қышқылында карбоксил тобынан басқа альдегид тобы да бар
- В. оған альдегидтердің кейбір реакциялары тән
- С. барлық карбон қышқылдарының ішіндегі мольдік массасы ең аз қышқыл
- Д. сірке қышқылына қарағанда қышқылдық қасиеттері басымырақ болып келеді
- Е. нуклеофилді орын басу реакцияларына түседі
- 10. Фосфатидилхолин мына қосылыстардың әрекеттесуі кезінде алынады:**
- А. L-фосфатид қышқылы + холин аминспирті
- В. глицерин + холин
- С. Фосфор қышқылы + глицерин + холин
- Д. L-глицеро-3-фосфат + холин
- Е. триацилглицерин + фосфор қышқылы + холин
- 11. Карбон қышқылдарының туындыларына жататын қосылыстарды тандап алыңдар:**
- 1. R-CO-R' 2. R-O-R' 3. RCONH₂ 4. R-CHO**
- 5. R-COOR'**
- А. 1 және 3
- В. 2 және 4
- С. 3 және 5
- Д. 5
- Е. барлық келтірілген қосылыстар
- 12. Сірке қышқылы мен этил спиртінің әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін өнім:**

- А. бутаналь
В. бутанон
С. диэтил эфири
D. этилацетат
Е. этилформиат
13. **Құмырсқа, сірке, қымыздық, шарап қышқылдары тұздарының сәйкесінше атауларын көрсетіндер:**
А. фумарат, ацетат, оксалат, тартрат
В. формиат, ацетат, оксалат, цитрат
С. формиат, ацетат, тартрат, оксалат
D. малеат, ацетат, оксалат, тартрат
Е. формиат, ацетат, оксалат, тартрат
14. **Адам ағзасындағы зат алмасудың маңызды азоты бар ақтық өнімі мочеина мына қосылысқа жатады:**
А. көмір қышқылының амиді
В. көмір қышқылының диамиді
С. құмырсқа қышқылының амиді
D. құмырсқа қышқылының диамиді
Е. сірке қышқылының диамиді
15. **Малон қышқылын $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ 100°C -тан жоғары температураларда қыздырғанда орын алатын үдерісті атаңдар:**
А. дегидратация
В. декарбоксилдеу
С. тотығу
D. димерлену
Е. возгонка
16. **Сірке қышқылы хлордың артық мөлшерімен әрекеттескенде түзілетін затты атаңдар:**
А. сірке қышқылының ангидридi
В. сірке қышқылының хлорангидридi
С. хлорсірке қышқылы
D. трихлорсірке қышқылы
Е. трихорэтан
17. **Мына формулаға $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ сәйкес келетін қосылыс:**
А. ацетон
В. этилацетат
С. диэтил эфири
D. сірке қышқылының ангидридi
Е. ацетилацетон
18. **Мына формулаға $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ сәйкес келетін қосылысты атаңдар:**
А. ацетон
В. этилацетат
С. диэтил эфири
D. срке қышқылының ангидридi
Е. ацетилацетон

19. Этерификациялау реакциясына жататын үдерісті таңдап алыңдар:

- A. спиртті қышқылмен ацилдеу
- B. күрделі эфирдің гидролизі
- C. күрделі эфирдің сабындануы
- D. карбоксил тобының босап шығуы
- E. ангидрид түзе дегидратациялау

20. Ароматты дикарбон қышқылын көрсетіңдер:

- A. қымыздық қышқылы
- B. малон қышқылы
- C. янтар қышқылы
- D. бензой қышқылы
- E. фталь қышқылы

8. ГЕТЕРОФУНКЦИЯЛЫҚ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

Тақырыпты игеру жоспары:

- 8.1. Тіршілік үдерістеріне қатысатын гетерофункциялық қосылыстар.
- 8.2. Аминспирттерінің жалпы сипаттамасы және биологиялық рөлі.
- 8.3. Окси- және аминқышқылдарының химиялық қасиеттері.
- 8.3.1. Окси- және аминқышқылдарының жекелеген өкілдері.
- 8.4. Оксоқышқылдар мен олардың туындыларының химиялық қасиеттері.
- 8.4.1. Ацетосірке қышқылының туындылары.
- 8.5. Фенолқышқылдарының жалпы қасиеттері мен биологиялық рөлі.

8.1. Тіршілік үдерістеріне қатысатын гетерофункциялық қосылыстар

Өртүрлі функциялық топтары бар органикалық қосылыстар – гетерофункциялық қосылыстардың тіршілік үдерістеріндегі алатын орны ерекше. Олар ферменттер катализдейтін химиялық реакциялардың негізгі метаболиттері болып табылады, сөйтіп зат алмасуға, яғни метаболизмге қатысады. Метаболизм өз кезегінде *катаболизмнен* (ағзаға тағаммен келіп түскен заттардың ыдырауы) және *анаболизмнен* (жай заттардан ағзада күрделі молекулалардың синтезделуі) тұрады. Алғашқы үдеріс энергия бөле жүреді, екіншісі – энергия жұмсауды қажет етеді.

7-кестеде кейбір биологиялық белсендік танытатын гетерофункциялық қосылыстар келтірілген.

7-кесте

Биологиялық белсенді қосылыстардағы (X-R-Y) ең көп
тараған екі функциялық топтың түрлері

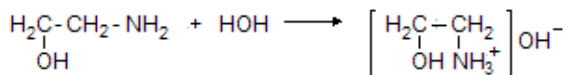
Функциялық топ		Қосылыстың аталуы
X	Y	
$>C=C<$	$-COOH$	Қанықпаған қышқылдар
$-OH$	$-NH_2$	Аминспирттер
$-OH$	$>C=$	Гидроксиальдегидтер және гидроксикетондар
$-OH$	$-COOH$	Гидроксикышқылдар
$-NH_2$	$-COOH$	Аминқышқылдары
$>C=O$	$-COOH$	Оксоқышқылдар

Бұл қосылыстардың химиялық қасиеттері сәйкес монофункциялық туындыларының қасиеттерімен анықталады. Дегенмен бір мезгілде молекулада бірнеше өртүрлі топтардың болуы қосылыстарға спецификалық қасиеттер береді, олар бұл қосылыстардың атқаратын биологиялық қызметтерін қамтамасыз етеді [10].

8.2. Аминспирттерінің жалпы сипаттамасы және биологиялық рөлі

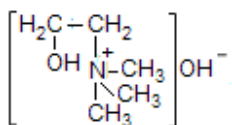
Құрамындағы сутегі атомдары амин және гидроксил топтарына алмасқан көмірсутек туындыларын *аминспирттер* деп атайды. Олардың ең маңызды өкілдері – холин мен коламин – биогенді аминдерге жатады [11].

Коламин – (2-аминэтанол) – қою сұйықтық, сумен жақсы араласады, өзіне тән иісі бар, біршама негіздік қасиет көрсетеді. Қышқылдармен тұздар, сумен гидратты туындылар түзеді:

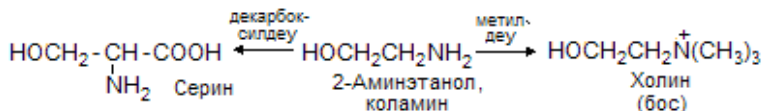


Коламин фосфолипидтер (фосфатидилколамин) синтезіне қатысады.

Холин – (триметиламинэтанол гидроксиді). Гигроскопиялық қатты зат, судағы ерітінділері сілтілік қасиет көрсетеді.

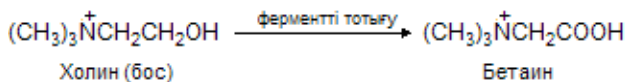


Холин фосфолипидтер – фосфатидилхолиндер (лецитиндер) түзуге қатысады, дәрумен тәрізді биологиялық белсенді зат. Сонымен қатар ол липидтер алмасуын реттеуге, қан қысымын төмендетуге, метилдеу (трансметилдеу) реакцияларына метилдеуші реагент ретінде қатысады. Адам ағзасында холин коламин сатысы арқылы серин аминқышқылынан түзіле алады [12]:

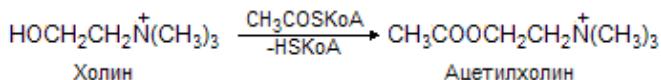


Холиннің молекулаішілік дегидратациялану өнімі – винилтриметиламмоний гидроксиді немесе нейрин $\text{CH}_2=\text{CHN}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ өте жоғары уыттылық танытады және нәруыздардың шіруі кезінде түзіледі.

Холин *in vivo* тотыққан кезде биполюсті ион бетаин түзіледі, ол ағзада кең таралған трансметилдеу реакциялары үшін метил тобынның көзі ретінде пайдаланылады.

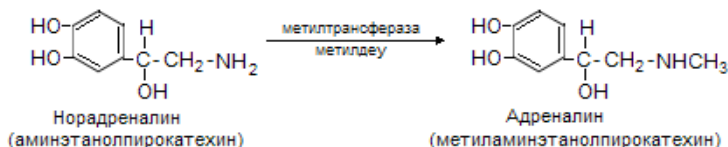


Нерв ұлпаларының қозуы кезінде пайда болатын нерв импульстерін тасымалдайтын нейромедиатор ацетилхолин – холин мен сірке қышқылының күрделі эфирі. Ол ағзада холинді ацетилкофермент А көмегімен ацетилдеу арқылы түзіледі:



Ацетилхолинэстераза ферментін ингибирлегенде ацетилхолин ағзада жинақталады да, нерв импульстерінің үздіксіз берілуі байқалады, бұл бұлшықет ұлпаларының үнемі жиырылуына соқтырады. Инсектицидтердің (буынаяқтыларды жоятын химиялық заттар) және нервпаралитикалық улы заттардың – зарин, табун – әсері осыған негізделген. Олар ацетилхолинэстеразаның белсенді орталғындағы серин қалдығымен әрекеттесіп, оның әсерін жояды.

Биогенді аминдердің (ағзада метаболизм үдерістерінің нәтижесінде түзілетін аминдер) екінші жұбы – норадреналин және адреналин. Оларды ішкі секреция бездері бөліп отырады және олар зат алмасу үдерістеріне кеңінен қатысатын биологиялық белсенді заттар.



Жалпы аттары – катехоламиндер. Адам ағзасындағы олардың синтезі алмастырылмайтын α -аминқышқылы фенилаланиннен басталады. Аралық өнімдер ретінде тирозин, 3,4-дигидроксифенилаланин (ДОФА) және дофамин түзіледі. Дофамин де катехоламиндерге жатады. Катехоламиндер ацетилхолин сияқты нейромедиаторлардың рөлін атқарады.

Адреналин жүрек қызметін реттеуге, көмірсулардың алмасуына қатысады. Өртүрлі физиологиялық стресс кезінде көп мөлшерде қанға бөлінеді («үрей (қорқыныш) гормоны»).

Құрылымы жағынан катехоламиндерге жақын келетін және дәрілік заттар ретінде қолданылатын табиғи және синтетикалық биологиялық белсенді заттар бар. Мысалы, эфедрин алкалоиды, мезатон препараты.



8.3. Окси- және аминқышқылдарының химиялық қасиеттері

Окси- және аминқышқылдарының жалпы формулалары:



Органикалық заттардағы осы екі функциялық топтың биологиялық маңызы өте зор, себебі олар көптеген биологиялық маңызды тіршілік үдерістеріне қатысады.

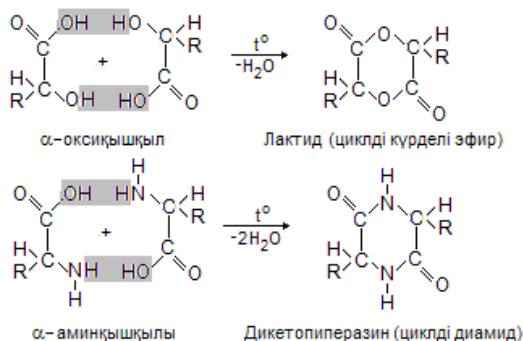
Окси- және аминқышқылдарының қасиеттері олардың құрамындағы функциялық топтарға байланысты. Карбоксил тобы бойынша тұздар, күрделі

эфирлер, ангидридтер, галогенангидридтер, амидтер түзіледі, ал оксикышқылдар декарбоксилденгенде аминдер түзіледі.

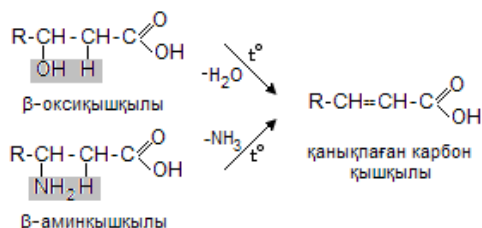
ОН-тобы бойынша алкогольаттар, жай және күрделі эфирлер, галогенкарбон қышқылдары, ал элиминдеу (босап шығу) реакциясы нәтижесінде қанықпаған карбон қышқылдары алынады. Оксикышқылдарды тотықтырып, альдегид-және кетон қышқылдарын алуға болады. NH₂-тобы бойынша ацилдеу, алкилдеу, дезаминдеу реакциялары жүреді.

Окси- және аминқышқылдарының ерекше қасиеттерін олардың құрамындағы функциялық топтардың өзара әсерінен байқауға болады. Қыздырған кезде гетерофункциялардың бір-бірімен әрекеттесуі бір молекула ішінде (молекулаішілік) немесе екі молекула арасында (молекулааралық) жүреді.

Молекулааралық әрекеттесу кезінде алты мүшелі циклдер түзіледі. Олар термодинамикалық тұрақты болып келеді. Ал молекулаішілік әрекеттесу α-туындыларға тән емес және бұл кезде тиімсіз (тұрақсыз) үш мүшелі циклдер түзіледі. Мысалы:

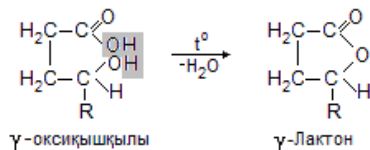


β-Окси- және β-аминқышқылдарын қыздырғанда элиминдеу (босап шығу) реакциясы байқалады:



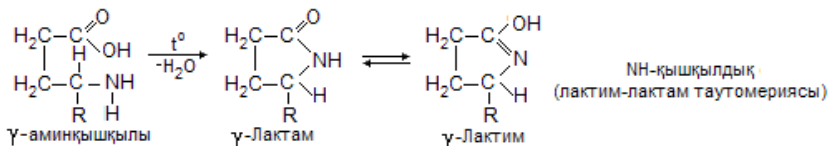
Төрт мүшелі циклдер тұрақсыз болғандықтан аталған қышқылдар циклдену реакциясына түспейді, дегенмен төрт мүшелі циклдерді де биологиялық белсенді заттарда кездестіруге болады. Мысалы, пенициллинде. Ол оңай гидролизденетіндіктен оның сулы ерітіндісін стерилизациялауға болмайды.

γ-Окси- және γ-аминқышқылдары молекулаішілік әрекеттесу кезінде бес мүшелі циклдер түзеді:



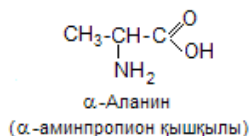
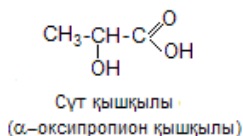
Мұндай сақина көптеген табиғи қосылыстарда (аскорбин қышқылы, жүрек гликозидтері, т.с.с.) кездеседі.

γ -Аминқышқылдарының молекулаішілік әрекеттесуі де осы механизм бойынша жүреді де, γ -лактамдар немесе лактимдер түзіледі.



8.3.1. Окси- және аминқышқылдарының жекелеген өкілдері

Пропион қышқылының $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ туындылары.



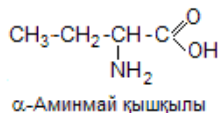
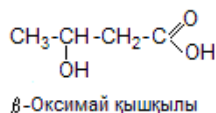
Анаэробты жағдайда глюкозаның гликогенге өтуінің ақтық өнімі болып саналады. Сүт қышқылдық бактериялардың тіршілігі нәтижесінде пайда болады

Нәруызды синтездеуге қатысатын қажетті аминқышқылдарының бірі



β -Аламин ағзада ВЗ дәрумені – пантотен қышқлын түзуге қатысады.

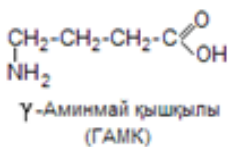
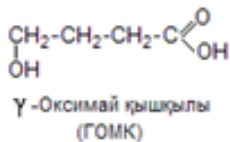
Май қышқылының $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ туындылары.



Липидтердің алмасуындағы аралық өнім ретінде пайдаланылады
Мысалы, қантты диабет кезінде жинақталып, зәрдің құрамына өтеді.

Алкоголизмді анықтайтын тест ретінде қолданылады, маскүнемдердің қанында глутамин қышқылының декарбоксилденуі нәтижесінде α - аминмаи

қышқылының
мөлшері күрт өседі.



Наркоз үшін қолайлы зат (улы емес есірткі), ұйықтататын және ауруды сездірмейтін қасиеті бар. Анестезиологияда ингаляциялық емес есірткілік зат ретінде – операциялар кезінде қолданылады

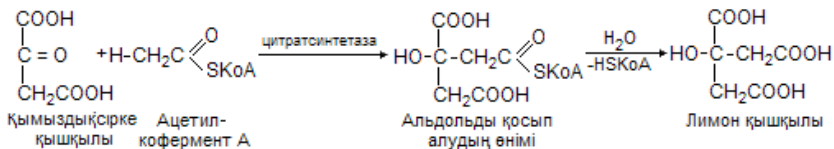
Мидын қабығында тежеу
үдерістерін тудырады
(орталық тежеу). ГАМК
медициналық практикада
гаммалон немесе
аминалон деген атпен нерв
психикалық ауруларды емдеу
үшін қолданылады.

Лимон қышқылы – 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбон қышқылы (цитрат) – окситрикарбон қышқылға жатады.

Лимон қышқылы лимонда, қарақатта, шиеде, жүзімде көптеп кездеседі.

Адам және жануарлар ағзаларында қанда, ұлпаларда жинақталып, көмірсулар, майлар, нәруыздар алмасуына қатысады.

Лимон қышқылының Кребс цикліндегі биосинтезі қымыздықсірке қышқылы мен ацетилкофермент А қатысуымен альдолды конденсациялану реакциясы түрінде жүреді.



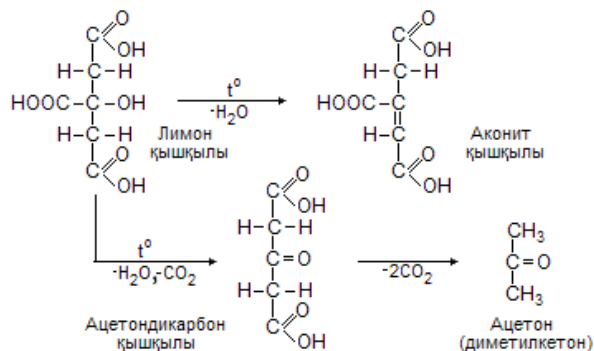
Лимон қышқылын β -гидроксикарбон қышқылдары сияқты одан әрі дегидратациялағанда ол *цис*-аконит қышқылына өтеді.

Күкірт қышқылы қатысында лимон қышқылын қыздырып ыдыратқанда ыдырау α -гидроксикарбон қышқылдары сияқты жүреді. Бұл кезде түзілетін құмырсқа қышқылы мен ацетондикарбон қышқылдары одан әрі орын алатын өзгерістердің нәтижесінде атық өнімдер – көміртегі окиді, көміртегі диоксиді және суға өтеді.

8.4. Оксоқышқылдар мен олардың туындыларының химиялық қасиеттері

Осоқышқылдар – құрамында оксо- және карбоксил топтары бар гетерофункциялық қосылыстар. Олардың ең қарапайым өкілі – пирожүзім (2-оксопропан) қышқылы. Биологиялық маңызды қосылыс. Нәруыздар, майлар, көмірсулар алмасуындағы негізгі өнім болып табылады.

Ацетосірке (β -кетомай, немесе 3-оксобутан) қышқылы. Ағзада жоғары карбон қышқылдары тотыққанда түзіледі. Қантты диабет кезінде оның мөлшері күрт артады. Ол ағзада β -оксимай қышқылынан түзіледі:

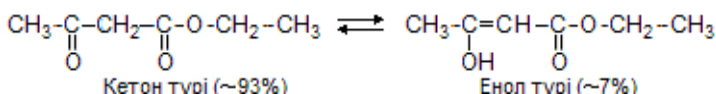


Осы үш қосылыс генетикалық байланыста болады да, ацетонды (кетонды) денелер деген атпен біріктіріледі. Оларды қанның және зәрдің құрамынан анықтаудың диагностикалық және болжамдық маңызы зор.

8.4.1. Ацетосірке қышқылының туындылары

Теориялық және практикалық биоорганикалық химияда шамамен 100 жылдай бұрын ашылған (Лаар, 1085ж.) ацетосірке қышқылының этил эфирі маңызды рөл атқарады. Көп уақытқа дейін оның құрылысын анықтау қиынға түсті, себебі эфир құбылмалы реакциялық қабілет көрсетеді: реакция кетон тобы, спирт тобы және қос байланыс арқылы жүреді.

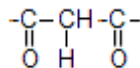
Ацетосірке эфирі екі түрлі молекулалардың қоспасы болып келеді де, олар бір-біріне оңай өтеді. Осы қосылыс негізінде алғаш рет таутомерия құбылысы зерттелген болатын:



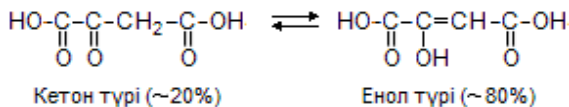
Кетон түрі енол түрімен тепе-теңдікте болып келеді, мұны *кето-енолдық таутомерия* деп атайды.

Таутомерия – бір-біріне оңай өтетін және тепе-теңдікте болатын изомерлік түрлердің бірге өмір сүруі.

Мұндай кето-енолдық таутомерия молекулада β -жағдайда орналасқан екі немесе одан да көп карбонил топтары болғанда байқалады:



Таутомерия қымыздықсірке қышқылы (оксалоацетат) үшін де тән:

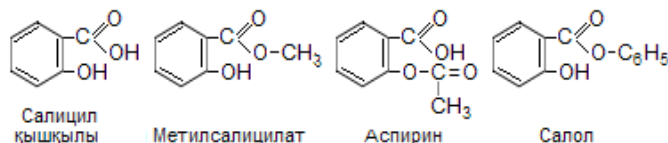


Енол түрінің тұрақтылығы қосарлану тізбегінің ұзаруына байланысты жоғарырақ болып келеді.

8.5. Фенолқышқылдарының жалпы қасиеттері мен биологиялық рөлі

Фенолқышқылдар – бензол сақинасындағы сутек атомы гидроксил тобына алмасқан ароматты қышқылдардың туындылары.

Практикалық медицинада маңызы бар олардың ең қарапайым өкілі – *салицил* немесе *орто*-оксисбензой қышқылы. Оған карбон қышқылдары мен фенолдардың қасиеттері тән [13].



Салицил қышқылы 100 жылдан астам медицинада антисептик, ыстықты төмендететін, ревматизмге қарсы зат ретінде қолданылып келеді. Бірақта оны қабылдаған кезде ас қорытатын органдардың кілегейлі қабаты тітіркеніп, адамның құсқысы келіп, жүрегі айнады. Сондықтан оны эфирлер және тұздар күйінде колданады.

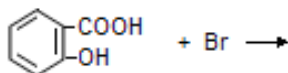
Метилсалицилат. Ол салицил қышқылының метил эфирі болып келеді. Көбінесе адам денесінің бетіне жағатын май ретінде қолданылады.

Аспирин (ацетилсалицил қышқылы). Дененің ыстығын төмендететін және ауруды сездіртпейтін қасиеттері бар емдік препарат.

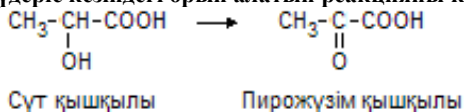
Салол (фенилсалицилат). Антисептик, ішек сырқаттарын емдеуге қолданылады. Адам ағзасында эфир гидролизденіп, емдік әсері бар салицил қышқылына өтеді.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

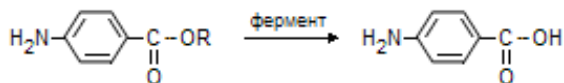
- Сөйлемді аяқтаңдар: «Гетерофункциялық қосылыстардың жалпы сипаттарына байланысты, гидроксикышқылдар.....»:**
 - қышқылдық қасиеттерді танытпайды
 - тек спецификалық әрекеттесулерге ғана түседі
 - қышқылдардың, спирттердің қасиеттерін көрсетеді және спецификалық реакцияларға түседі
 - спирттер мен қышқылдар сияқты қасиеттер танытады, бірақ оларға спецификалық реакциялар тән емес
 - спирттердің қасиеттерін көрсетпейді
- Төмендегі реакцияда бром карбоксил тобына қатысты мына орынға барады:**



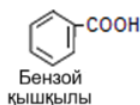
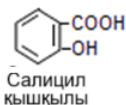
- A. *мета*-жағдайға
 B. *пара*-
 C. *орто*-
 D. *орто*- және *пара*-
 E. *мета*- және *пара*-
3. Энантиомерлердің қандай қасиеттері бірдей болып келеді:
 A. физикалық
 B. химиялық
 C. физикалық-химиялық
 D. термодинамикалық
 E. молекулалық-кинетикалық
4. Гидроксикышқылдардың құрамындағы функциялық топтарды тандап алындар:
 A. $-\text{OH}$, NH_2
 B. $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$
 C. $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$
 D. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$
 E. $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$
5. Төмендегі үдеріс кезіндегі орын алатын реакцияны көрсетіндер;



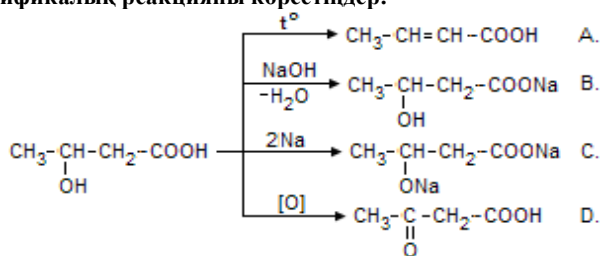
- A. карбоксилдеу
 B. тотығу
 C. тотықсыздану
 D. метилдеу
 E. декарбоксилдеу
6. Төмендегі реакция кезінде түзілетін өнімді тандап алындар:



- A. H_2O
 B. H^+
 C. ROH
 D. RH
 E. OH^-
7. Салицил және бензой қышқылдарын бромдау реакциясын салыстырындар:



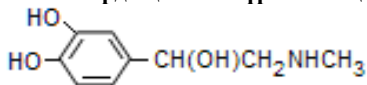
- А. салицил қышқылымен реакция қиынырақ жүреді
 В. –ОН орынбасары салицил қышқылының сақинасына электрофилдің кіруін қиындатады
 С. реакция екі жағдайда да бірдей жүреді
 D. салицил қышқылындағы электрондонор –ОН орынбасары *пара*- және *орто*-жағдайдағы сутегінің орнын басуды жеңілдетеді
 Е. бромдау реакциясы жүрмейді
8. 2-оксибутан қышқылы үшін келтірілген реакциялардың ішіндегі спецификалық реакцияны көрсетіндер:



- Е. спецификалық реакция келтірілмеген
9. Гетерофункционалық қосылыстарға жататын сүт қышқылы қосылыстардың мына класына жатады:
- А. аминқышқылдарына
 В. оксоқышқылдарға
 С. гидроксикышқылдарға
 D. гидроксикарбонилді қосылыстарға
 Е. күрделі эфирлерге
10. Норадреналинді *in vivo* адреналинге өткізетін реагент:
- А. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
 В. CH_3OH
 С. N-метилтрансфераза
 D. S-аденозилметионин
 Е. декарбоксилаза
11. Мына альдоль $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CHO}$ тотыққанда түзілетін қосылысты көрсетіндер:
- А. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 В. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$
 С. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 D. $2\text{CH}_3-\text{CHO}$
 Е. $2\text{CH}_3-\text{COOH}$
12. Гликоль қышқылынан $\text{HOCH}_2-\text{COOH}$ ацетоксірке қышқылын $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{COOH}$ алу үшін қажетті реагентті тандап алындар:
- А. $[\text{O}]$

- B. $\text{CH}_3\text{-COCl}$
- C. $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
- D. CH_3NH_2
- E. $\text{CH}_3\text{OH, H}^+$

13. Адреналинді қосылыстардың мына түріне жатқызуға болады:



- A. гидроксиальдегид
 - B. аминспирт
 - C. гидроксикышқыл
 - D. аминқышқылы
 - E. оксоқышқыл
14. Қарапайым оксоқышқыл болып табылатын қосылысты атаңдар:
- A. глиоксил қышқылы
 - B. пирожүзім қышқылы
 - C. ацетосірке қышқылы
 - D. қымыздықсірке қышқылы
 - E. α -кетоглутар қышқылы
15. Қымыздықсірке қышқылында $\text{HOOC-CO-CH}_2\text{-COOH}$ оксо-топтың карбоксил тобына қатысты орналасқан жағдайын көрсетіңдер:
- A. α - жағдайда
 - B. β -жағдайда
 - C. γ - жағдайда
 - D. бір мезгілде α - және β -жағдайларда
 - E. бір мезгілде α - және γ -жағдайларда
16. Гетерофункционалық қосылыстарға жататын қосылыстарды тандап алыңдар:
- 1.Этиленгликоль $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
 - 2.Гликоль қышқылы $\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$
 - 3.Глиоксил қышқылы HOOC-CHO
 - 4.Қымыздық қышқылы HOOC-COOH
- A. 1 және 2
 - B. 2 және 3
 - C. 1 және 3
 - D. 2 және 4
 - E. барлық келтірілген қосылыстар
17. Гетерофункционалық қосылыстарға жатады:
- A. салицил қышқылы
 - B. бензил спирті
 - C. глицерин
 - D. ацетон
 - E. төртхлорлы көміртегі
18. *пара*-Аминфенол мына қосылыстарға жатады:
- A. монофункционалық
 - B. полифункционалық

- С. полигетерофункционалық
D. гетерофункционалық
E. гетероциклді
19. Фенетидин $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ химиялық реакцияларда мына заттардың қасиеттерін көрсетеді:
A. аминдер және спирттердің
B. аминдер және альдегидтердің
C. аминдер және жай эфирлердің
D. күрделі эфирлер және аминдердің
E. кетондар және аминдердің
20. Анестезин $\text{Cl}-\text{NH}_3^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ мына қосылыстың туындысы болып табылады:
A. *пара*-нитротолуолдың
B. *пара*-нитробензой қышқылының
C. *пара*-аминбензой қышқылының
D. *пара*-аминфенолдың
E. *пара*-нитрофенолдың

9. ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚОСЫЛЫСТАР ЖӘНЕ БЕНЗОЛ ҚАТАРЫНЫҢ ФИЗИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ГЕТЕРОФУНКЦИЯЛЫҚ ТУЫНДЫЛАРЫ

Тақырыпты игеру жоспары:

- 9.1. Бесмүшелі бір гетероатомды гетероциклдер және олардың туындылары.
- 9.2. Бесмүшелі екі гетероатомды гетероциклдер (пиразол, имидазол) және олардың туындылары.
- 9.2.1. Имидазол және оның туындылары.
- 9.3. Алтымүшелі бір азот атомы бар гетероциклдер және олардың туындылары.
- 9.4. Алтымүшелі екі азот атомы бар гетероциклдер және олардың туындылары.
- 9.5. Пурин және оның оксо-туындылары.
- 9.6. Анилин туындылары (анилидтер мен сульфаниламидтер).

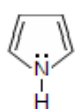
9.1. Бесмүшелі бір гетероатомды гетероциклдер және олардың туындылары

Гетероциклдердің жіктелуі:

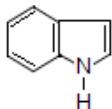
- а) гетероатомдар табиғатына;
- ә) гетероатомдар санына және
- б) циклдің мөлшеріне (шамасына) байланысты.

Бесмүшелі бір азот атомы бар гетероциклдерге *пиррол* жатады.

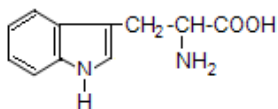
Пиррол – әлсіз негіз, пиррол сақинасы гемоглобин және хлорофилл құрамына кіреді. Бензол сақинасы пиррол сақинасымен конденсацияланып, *бензпиррол* (индол) түзеді. Бензпиррол аз мөлшерде өзіне тән хош иісі бар сұйық зат. Ол көптеген биологиялық белсенді қосылыстардың құрамына кіреді [2, 41 б].



Пиррол



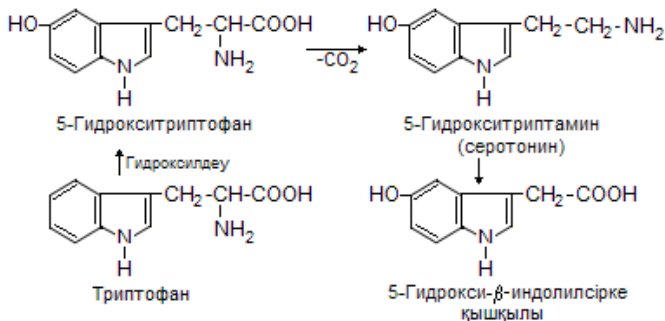
Индол
(бензпиррол)



Триптофан

Индолдың туындысы – *триптофан* аса қажетті амин қышқылдарына жатады. Триптофанның ағзада алмасу жолдары әртүрлі және өте күрделі. Триптофанды гидроксилдегенде 5-окситриптофан түзіледі, оны одан әрі декарбоксилдеу арқылы биогенді амин – *серотонин* алынады. Серотонин артериалдық қысымды реттейді. Оның ағзада алмасуы бұзылғанда шизофренияның симптомдары байқалады. Сондықтан серотонин жетіспегенде адам депрессияға ұшырайды, ал

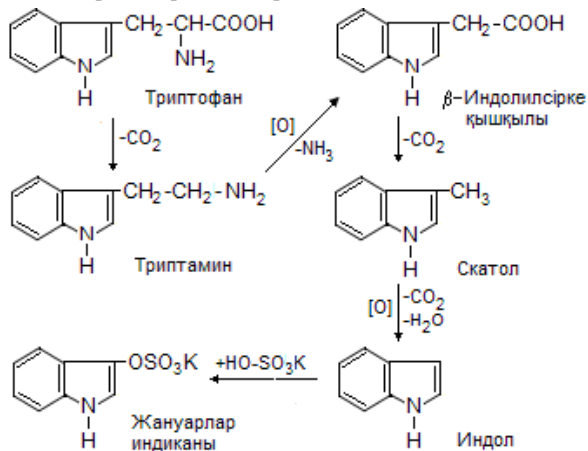
оның мөлшері көбейіп кетсе, керісінше, ұшқалақтық пайда болады. Сөйтіп, серотонин орталық нерв жүйесінде нерв үдерістерінің медиаторы болып табылады. Қалыпты жағдайда ол (5-гидрокси- β -индолил)-сірке қышқылына дейін тотығып, зәрмен сыртқа шығарылады:



Егер триптофанды декарбоксилдесек *триптамин* алынады. Оны тотықтыра дезаминдегенде өсімдіктердің өсуін реттейтін препарат – *β -индолилсірке қышқылын* алуға болады. Жануарлар ағзаларында түзілетін бұл қышқыл зәр арқылы шығарылады. Оның мөлшері қатерлі ісіктер пайда болғанда күрт көбейіп кетеді.

Жоғарыда аталған үдерістерді төмендегі схемалар арқылы көрсетуге болады.

Индолилсірке қышқылын декарбоксилдегенде *скатол* түзіледі, ал оны баяу тотықтыра отырып декарбоксилдегенде индол алынады.



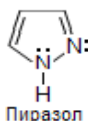
Скатол мен индол тотыққанда скатоксил және индолил түзіледі, олар бауырда зарарсызданып, ағзадан зәр арқылы шығарылады.

Зәр құрамындағы индиканның мөлшері бойынша ішектегі нәруыздардың шіру үдерістерінің жылдамдығы туралы және бауырдың жағдайы туралы мәліметтер алуға болады.

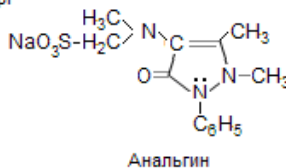
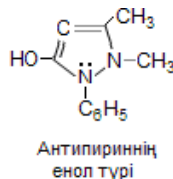
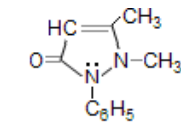
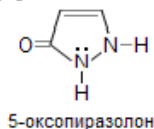
9.2. Бесмүшелі екі гетероатомды гетероциклдер (пиразол, имидазол) және олардың туындылары

Бесмүшелі екі гетероатомды гетероциклдерге пиразол, имидазол және олардың туындылары жатады. Бұл қосылыстардың құрамында азоттың екі атомы кездеседі.

Пиразол – пирролға қарағанда күштірек негіз, көптеген анальгетиктердің негізін құрайды. Мысалы, 5-оксопиразолон, ол амидопирин, антипирин және анальгин сияқты дәрілердің негізі болып табылады.



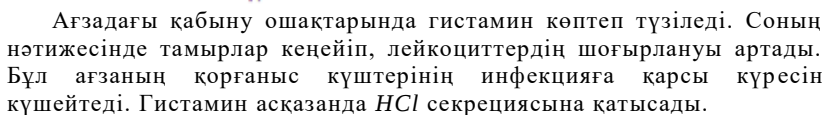
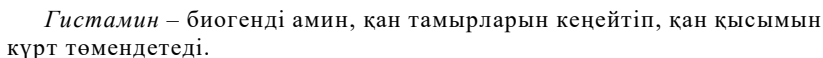
Антипирин, амидопирин, анальгин препараттары медицинада дененің ыстығын басатын, жансыздандыратын, тыныштандыратын дәрілер ретінде қолданылады.



9.2.1. Имидазол және оның туындылары

Имидазол пиразолға қарағанда күштірек негіз. *HCl*-мен әрекеттескенде имидазолдың ароматтылығы сақталады, себебі сутегі қос электрон жұбы арқылы пиридин азотына қосылады.

Пиразол молекуласындағы азот атомдарының біреуі пирролдағы азот атомына ұқсас, ол имидазолдың әлсіз қышқылдық қасиеттеріне жауапты, ал екінші азот атомы «пиридинді» азот атомына ұқсас болғандықтан, ол имидазолдың әлсіз негіздік қасиеттерін береді.

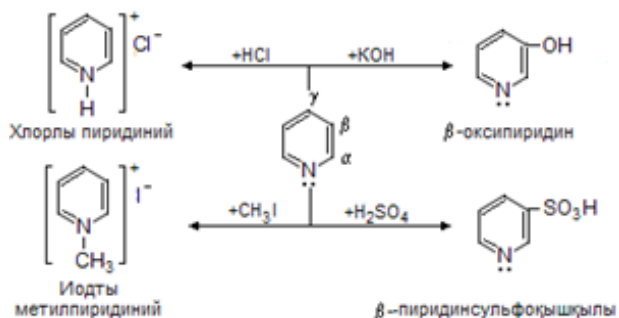
c1cc[nH]c1
Тиазол

9.3. Алтымүшелі бір азот атомы бар гетероциклдер және олардың туындылары

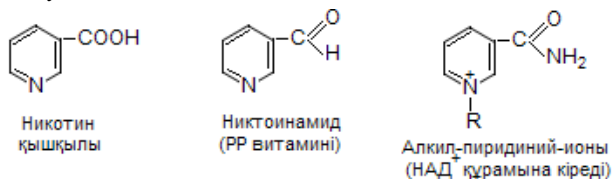
Пиридин – ароматты қосылыс. Егер пирролда азот атомы өзінің p -электрондар жұбын ароматты секстет түзуге жұмсап, сакинаның электрондық тығыздығын арттырса, пиридиндегі sp^2 -гибридтелген азот атомы, керісінше, электронакцепторлық сипат танытады. Сондықтан бензолдағы $=CH_2$ тобын изoeлектронды азот атомына алмастырғанда пиридиннің жүйесі бензолмен салыстырғанда электрондефицит жүйе болып шығады. Соның нәтижесінде пиридин электрофилді орын басу реакцияларына қиын түседі, қиын тотығады, бірақ оңай гидрленеді. 2,4,6 жағдайлардағы көміртегі атомдары S_N реакцияларына, ал 3,5 жағдайлардағы көміртегі атомдары S_E реакцияларына түсе алады.

Азот атомындағы пайдаланылмаған қос электрон жұбы арқылы пиридин негіздік қасиет көрсетеді.

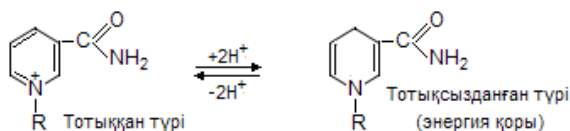
Пиридиннің химиялық қасиеттері көп жағдайда бензолға ұқсас келеді. Оған ароматтылық қасиеттер тән және орынбасарлар пиридин ядросының β -орнына бағытталады.



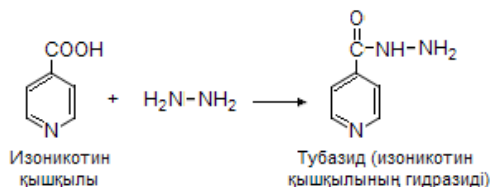
Пиридиннің туындыларына *никотин қышқылы* және оның изомері *изоникотин қышқылы* жатады. Никотин қышқылы мен оның амиді, никотинамид, *PP* дәруменінің екі түрі ретінде медицинада пеллагра ауруын емдеуде қолданылады.



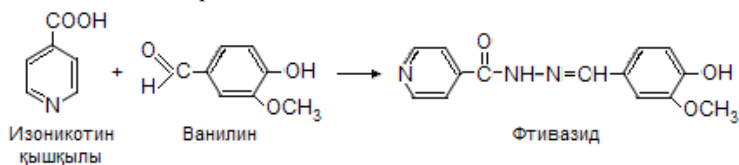
Никотинамидадениндинуклеотидтің құрамына кіретін пиридиний ионы (НАД^+) тотығу-тотықсыздану реакцияларында гидрид-ионын қайтымды қосып ала алады.



Изоникотин қышқылы туберкулезге қарсы қолданылатын препараттар – *тубазид* пен *фтивазидті* (изониазид) синтездеуге қажетті бастапқы қосылыс болып саналады.



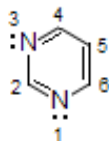
Тубазид біршама улы болғандықтан оның улы әсерін төмендету үшін ароматты альдегид ванилинмен өңдеп, оны сәйкес гидразон – фтивазидке айналдырады:



9.4. Алтымүшелі екі азот атомы бар гетероциклдер және олардың туындылары

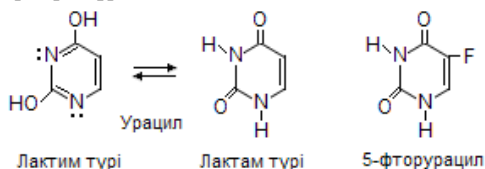
Пиримидин пиридинге қарағанда әлсіздеу негіз, тірі ағзалар үшін окси- және аминтуындыларының маңызы зор.

Пиримидин молекуласының C-2, C-6 атомдары маңында S_N реакциялары, ал C-5 атомы маңында S_E реакциялары жүреді.



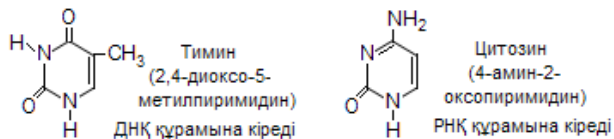
Алтымүшелі сақинаға екінші азот атомын ендіру гетероциклді ядроның электрофилді орын басу реакцияларындағы белсендігін одан әрі төмендетеді (пиридинмен салыстырғанда).

Урацил (2,4-дигидроксипиримидин) РНҚ құрамына кіреді. Лактим-лактам таутомерлері түрінде кездеседі.



5-фторурацил – қатерлі ісіктермен күресуге қолданылады

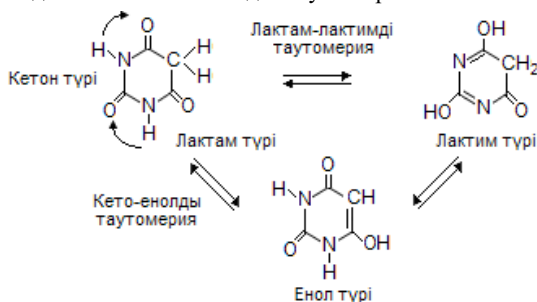
Нуклеин қышқылдарының құрамына кіретін пиримидиннің туындыларына *тимин* мен *цитозин* де жатады. Олар *азотты негіздер* деп аталады.



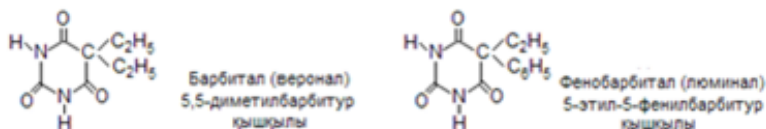
Көп жағдайда тепе-теңдікте лактамды форма, яғни оксоформа, басымырақ болып келеді.

Пиримидиннің туындысы ретінде *барбитур қышқылы* мен оның қосылыстарын да жатқызуға болады. Сақинада гидроксил топтарының болуы пиримидиннің туындыларына қышқылдық қасиеттер береді. Мұның себебі – қосылыстардың лактим түрінде $-COOH$ тобына ұқсас келетін $-N=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{OH}$ тобы болғандықтан.

Барбитур қышқылын малон қышқылының циклді уреиді деп қарастыруға болады. Бұл қышқыл үшін таутомерияның екі түрі тән: лактим-лактамды және кето-енолды таутомерия.



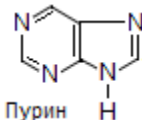
Барбитур қышқылы молекуласындағы бесінші көміртегі атомы *CH*-қышқылдық көрсетеді де, оның сутегі атомдарын әртүрлі радикалдарға алмастыруға болады.



Барбитур қышқылының бұл туындыларының ұйықтатқыштық қасиеттерін медицинада кеңінен қолданады.

9.5. Пурин және оның оксо- туындылары

Пурин – пиримидин мен имидазол сақиналарының конденсациялану өнімі. Ароматты жүйе, негіздік қасиеттері пиримидинге қарағанда басым болғанымен қышқылдық қасиеттер де көрсетеді.

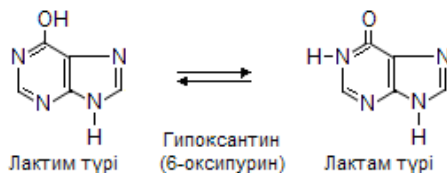


Тірі ағзалар үшін биологиялық маңызы бар пуриннің оксотуындыларына *гипоксантин*, *ксантин* және *зәр қышқылы* жатады.

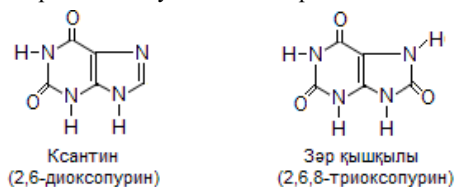
Бұл қосылыстар организмде нуклеин қышқылдарының метаболизмі кезінде түзіліп отырады.

Ксантин мен гипоксантин химиялық қасиеттері жағынан зәр

қышқылына ұқсас келеді, олар екідайлы қосылыстар болғандықтан қышқылдар және сілтілермен тұздар түзеді.



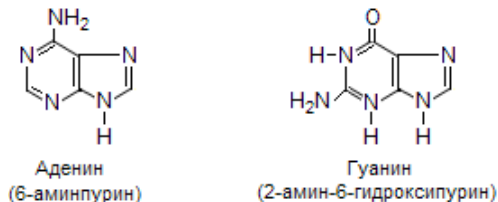
Төменде ксантин мен зәр қышқылының кристалдық күйде кездесетін лактам формалары көрсетілген. Гидроксипуриндерге лактим-лактамы таутомериямен қатар имидазол сақинасындағы 7 және 9 азот атомдарындағы сутегінің миграциясы байқалады.



Зәр қышқылы – балықтар мен рептилийлердің нәруыз алмасуының өнімі. Оның *ураттар* деп аталатын тұздары подагра ауруы кезінде ағзада жинақталады. Мысалы, аммоний ураттары – зәр құмдары, зәр тастары. Зәр қышқылының орта тұздары (*Li, K, Na*) суда ерімтал, ал қышқыл тұздары суда ерімейді.

Ксантиннің метилденген туындылары – *кофеин* (1,3,7-триметилксантин) кофеде, шайда көптеп кездеседі, жүрек қызметін қоздырады, *теофиллин* (1,3-диметилксантин) – шайдың құрам бөлігі, жүрек қызметін арттырып, қан тамырларын кеңейтеді; *6-меркаптопурин* – қатерлі ісікке қарсы қолданылатын препарат.

Аминпуриндерінің ішіндегі маңыздылары ДНҚ мен РНҚ құрамына кіретін азотты негіздер – *аденин* және *гуанин*. Олар өсімдік және жануарлар ұлпаларында кездеседі. Аденин сонымен қатар кейбір коферменттердің құрамына кіреді.



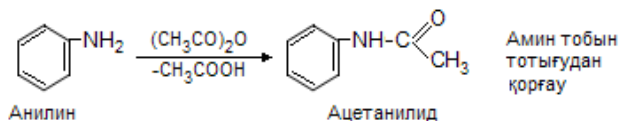
9.6. Анилин туындылары (анилидтер мен сульфаниламидтер)

Анилин басқа ароматты аминдер сияқты қан және нерв жүйесінің қызметін бұзатын улы зат болып келеді. Ол бояғыш заттар, дәрі-дәрмек өндірісінде кеңінен қолданыланады. Атап айтқанда, анилин және оның

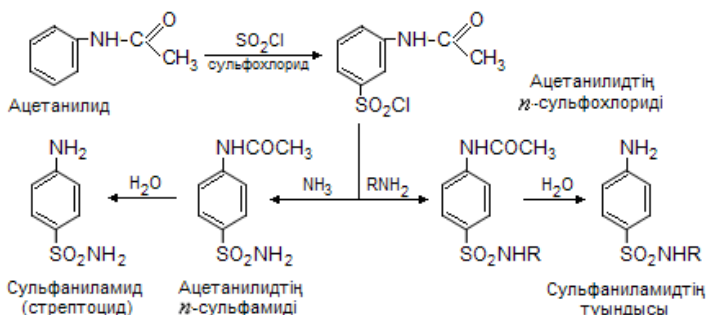
туындыларынан бактерияларға қарсы тұратын сульфаниламид препараттарын синтездейді.

Анилинді сульфирлеу реакциясымен *p*-аминбензолсульфоқышқылы немесе сульфанилқышқылы алынады. Осы қышқылдың амиді (сульфаниламид) *стрептоцид* деген атпен белгілі де, оның негізінде көптеген сульфаниламид препараттары пайда болады.

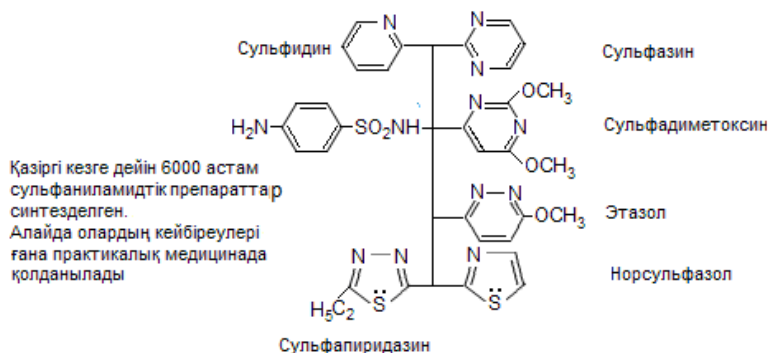
Алдын-ала қорғалған анилинді (ацетанилид) сульфирлегенде стрептоцид алынады немесе сульфаниламидтің туындысы түзіледі:



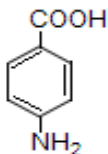
Барлық сульфаниламидтердің құрамында міндетті түрде сульфамид (сульфонамид) тобы $-SO_2NH_2$ болуы қажет. Ол топты басқа топқа алмастырғанда препараттың антибактериялық белсендігі күрт төмендеп, кейде жойылып та кетеді.



Барлық сульфаниламид препараттарының жалпы формуласы:



n-Аминбензой қышқылы (ПАБК) – көптеген емдік препараттарды жасанды түрде синтездеуге қажетті бастапқы шикізат болып саналады. Мысалы, ол *анестезин*, *новокаин* өндірісінде қолданылады.



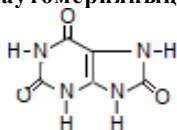
Бактериялық жасушалар ПАБК-ты бактерия ферменттерінің құрам бөлігі болып табылатын фолий қышқылын синтездеу үшін пайдаланады. Сондықтан сульфаниламидтер *n*-аминбензой қышқылына антиметаболиттер болып келеді де, оны ферментпен түзген кешенінен ығыстырып, ферменттің әсерін тежейді. Бұл, сайып келгенде, бактериялардың өсіп-өнуін тоқтатады.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Ең күшті негізді таңдап алыңдар:

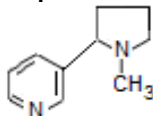
- A. 2-аминэтанол
- B. этанамин
- C. метиламин
- D. диметиламин
- E. пиридин

2. Зәр қышқылы үшін таутомерияның мына түрлері тән:



- A. лактам-лактимді
- B. кето-енолды
- C. прототропты
- D. лактам-лактимді және кето-енолды
- E. лактам-лактимді және прототропты

3. Никотиннің құрамына кіретін гетероциклдерді көрсетіңдер:



- A. пиридин және пиррол
- B. пиридин және пирролин
- C. пиридин және пирролидин
- D. пиридин және пирролидин
- E. пиридин және пирролин

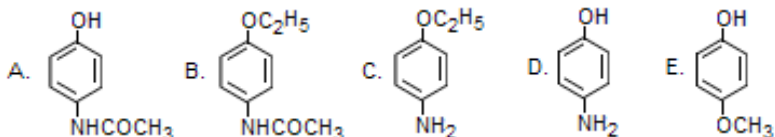
4. Индолдың туындысына жататын қосылысты атаңдар:

- A. зәр қышқылы
- B. барбитур қышқылы
- C. триптофан
- D. фолий қышқылы
- E. пенициллан қышқылы

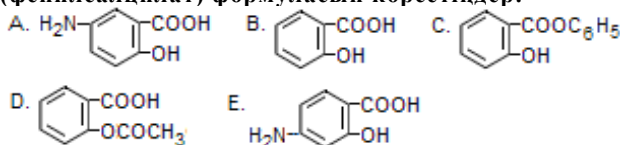
5. Тиофенге тән реакцияның түрі:

- A. A_E
- B. A_N
- D. S_N
- E. реакциялардың барлық түрі

6. Төмендегі қосылыстардың ішінен парацетамолдың формуласын көрсетіндер:



7. Ішек аурулары кезінде қолданылатын салолдың (фенилсалцилат) формуласын көрсетіндер:



8. Пиридазин молекуласының құрамына кіретін көміртегінің будандасқан атомдарының түрлерін таңдап алыңдар:

- A. 2 sp^3 , 2 sp^2 пиридинді
- B. 2 sp^3 , 2 sp^2 пирролды
- C. sp^3 , sp , 2 sp^2 пиридинді
- D. sp^3 , sp , 2 sp^2 пирролды
- E. барлығы sp^2 будандасқан

9. Құрылымдық негізінде птеридин фрагменті бар В тобының екі дәруменін таңдап алыңдар:

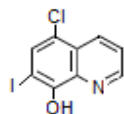
- A. пиридоксаль және цианкобаламин
- B. рибофлавин және фолий қышқылы
- C. тиамин және цианкобаламин
- D. пиридоксаль және рибофлавин
- E. тиамин және пиридоксаль

10. Мына бесмүшелі гетероциклдердің ішінен өзінің физикалық және химиялық қасиеттері бойынша бензолға ең жақынырағын көрсетіндер:

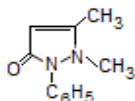
- A. пиррол
- B. фуран

- С. тиофен
 D. пиразол
 E. имидазол
11. **РР дәруменінің бір формасы болып саналатын гетероциклді қосылыс:**
 A. икотин
 B. никотинамид
 C. изоникотин қышқылы
 D. кордиамин
 E. пиридин
12. **Фуран мына гетероциклді қосылыстарға жатады:**
 A. азоты бар бесмүшелі
 B. оттегі атомы бар бесмүшелі
 C. күкірт атомы бар бесмүшелі
 D. екі азот атомы бар бесмүшелі
 E. азот және күкірт атомдары бар бесмүшелі
13. **Тиазол мына гетероциклді қосылыстарға жатады:**
 A. азоты бар бесмүшелі
 B. оттегі атомы бар бесмүшелі
 C. күкірт атомы бар бесмүшелі
 D. екі азот атомы бар бесмүшелі
 E. азот және күкірт атомдары бар бесмүшелі
14. **Порфириннің темірмен түзетін кешені мына молекуланың негізі болып табылады:**
 1. Гемоглобин 2. Цитохром 3. Кatalаза
 4. Пероксидаза 5. Хлорофилл 6. Дәрумен В12
 A. 1
 B. 1 және 2
 C. 3 және 4
 D. 5-ден басқаның барлығы
 E. 1, 2, 3, 4
15. **Порфириннің магниймен түзетін кешені мына молекуланың негізі болып табылады:**
 A. гемоглобин
 B. цитохром
 C. кatalаза
 D. хлорофилл
 E. дәрумен В12
16. **Зәр қышқылы ағзадағы қосылыстар метаболизмінің өнімі болып табылады. Сөйлемдегі жіберілген сөзді орнына қойыңдар.**
 A. пирролды
 B. пиридинді
 C. пиримидинді
 D. пуринді
 E. фуранды

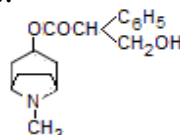
17. Пуриннің туындыларына жататын нуклеинді негіздерді таңдап алыңдар:
 1. Аденин 2. Гуанин 3. Тимин 4. Цитозин
 5. Урацил
 A. 1, 2, 3
 B. 4, 5
 C. 1, 2
 D. 3, 4, 5
 E. 1, 2, 5
18. Келтірілген қосылыстардың ішіндегі ароматты гетероциклі бар қосылыстарды көрсетіндер:



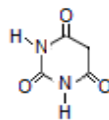
Энтеросептол



Антипирин

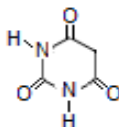


Атропин



Барбитур қышқылы

- A. энтеросептол
 B. энтеросептол және барбитур қышқылы
 C. энтеросептол және антипирин
 D. атропиннен басқасының барлығы
 E. барлық қосылыстар
19. Барбитур қышқылына таутомерияның қай түрлері: лактам-лактимді (1), кето-енолды (2), прототропты (3), цикло-оксо (4) мүмкін?



- A. 1-түрі
 B. 2-түрі
 C. 3-түрі
 D. 1- және 2-түрлері
 E. 2- және 4-түрлері
20. Химиялық реакцияларда имидазол мына қосылысқа тән қасиеттерді көрсетеді:



- A. әлсіз қышқылдың
 B. әлсіз негіздің
 C. күшті қышқылдың
 D. күшті негіздің
 E. амфотерлік қосылыстардың

10. КӨМІРСУЛАР. МОНОСАХАРИДТЕР

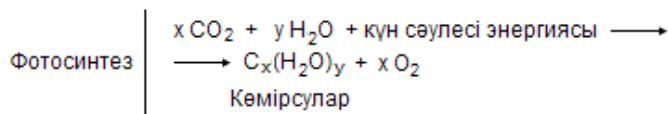
Тақырыпты игеру жоспары:

- 10.1. Көмірсулардың жіктелуі және маңызы.**
- 10.2. Көмірсулардың құрылысы мен изомериясы.**
- 10.3. Моносахаридтердің химиялық қасиеттері.**
- 10.3.1. Моносахаридтердің карбонил тобы бойынша химиялық қасиеттері.**
- 10.3.2. Спирт гидроксилдерінің қатысуымен жүретін реакциялар. Аминқанттардың түзілуі.**
- 10.4. Моносахаридтердің маңызды өкілдері мен олардың туындылары.**

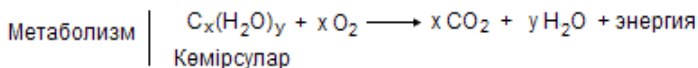
10.1. Көмірсулардың жіктелуі және маңызы

Биополимерлерді (көмірсулар, нәруыздар, нуклеин қышқылдары) биоорганикалық химия ғылымы зерттейді. Олардың құрылысы күрделі әрі көлемді формулалармен өрнектеледі. Сондықтан биополимерлердің формулаларын тек қана жаттап алмай, оларды құрастырудың логикалық жүйесіне сүйенген жөн [11].

Көмірсулар – өсімдіктер, жануарлар, адамдар тіршілігінің негізі. Оларды көміртегі гидраттары деп те атайды, жалпы формулалары $C_x(H_2O)_y$, фотосинтез үдерісі кезінде өсімдіктерде кездесетін хлорофилл пигменті күн сәулесі энергиясын сіңіріп, көміртегі диоксиді мен суды O_2 -ге өткізеді де, көмірсулар пайда болады.



Сөйтіп, көмірсулар энергия қоры болып табылады. Бұл энергия жануарлар ағзасында химиялық тұрғыдан тотығу болып табылатын көмірсулардың метаболизмі кезінде бөлініп отырады:



Бөлінген энергияның бір бөлігі жылуға айналады, ал оның басым бөлігі аденозинтрифосфатта (АТФ) жинақталатын энергияның жаңа химиялық түріне өтеді.

Көмірсулардың класына біртұтас анықтама беру қиындықтар тудырады, себебі оған әртүрлі типті қосылыстар кіреді – тек бірнеше ғана C атомдары кіретін кішімолекулалық қосылыстардан молекулалық массасы бірнеше миллионға жететін полимерлер кіреді.

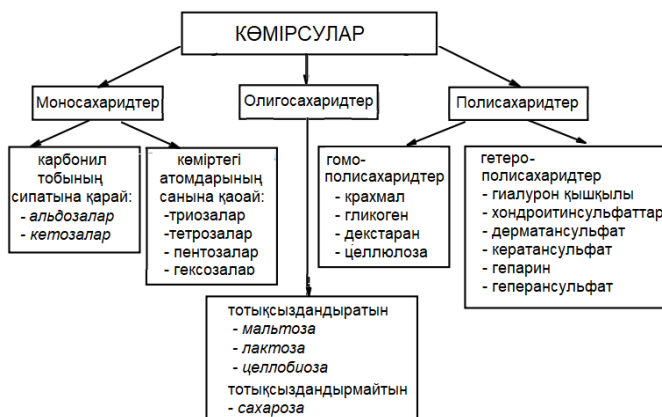
Көмірсулар төмендегідей топтарға бөлінеді (сурет 6).

Моносахаридтер (монозалар) – гидролизденбейді. Олар полигидроксикарбонилді қосылыстар (полигидроксияльдегидтер – альдозала) және полигидроксикетондар – кетозалар).

Олигосахаридтер – гидролиз нәтижесінде 2-10 монозалар пайда болады. Моносахаридтердің қалдықтары бір-бірімен гликозидтік баланыстармен қосылған [3, 179 б].

Полисахаридтер – гидролизденгенде ондаған мың монозалар түзеді. Олар моносахаридтердің жоғарымолекулалық поликонденсациялану өнімдері. Олардың құрылысы дисахаридтердің құрылысына ұқсас, айырмашылық тек моносахарид звеноларының санында.

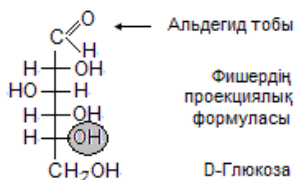
Көміртегі атомының санына қарай монозалар тетроза, пентоза, гексоза, гептозалар, т.т. болып, ал альдегид немесе кетон тобының болуына байланысты *альдозалар* және *кетозалар* болып жіктеледі. Көп жағдайда осы екі жіктеуді біріктіріп, монозаларды *альдогексозалар* және *кетогексозалар*, т.т. деп атайды.



Сурет 6 - Көмірсулар⁷

Барлық гексозалардың химиялық құрамы $C_6H_{12}O_6$. Олар тармақталмаған көміртегі тізбегін түзеді және олардың қосылыстарын полиоксияльдегидтер немесе полиоксикетондар ретінде қарастыруға болады.

⁷ Филимонова И.Л., Жолобова Г.А., Дьякова А.С., Юсубов М.С. Биорганическая химия с элементами биохимии. Учебное пособие. – Томск: Оптимум, 2011. – 220 с.



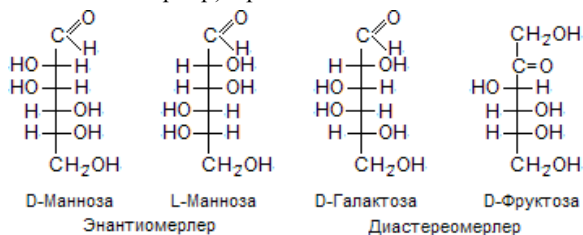
Глюкоза – моносахаридтердің ішіндегі ең көп тарағаны, жануарлар мен өсімдіктердің жасушаларының тұрақты осмос қысымын ұстап тұратын изотонды ерітінділер ретінде қан және ұлпа сұйықтарының құрамына кіреді.

Изотонды ерітіндінің құрамы: 0,9% натрий хлориді және 4,6% глюкозаның сулы ерітіндісі. Осы ерітінді рН-ының мәні, буферлік сыйымдылығы және басқа да қасиеттері қанның сары суының көрсеткіштеріне жақын.

Глюкоза – альдогексозаның 16 стереоизомерінің бірі болып саналады. Изомерлер саны 2^n формуласы бойынша анықталады. Мұндағы n – молекуладағы хиралдық орталықтардың саны.

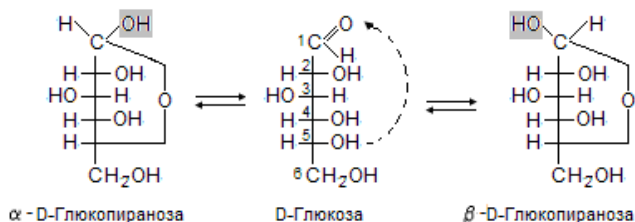
Альдегид тобынан ең алыс орналасқан асимметриялық көміртегі атомымен байланысқан гидроксил тобының проекциядағы орны бойынша жоғарыда келтірілген глюкозаны *D*-стереохимиялық қатарға жатқызуға болады (*D*-глицерин альдегиді сияқты). Табиғаттағы моносахаридтердің барлығы *D*-қатарға жатады.

Моносахаридтер қос-костан *энантиомерлер* (айнадағы кескіндері сәйкес келетін изомерлер) және *диастереомерлер* (айнадағы кескіндері сәйкес келмейтін изомерлер) түзеді.



10.2. Көмірсулардың құрылысы мен изомериясы

Глюкоза молекуласының алты көміртекті тізбегі иілгіш келгендіктен *C*-1 атомы нуклеофилді қосып алу реакциясы бойынша *C*-4 немесе *C*-5 атомдарын шабуылдайды. Сөйтіп, гидроксил және альдегид топтары әрекеттесуі нәтижесінде циклді жартылай ацеталь түзіледі. *C*-1 атомы sp^2 -ден sp^3 -гибридтік жағдайға өтеді де, жаңа хиралдық орталық пайда болады [2, 134 б].



Бұл екі стереоизомерлер, яғни *аномерлер* (α - және β -) түзілуіне әкеліп соғады («ана» – гректің жоғары деген сөзі). Пайда болған жаңа гидроксил тобын *гликозидтік OH*-тобы деп атайды:

Глюкозаның α - және β - түрлері кристалл күйінде тұрақты болып келеді, ал оны суда еріткенде *таутомерия* құбылысы байқалады, динамикалық тепе-теңдік орнағанша ашық және тұйық тізбекті түрлері бір-біріне өтіп отырады. Осы кезде жаңадан дайындалған ерітіндінің меншікті айналуының өзгеруін *мутаротация* деп атайды.

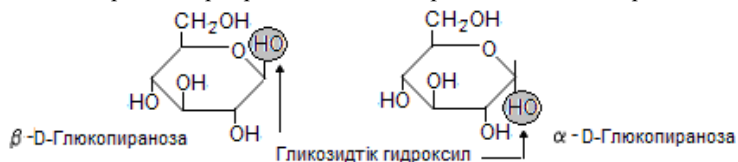
Моносахаридтерге төмендегідей таутомерия түрлері тән:

1. Циклді-тізбекті.
2. Циклді-оксо-таутомерия.
3. Окси-оксо-таутомерия.

Моносахаридтердің циклді құрылысын Хеуорс формуласы арқылы белгілеу өте ыңғайлы. Ол үшін:

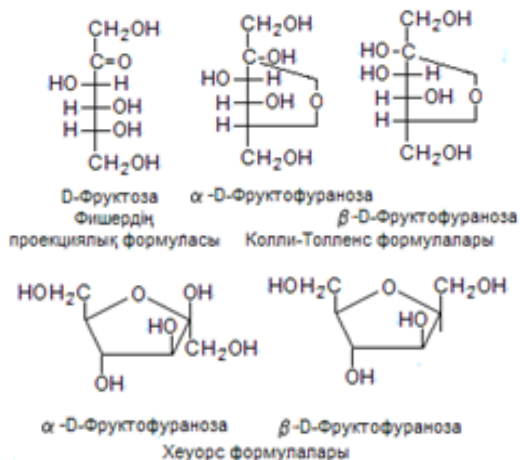
а) C-5 көміртегі атомы орынбасарларының орындарын өзгертіп, *OH*-тобын формуланың төменгі жағына түсіреміз. Өзгертулер саны жұп болуы қажет.

ә) Фишер проекциясының оң жағында орналасқан орынбасарлар Хеуорс формуласында жазықтықтың астыңғы жағында, ал сол жағындағы орынбасарлар жазықтықтың үстіңгі жағында орналасады.



Моносахаридтер ациклді альдегид және кетон түрлерімен динамикалық тепе-теңдікте болатын көп атомды альдегид- және кетонспирттерінің циклді жартылай ацетальдары болып саналады.

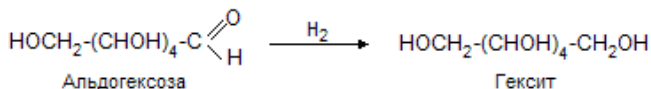
Альдогексозалар мен кетогексозалар *пираноза* және *фураноза* циклдерін түзе алады. Мысалы, фруктоза фураноза циклімен қатар пираноза циклін де құрайды. Дегенмен ерітіндіде α - және β -фуранозалардың қоспасы түрінде кездеседі:



10.3. Моносахаридтердің химиялық қасиеттері

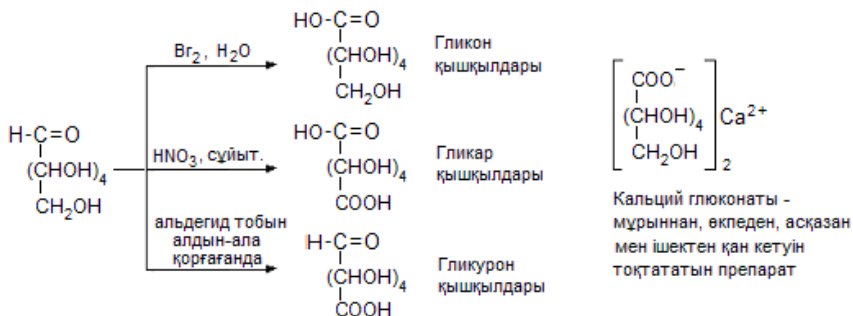
10.3.1. Моносахаридтердің карбонил тобы бойынша химиялық қасиеттері

1. *Тотықсыздану реакциялары.* Тотықсыздандырғыш (сутегі көзі) ретінде натрий боргидрид $NaBH_4$ немесе литий алюмогидрид $AlLiH_4$ алынады [3, 197 б]:



Глюкоза тотықсызданып, алты атомды спирт – *сорбит* түзеді, манноза – *маннит*, галактоза – *дульцит*, фруктоза – *сорбит* + *маннит* береді.

2. *Тотығу реакциялары.* Моносахаридтер гетерофункциялық қосылыстар болғандықтан тотығу реакциялары карбонил және гидроксил топтары бойынша жүреді:

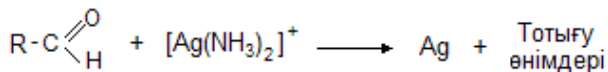


Урон қышқылдары оңай декарбоксилденеді. Мысалы:



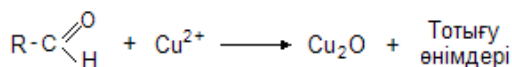
Бұл реакциядан гексозалар мен пентозалардың арасындағы генетикалық байланысты байқауға болады. *D*-Глюкурон қышқылы детоксикациялау үдерістеріне қатысады.

3. Толленс (Ag_2O -ның аммиақтағы ерітіндісі) және Фелинг (Cu^{2+} ионы шарап қышқылының анионы, яғни *тарtrat*-анионмен тұрақтандырылған) реактивтерімен тотықтыру:



"Күміс айна" реакциясы

Фелинг сұйықтығын пайдаланғанда оның құрамындағы эквивалентті мыс бірвалентті мысқа өтеді де, ол кірпіш қызыл түсті мыс(I) оксидін Cu_2O түзеді:



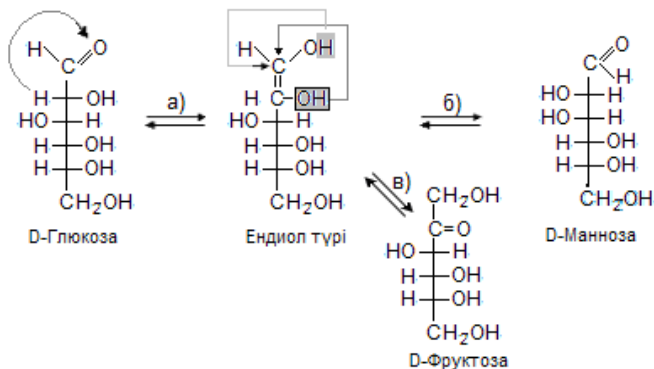
Егер мыс катиондарын лимон қышқылының тұздарымен (*цитрат*-иондар) тұрақтандырсақ, алынған ерітінді Бенедикт сұйықтығы деп аталады.

Аталған реактивтер глюкозаны анықтау үшін қолданылады.

4. Күшті сілтілер қатысында көмірсулар шайырға айналады.

5. Сұйылтылған сілтілермен әсер еткенде моносахаридтердің бір-біріне өтуі немесе *эпимерлену* реакциясы орын алады.

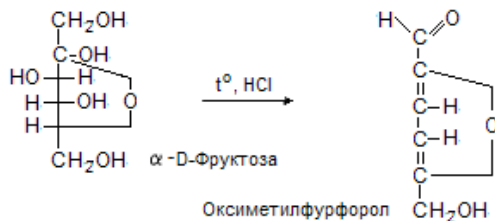
Эпимерлер деп тек қана бір асимметриялық көміртегі атомының орынбасарларымен ерекшеленетін стереоизомерлерді айтамыз.



Мысал үшін әлсіз сілтілік ортада *D*-глюкозаның кето-енолдық өзгерісін қарастырайық. *C*-2 атомымен байланысқан сутегі атомы жақын орналасқан екі бірдей электронакцептор топтардың (альдегид

және гидроксил) әсерінен қозғалғыш келеді де, *D*-глюкозаның *ендиол түрі* пайда болады. Ендиол форма кері кетоформаға өткенде үш моносахаридтің қоспасы түзіледі.

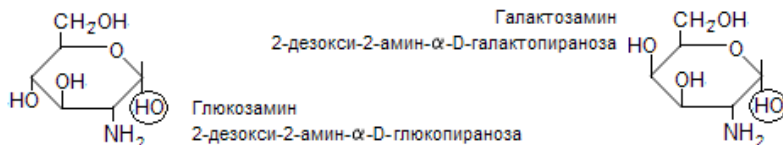
6. Фруктозаға тән реакция – Селиванов реакциясы. Фруктозаны тұз қышқылымен қыздырғанда оксиметилфурфурол түзіледі де, ол резорцинмен қызғылт түске боялады.



10.3.2. Спирт гидроксилдерінің қатысуымен жүретін реакциялар. Аминқанттардың түзілуі

1. Аминқанттар күшті негіздік қасиеттер көрсетеді.

D-галактозамин (хондрозамин) аминтобының ацилденген туындылары ретінде сіңірдегі полисахаридтердің құрамына кіреді. Дәнекер ұлпаларының құрамындағы полисахаридтерде *D*-глюкозамин (хитоамин) кездеседі.



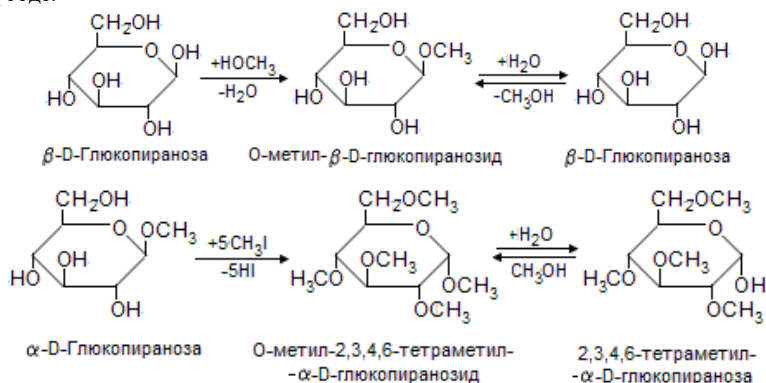
2. Моносахаридтердің көп атомды спирттерге тән реакциясы – мыс(II) валентті гидроксидімен әрекеттесуі. Тұнба еріп, көк түсті ерітінді пайда болады.

3. *Гликозидтердің түзілуі.* Моносахаридтерге қышқылдар қатысында спирттермен әсер еткенде гликозидтік гидроксил реакцияға түседі де, циклді ацетальдар – *гликозидтер* пайда болады. Табиғаты көмірсу болмайтын қалдықты *агликон* деп атайды.

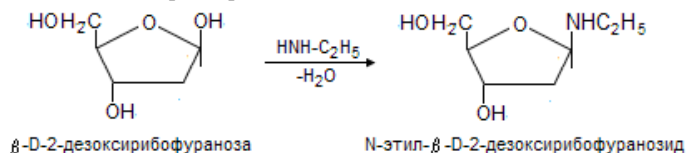
Циклді гликозидтер төмендегідей топтарға бөлінеді:

- пиранозалы
- фуранозалы (циклдің мөлшеріне қарай)
- α -немесе β -гликозидтер (аномер көміртегі атомының конфигурациясына байланысты);
- O*-гликозидтер (гликозидтік гидроксилдің спирттермен немесе фенолдармен байланысы, яғни агликонмен байланысы оттегі атомы арқылы жүзеге асады);
- N*-гликозидтер (байланыс азот атомы арқылы түзіледі).

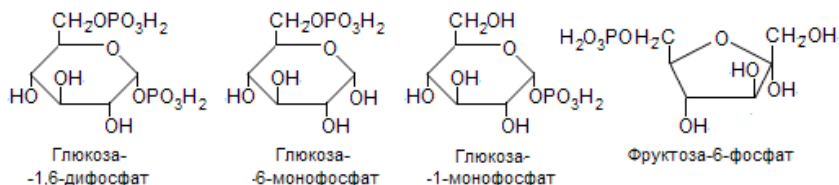
Гидролиз реакциясына гликозидтер қышқылдық ортада жақсы түседі:



Жоғарыда келтірілгендей, гидролиз реакциясына тек кана гликозидтік немесе жартылай ацетальдық байланыстар түседі де, жай эфирлік байланыстар гидролизденбейді.

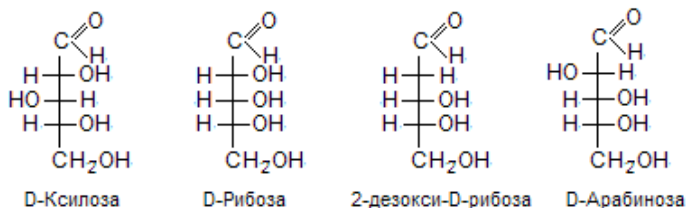


4. *Моносахаридтердің күрделі эфирлер түзуі.* Моносахаридтерге қышқылдармен әсер еткенде ацилдеу реакциясы жүреді де, гидроксил топтары қышқыл қалдықтарымен байланысып, күрделі эфирлер пайда болады. Мысалы:



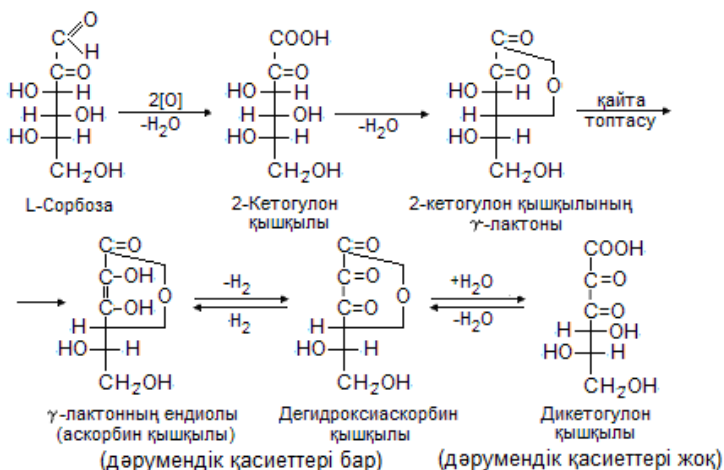
10.4. Моносахаридтердің маңызды өкілдері мен олардың туындылары

Пентозалар $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ гексозаларға тән барлық қасиеттерді көрсетеді, бірақ олардан ерекше ашыту реакциясына түспейді. Табиғатта кең тарағандары – рибоза, дезоксирибоза, арабиноза және ксилоза.



Ксилоза ағаштардың, күнбағыс қабығының, т.б. құрамына кіретін полисахаридтер – пентозандар ($C_5H_8O_4$)_n гидролизденгенде түзіледі. Рибоза мен дезоксирибоза моонуклеотидтердің (АДФ, АТФ), ДНҚ мен РНҚ құрамына кіреді.

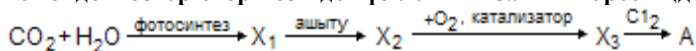
С дәруменінің (аскорбин қышқылы) алыну жолы:



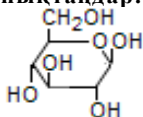
ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Моносахаридтердің төмендегі қасиеттерінің ішінен оларды жіктеуге негіз болатындарын көрсетіндер:
 1. Көміртегі атомдарының әртүрлі сандары, яғни көміртегі тізбегінің әртүрлі ұзындығы.
 2. Табиғатта таралуы.
 3. Әртүрлі тотықсыздандырғыштық қабілеттіліктері.
 4. Молекулада табиғаты әртүрлі оксотоптардың болуы.
 5. Молекулада бірнеше хиралды орталықтардың болуына байланысты стереоизомерлер санының көп болуы.
- А. 5
 В. 2 және 3
 С. 3 және 4

- D. 1 және 4
E. барлық қасиеттері
2. **Альдогексоза молекуласындағы хиралды орталықтардың санын және оған сәйкес келетін оптикалық изомерлердің санын табыңдар:**
A. 4 хиралды орталықтар, 8 изомерлер
B. 4 хиралды орталықтар, 16 изомерлер
C. 6 хиралды орталықтар, 12 изомерлер
D. 6 хиралды орталықтар, изомерлер
E. 1 хиралды орталық, 2 изомер
3. **Глицерин, ацетальдегид, сірке қышқылы және глюкозаны анықтауға мүмкіндік беретін реагентті таңдап алыңдар:**
A. $\text{Cu}(\text{OH})_2$
B. Ag_2O
C. H_2
D. NaOH
E. CH_3COOH
4. **Төмендегі өзгерістер кезінде түзілетін А затын көрсетіндер:**



- A. этил спирті
B. сірке қышқылы
C. монохлорсірке қышқылы
D. ацетальдегид
E. сүт қышқылы
5. **β-D-глюкопираноза молекуласындағы асимметриялық көміртегі атомдарын анықтаңдар:**



- A. тек қана C-1
B. C-1, C-2, C-3, C-4, C-5
C. тек қана C-6
D. C-1, C-2, C-3, C-4
E. барлық C атомдары
6. **Биологиялық орталардағы фруктозаны анықтау үшін сапалық тест:**
A. Толленс реактиві
B. Фелинг реактиві
C. Троммер сынамаcы
D. Бенедикт реактиві
E. Селиванов сынамаcы
7. **Мына келтірілген тұжырымдардың ішінен аминқантарға қатысты қате тұжырымды көрсетіндер. Аминқантар – :**

- А. гидроксил топтары аминтобына алмастырылған
 моносахаридтердің туындылары
 В. күшті негіздік қасиеттер танытатын заттар
 С. туындылары нейрамин қышқылын және оның туындылары –
 сиа́л қышқылыдарын түзетін моносахаридтер
 D. көптеген гомо- және полисахаридтердің құрылымдық
 бірліктері
 E. майлардың құрылымдық бірліктері
- 8. Көмірсулар мына заттарды синтездеуге қолданылады:**
 А. майларды
 В. нуклеин қышқылдарын
 С. аминқышқылдарын
 D. нәруыздарды
 E. сабынданатын липидтерді
- 9. Глюкозаның тотықсыздандырғыштық қасиеттерін
 сипаттайтын реакцияны көрсетіндер:**
 А. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH(OH)COOH$
 В. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6H_2O$
 С. $C_6H_{12}O_6 + 5CH_3COOH \rightarrow CH_2(COOCH_3)CH(COOCH_3)_4CHO + 5H_2O$
 D. $C_6H_{12}O_6 + H_2 \rightarrow CH_2OH(CHON)_4CH_2OH$
 E. $C_6H_{12}O_6 + Ag_2O \rightarrow CH_2OH(CHON)_4COOH + 2Ag$
- 10. D-глюкозаның сірке ангидридімен реакциясының өнімін былайша
 жіктеуге болады:**
 А. жай эфир
 В. күрделі эфир
 С. ацеталь
 D. жартылай ацеталь және жай эфир
 E. гликозид
- 11. D-глюкоза және D-фруктоза өзара изомерлердің мына түріне
 жатады:**
 А. құрылымдық изомерлер
 В. кеңістіктік
 С. еселік байланыстардың орны бойынша
 D. функциялық топ бойынша
 E. көміртегі тізбегі бойынша
- 12. D-глюкоза және D-галактоза өзара изомерлердің мына түріне
 жатады:**
 1. энантиомерлер
 2. диастереомерлер
 3. эпимерлер
 4. аномерлер
 5. құрылымдық изомерлер
 А. 1,4
 В. 2,5
 С. 2,3

- D. 2,4
E. 3,5
13. **D-глюкоза және L-глюкоза өзара:**
A. эпимерлер
B. энантиомерлер
C. аномерлер
D. π-диастереомерлер
E. таутомерлер
14. **Моносахаридтердің салыстырмалы конфигурациясын анықтау, яғни оларды D- немесе L-стереохимиялық қатарға жатқызу үшін нөмірі хиралды көміртегі атомының конфигурациясын хиралды орталықтың конфигурациясымен салыстырады. Сөйлемдегі жіберілген сөздерді қойындар.**
A. ең төмен; D- немесе L-глицерин альдегидіндегі
B. ең жоғары; D- немесе L- глицерин альдегидіндегі
C. ең төмен; D- немесе L-шарап қышқылындағы
D. ең жоғары; D- немесе L-шарап қышқылындағы
E. орталық; D- немесе L- глицерин альдегидіндегі
15. **Жануарлар ағзасының ұлпалары мен қанының міндетті түрдегі компоненті және жасушалық реакциялар үшін энергия көзі болып табылатын моносахаридті көрсетіндер:**
A. D- рибоза
B. L- рибоза
C. D-фруктоза
D. L-глюкоза
E. D-глюкоза
16. **Жануарлар ағзасындағы көмірсулардың метаболизмі нәтижесінде энергияның бөлінуін мына теңдеумен өрнектеуге болады:**
$$Cx(H_2O)_y + xO_2 \rightarrow xCO_2 + yH_2O + \text{энергия}$$
Химиялық көзқарас тұрғысынан бұл үдеріс мына реакцияларға жатады:
A. тотығу
B. тотықсыздану
C. фотосинтез
D. гидролиз
E. дегидратация
17. **2-Дезокси-D-рибоза D-рибозаға қатысты:**
A. эпимер
B. энантиомер
C. аномер
D. π-диастереомер
E. туынды болып табылады.
18. **Глюкозаны тоықсыздандырғанда түзілетін алтыатомды спиртті таңдап алындар:**

- А. ксилит
 - В. сорбит
 - С. дульцит
 - Д. маннит
 - Е. аскорбин қышқылы
- 19. α -D-глюкопираноза және β -D-глюкопираноза өзара:**
- А. эпимерлер
 - В. энантиомерлер
 - С. аномерлер
 - Д. π -диастереомерлер
 - Е. таутомерлер болып табылады
- 20. D-глюкоза альдогексозасына сәйкес келетін кетогексозаны көрсетіндер:**
- А. D-фруктоза
 - В. D-рибулоза
 - С. D-ксилулоза
 - Д. D-маннулоза
 - Е. D-идулоза

11. ОЛИГОСАХАРИДТЕР МЕН ПОЛИСАХАРИДТЕР

Тақырыпты игеру жоспары:

- 11.1. Полисахаридтердің жіктелуі.
- 11.2. Тотықсыздандыратын және тотықсыздандырмайтын дисахаридтер.
- 11.3. Гомополисахаридтер және олардың биологиялық рөлі.
- 11.4. Гетерополисахаридтер және олардың биологиялық рөлі.

11.1. Полисахаридтердің жіктелуі

Күрделі көмірсулар негізінен екі топқа бөлінеді. Олар:

а) *Олигосахаридтер* (гректің *олигос*- аз деген сөзінен) – 2-10 монозалар конденсацияланғанда түзілетін өнімдер, түссіз қатты заттар, суда жақсы ериді, оңай гидролизденеді, тәтті дәмі бар.

ә) *Полисахаридтер* – өте көп монозалар конденсацияланғанда түзілетін жоғарғы молекулалық қосылыстар, коллоидтық ерітінділер түзіп, оңай гидролизденеді.

Олигосахаридтердің ең маңызды өкілдері – *дисахаридтер*. Олар табиғатта кеңінен таралған және кейбіреулері тотықсыздандырғыштық қасиеттер көрсетеді, сөйтіп, Толленс, Фелинг сынамаларын жүргізе алады (лактоза, мальтоза, целлобиоза) [3, 201 б].

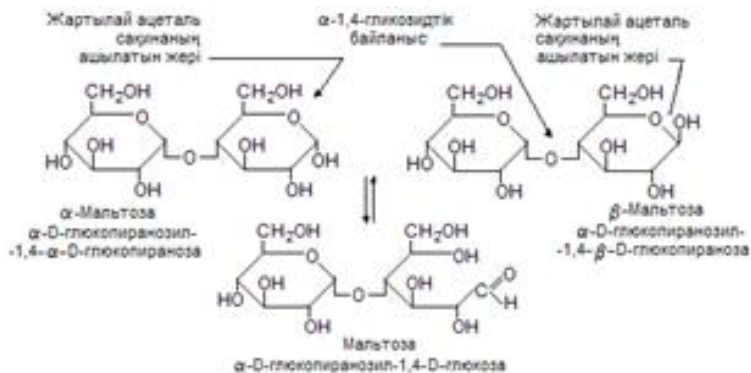
11.2. Тотықсыздандыратын және тотықсыздандырмайтын дисахаридтер

Тотықсыздандыратын дисахаридтерде гликозид-глюкоза байланысы кездеседі, яғни байланыс түзуге бір молекуланың гликозидтік гидроксиль мен екінші молекуланың спирттік гидроксиль қатысады. Сөйтіп, мұндай дисахаридтердің бір гликозидтік *ОН*-тобы бос болғандықтан, олар таутомерлік түрге өте алады да, қарапайым монозалар сияқты тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысады.

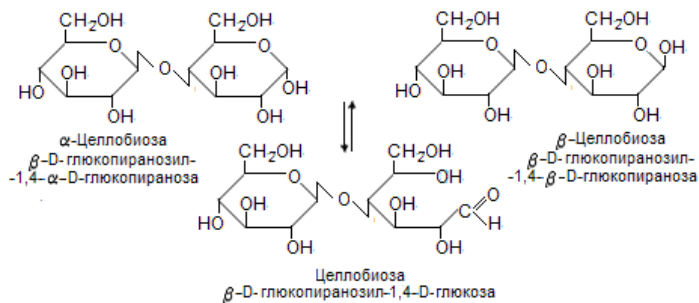
Тотықсыздандырмайтын дисахаридтерде гликозид-гликозид байланысы түзілетіндіктен бос гликозидтік *ОН*-тобы болмайды, себебі екі молекуланың да гликозидтік гидроксильдері байланыс түзуге қатысады. Соның нәтижесінде "цикло-оксо" таутомериясы жүрмейді, тотықсыздандыру, мутаротация реакциялары байқалмайды.

Барлық дисахаридтерге *ОН*-тобының арқасында ацилдеу, алкилдеу реакциялары тән және ацетальдар ретінде қышқылдық немесе ферменттік гидролизге қатысып, моносахаридтер түзеді.

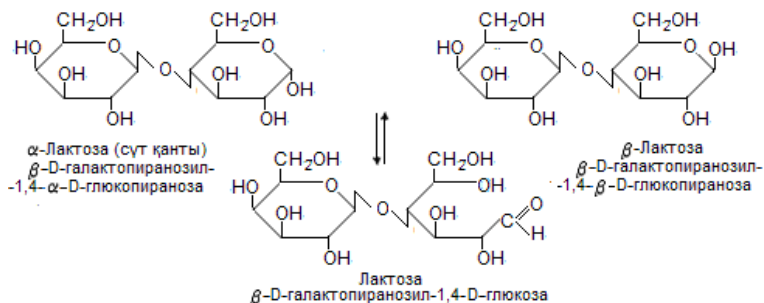
Мальтоза (1-мономер α -D-глюкоза + 2-мономер α -немесе β -D-глюкоза).



Целлобиоза (1-мономер β -D-глюкоза + 2-мономер α -немесе β -D-глюкоза).



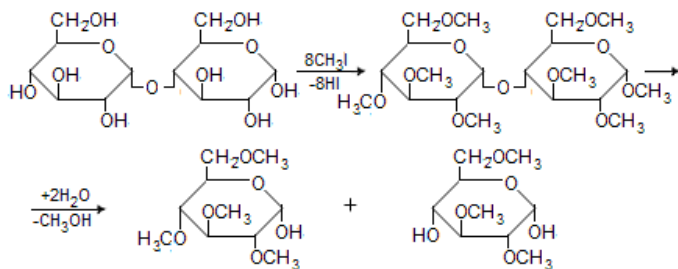
Лактоза (1-мономер β -D-галактоза + 2-мономер α -немесе β -D-глюкоза).



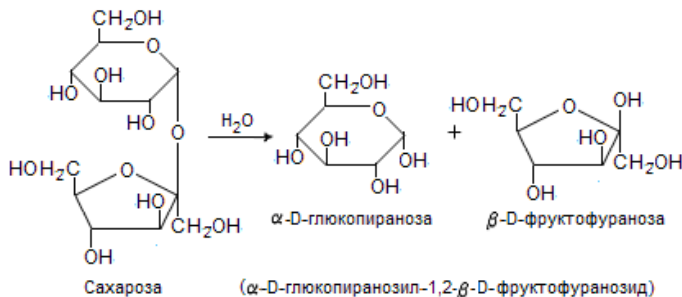
Байқап отырғандай, тотықсыздандыратын дисахаридтерде оксизомерлер Феллинг, Толенс, Троммер реактивтерімен әрекеттесіп, мыс пен күмісті тотықсыздандырады да, өздері тотығады.

Құрамында гликозидтік OH-тобы сақталған дисахаридтердің

циклді түрлері CH_3OH -пен әрекеттесіп, метилгликозидтер – метилмальтозид, метиллактозид, метилцеллобиозидтер түзеді. Ал егер реагент ретінде күшті алкилдеуші метилиодид CH_3I алынса, барлық OH -топтары метилденіп, жай эфирлер тәріздес толық метилденген өнімдер алынады. Гидролиз кезінде бұл қосылыстардағы тек қана гликозидтік байланыс үзіледі:



Тотықсыздандырғыштық қасиеттер көрсетпейтін дисхаридтерге *сахароза* жатады (1-мономер α -D-глюкоза + 2-мономер β -D-фруктоза):



11.3. Гомополисахаридтер және олардың биологиялық рөлі

Гомополисахаридтерге полигликозидтер жатады. Өйткені олар бірдей мономерлердің қалдықтарынан (D -глюкоза) тұрады. Моносахарид звенолары қалдықтарының кезектесуі полисахаридтердің біріншілік коваленттік құрылымын анықтайды [3, 208 б].

Макромолекулалардың ұзын тізбектері кеңістікте сутектік байланыстар арқылы екіншілік құрылым түзеді.

Гомополисахаридтердің маңызды өкілдерінің біріне *крахмал* жатады. Ол фотосинтез кезінде түзіледі де, өсімдіктердің түбірлерінде жинақталады. Крахмал – өсімдік жасушаларындағы энергияның негізгі резервтік көзі.

Ақ түсті ұсақ дәндерден тұратын зат, суық суда мүлдем ерімейді, ыстық суда ісініп, бірқалыпты ериді. Ол *амилоза* және *амилопектин* гомополисахаридтерінің қоспасы болып табылады.

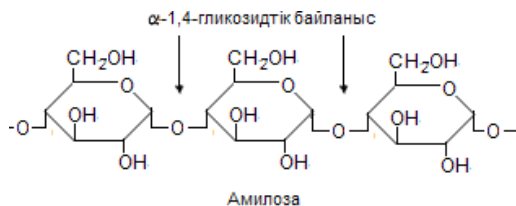
Амилоза ыстық суда клейстер түзбейді, I_2 әсерінен қаракөк

түске боялады.

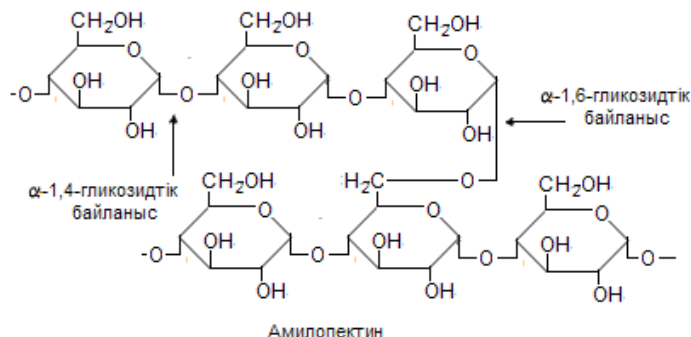
Амилопектин ыстық суда еріп, клейстер түзеді, I_2 оны әлсіз күлгін түске бояйды.

Амилоза да, амилопектин де α -гликозидтік байланыспен қосылған глюкоза қалдықтарынан тұрады, айырмашылығы – молекулалардың кеңістікте орналасуында.

Амилоза (крахмалдың 20%-ы) шамамен 1000-ға жуық моносахарид қалдықтарынан тұратын сызықтық полисахарид:



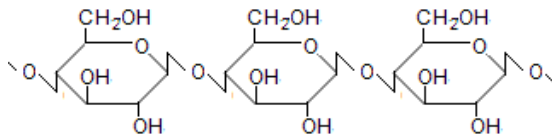
Амилопектин тармақталған тізбек түзеді. Оның полимерлену дәрежесі – 6000 шамасында. Амилопектиннің негізгі тізбегі α -1,4-гликозидтік байланыспен, ал бүйір тармақтары α -1,6-гликозидтік байланыспен қосылған:



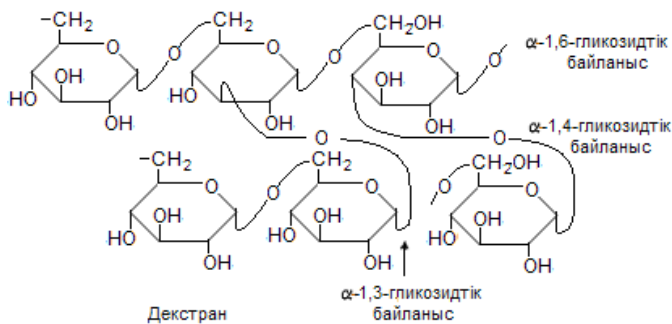
Амилоза тізбегінің конформациялық құрылысы спираль тәрізді болып келеді. Спиральдің әр айналымы глюкозаның 6 қалдығынан тұрады. Осы спираль тәрізді молекуланың ішкі қабатында диаметрі шамамен 0,5 нм болатын каналдар (қуыстар) болады да, оларда әртүрлі молекулалар орналасып, *клатраттар* деп аталатын кешендер түзе алады (*clat* - құлып, *ratus* - қоршалған). Осындай кешен крахмалға йодпен әсер еткенде пайда болады. Сілекей бездері бөліп шығаратын амилаза ферментінің әсерінен немесе қышқыл ортада амилозадағы гликозидтік байланыстар гидролизденіп, әуелі *декстриндер*, сонан соң мальтоза түзіледі. Глюкозаға дейін ыдырау ішектерде аяқталады. Түзілген глюкоза энергия көзі ретінде пайдаланылады, ал оның артық мөлшері бауырда және бұлшық еттерде жинақталады.

Химиялық құрылысы жағынан *гликоген* (жануарлар крахмалы) амилопектинге ұқсас, айырмашылығы – тармакталуы жоғарырақ болып келеді. Оның молекулалық массасы 100 млн-ға дейін жетеді [14].

Клетчатка молекулалары да бір-бірімен β -1,4-гликозидтік байланыспен қосылған глюкоза қалдықтарынан тұрады. Ол суда ерімейді. Өсімдік жасушаларын құрайтын негізгі құрылыс материалы. Ағашта 60-70%, ал мақтада 100%-ға дейін клетчатка бар. Клетчатка құрылысының схемасы:



Клетчатканың молекулалық массасы 1-2 млн. Ол өте қиын гидролизденеді, сондықтан толық гидролиз жүргізу үшін жасушаны концентрациялы күкірт қышқылында ерітіп, сумен сұйылтады да, ұзақ қайнатады. Соның нәтижесінде β -D-глюкоза түзіледі.



Декстран да тармакталған полисахарид. Тізбектің түзілуіне α -1,6-гликозидтік байланыстар, ал тармакталуына α -1,4- және α -1,3- (кейде α -1,2) гликозидтік байланыстар қатысады:

Декстрандар – бактериялар қызметінің нәтижесінде түзілетін полисахаридтер, медицинада қанды алмастыратын препараттар ретінде қолданылады. Мысалы, *полиглюкин* препараты [14].

11.5. Гетерополисахаридтер және олардың биологиялық рөлі

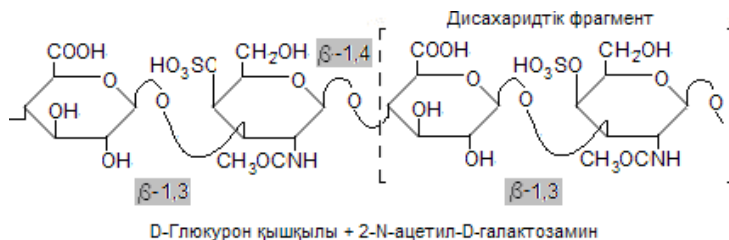
Гетерополисахаридтер – өте көп әртүрлі моносахаридтер

бірлігінен құралған полимерлер. Оларға көптеген органдардың беріктігі мен серпімділігін, дәнекерлегіш ұлпалардың созылғыштығын қамтамасыз ететін көптеген биополимерлер жатады.

Мысалы, хондроитинсульфаттар (тері, сіңір, шеміршек құрамына кіреді), гиалурон қышқылы (көздің әйнек заты, шеміршек, кіндікте), гепарин (бауырда), т.б.

Гетерополисахаридтердің құрамына урон қышқылдары мен аминконттар кіреді. Олардың кейбіреулері сульфат қалдықтарымен байланысқандықтан күшті қышқыл болып келеді де, ағзадағы тұз алмасуын реттеуге қатысады [14].

Хондроитинсульфат:



Бұл гетерополисахарид алмасып отыратын *D*-глюкурон қышқылы мен сульфат тобы бар *N*-ацетил-*D*-галактозамин қалдықтарынан құралған.

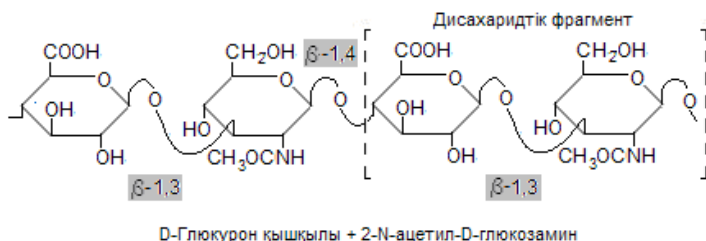
Хондроитинсульфаттар полисахарид-нәруыз компоненттерінің құрамына кіреді (70%).

Гиалурон қышқылы молекулалық формуласы $5 \cdot 10^5$ дейін жететін глюкозамингликон болып саналады. Ол глюкозамин (36-43%) және глюкурон қышқылы (40-43%) қалдықтарынан құралған.

Гиалурон қышқылындағы карбоксил топтары зарядталғандықтан молекула тығыз құрылым түзе алмайды. Сондықтан оның жазықтық ауданы өте үлкен болғандықтан белсенді топтар көптеп орналаса алады. Соның салдарынан гиалурон қышқылы судың көп мөлшерімен байланысады да, желім тәрізді тұтқыр қосылыс түзеді. Бұл түрлі органдарда судың және әртүрлі иондардың жинақталуына, мембрана өткізгіштігіне әсер етеді.

Алғаш рет гиалурон қышқылы 1934 жылы ірі қара малдың көзінің әйнек затынан алынды. Жасушалардың негізгі цементтейтін компоненттері ретінде дәнекер ұлпаларының құрамына кіреді, ағзаның инфекциядан қорғанатын тосқауылдық қызметін қалыптастырады.

Гиалурон қышқылы:



Моносахарид қалдықтары β -1,3-және β -1,4-гликозидтік байланыстармен қосылған.

Гепарин алғаш рет бауырдан бөлініп алынған. Молекулалық массасы ~1700. Негізгі құрылым бірліктері – глюкозамин, глюкурон қышқылы және идурон қышқылының туындылары. Қан ұюына қарсы тұратын зат.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

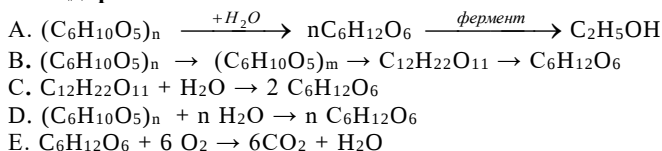
- 1. Төменде келтірілген крахмал мен целлюлозаның қолдану аймақтарынан екеуіне де ортақ аймақтарды таңдап алыңдар:**
 1. Адам үшін қоректік тағам.
 2. Қағаз дайындау.
 3. Этил спиртіні өндіру.
 4. Жасанды талшықтар және полимерлік материалдар өндіру.
 5. Адам ағзасы үшін негізгі энергия көзі.
 6. Декстрандар (қан алмастырғыштар) өндіру көзі.

A. 1,3 және 5
B. 3
C. 2,4 және 6
D. 1 және 5
E. 1 және 3
- 2. Гликоген (жануарлар крахмалы) – өсімдіктер крахмалы амилопектиннің аналогы болып саналады, өйткені:**
 1. оның молекулалық массасы үлкен
 2. амилопектин сияқты D-глюкопиранозалық қалдықтардан тұрады
 3. өте жоғары тармақталған тізбектерден тұрады
 4. қышқылдық ортада глюкоза түзе гидролизденеді
 5. негізгі тізбектің D-глюкопиранозалық қалдықтары α -1,4 байланыстармен, ал бүйір тармақтары α -1,6 гликозидтік байланыстармен қосылған

Дұрыс тұжырымдамаларды таңдап алыңдар:

A. 2,3,4
B. 1,4
C. 2,3,5
D. 1,2,4
E. барлық тұжырымдамалар дұрыс
- 3. Гиалурон қышқылының биозалық фрагменті қандай компоненттерден тұратынын көрсетіндер:**
 - A. D-глюкурон қышқылы + N-ацетил-D-глюкозамин
 - B. D-глюкурон қышқылы + N-ацетил-D-галактозамин
 - C. D-глюкурон қышқылы + L-идурон қышқылы
 - D. D-галактурон қышқылы + D-глюкоза
 - E. келтірілген моносахаридтер туындыларының барлығы кіреді, себебі гиалурон қышқылының құрамы айнымалы болып келеді

4. Крахмалдың гидролизін дұрыс сипаттайтын схеманы таңдап алыңдар:



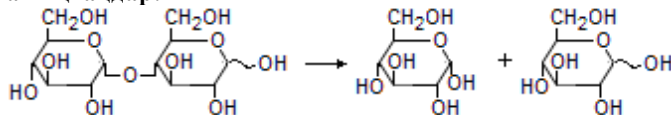
5. Мына тұжырымдардың мальтоза үшін қайсысы қате екенін көрсетіндер:

- A. мальтоза – крахмалдың амилаза ферментінің әсерінен ыдырауының негізгі өнімі
 B. молекуладағы α -D-глюкопиранозаның екі қалдығы α -1,4 гликозидтік байланыспен қосылған
 C. мальтоза молекуласында бос жартылайацетальды топ бар, сондықтан оның сақинасының ашылу мүмкіндігі сақталған
 D. жаңадан дайындалған мальтоза ерітінділері мутаротацияланады
 E. барлық тұжырымдар дұрыс

6. Тек қана гомополисахаридтерден тұратын көмірсулардың қатарын таңдап алыңдар:

- A. гепарин, крахмал, хондроитинсульфаттар
 B. пектинді заттар, хитиндер, целлюлоза, декстрандар
 C. хитиндер, крахмал, гиалурон қышқылы, амилоза
 D. амилопектин, декстрандар, гликоген, хондроитинсульфаттар
 E. гиалурон қышқылы, хондроитинсульфаттар, гепарин

7. Мальтозаның гидролизі кезінде түзілетін өнімдерді анықтаңдар:



- A. 2 молекула α -D-глюкопираноза
 B. 2 молекула β -D-глюкопираноза
 C. α -D-глюкопираноза + α -D-галактопираноза
 D. β -D-глюкопираноза + α -D-галактопираноза
 E. α -D-глюкопираноза немесе α -және β -D-глюкопиранозаның қоспасы

8. Дисахаридтер үшін қате тұжырымды таңдап алыңдар:

- A. моносахаридтердің қалдықтары біреуінің гликозидтік гидроксилі және екінші моносахаридтің кез келген спирттік OH-тобы арқылы байланысады
 B. моносахаридтің екі қалдығы екеуінің жартылайацетальды OH-топтары арқылы байланысады
 C. дисахаридтер – O-гликозидтер, олардағы моносахаридтің екінші молекуласы агликонның рөлін атқарады

- D. барлық табиғи дисахаридтер тотықсыздандыратын дисахаридтерге жатады
E. барлық келтірілген тұжырымдар дұрыс
- 9. Неліктерн жоғарғы полисахаридтерді полигликозидтер деп қарастыруға болады, өйткені:**
A. олар моносахаридтердің көптеген қалдықтарынан тұрады
B. шеткілерінен басқа моносахаридтің әрбір молекуласы көрші молекуламен өзінің гликозидтік гидроксилімен қосылады
C. олардың көпшілігінің түзілуіне глюкоза немесе оның туындысы қатысады
D. молекулалық массалары бірнеше мыңнан бірнеше миллионға дейін жетеді
E. күшті тармақталған құрылымдар болып табылады
- 10. D-глюкоза және D-галактоза түзе гидролизденетін дисахаридті таңдап алыңдар:**
A. мальтоза
B. целлобиоза
C. лактоза
D. сахароза
E. генциобиоза
- 11. Моно- және дисахаридтер мына реакцияға қатысты өзгеше болып келеді:**
A. тотығу
B. тотықсыздану
C. гидролиздену
D. этерификациялау
E. жай эфирлер түзу
- 12. Мальтоза және целлобиоза өзара изомерлердің қай түріне жататынын анықтаңдар:**
A. функциялық топтың
B. көміртегі тізбегінің құрылысы
C. құрылымдық
D. конфигурациялық
E. оптикалық
- 13. Тотықсыздандырмайтын дисахаридтерге жататын дисахаридті таңдап алыңдар.**
A. мальтоза
B. целлобиоза
C. лактоза
D. сахароза
E. генциобиоза
- 14. Өсімдіктерден алынатын полисахаридтердің тобына жататындарын таңдап алыңдар:**
1. Крахмал
2. Целлюлоза
3. Пектиндік заттар

4. Гликоген

5. Хитин

- A. 1 және 2
- B. 1, 2, 3
- C. 4 және 5
- D. 5-ден басқаның барлығы
- E. аталған барлық қосылыстар

15. Химиялық табиғатына қарай полисахаридтерді мына қосылыстар ретінде қарастыруға болады:

- A. жартылай ацетальдар
- B. полиацетальдар
- C. полинуклеотидтер
- D. полиизопреноидтар
- E. полипептидтер

16. Сызықтық (тармақталмаған) полисахаридтік тізбектері бар қосылысты көрсетіндер:

- A. амилоза
- B. амилопектин
- C. гликоген
- D. декстран
- E. хондроитинсульфат

17. Қайталанатын дисахаридтік бірліктерден тұратын, антикоагуляциялық қасиеті бар (қанның ұюына қарсы тұратын), гетерополисахаридтерге жататын көмірсуды атаңдар:

- A. ликоген
- B. гепарин
- C. гиалурон қышқылы
- D. пект қышқылы
- E. N-ацетилхондрозин

18. Қайталанатын дисахаридтік бірліктерден тұратын, механикалық беріктігі өте жоғары және өсімдіктердің тірек материалы болатын, гомополисахаридтерге жататын көмірсуды атаңдар:

- A. крахмал
- B. целлюлоза
- C. гликоген
- D. хитин
- E. декстрандар

19. Молекулалық массасы өте үлкен, молекуласы мықты тармақталған, жануарлар ағзасында резервті энергияның қоры қызметін атқаратын, ең көп мөлшерде бауырда жинақталатын, гомополисахаридтерге жататын көмірсуды атаңдар:

- A. гликоген
- B. гепарин

- С. гиалурон қышқылы
- Д. пект қышқылы
- Е. крахмал

20. Қате тұжырымдаманы көрсетіндер:

- А. дисахаридтер – молекуласы гидролизденгенде екі моносахаридтердің молекулаларын түзетін көмірсулар
- В. сахарозаның гидролизі кезінде глюкозаның екі молекуласы түзіледі
- С. сахароза – гидролизденгенде фруктоза мен α -глюкоза түзетін көмірсу
- Д. сахарозаны көп жағдайда қызылша қанты дейді
- Е. барлық тұжырымдамалар дұрыс

12. α -АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫ. ПЕПТИДТЕР МЕН НӘРУЫЗДАР

Тақырыпты игеру жоспары:

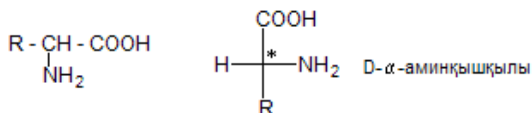
- 12.1. Аминқышқылдарының жіктелуі.
- 12.1.1. Полюссіз немесе гидрофобты аминқышқылдары.
- 12.1.2. Полюсті (гидрофилді) зарядталмаған аминқышқылдары.
- 12.1.3. Теріс зарядталған (қышқыл) аминқышқылдары.
- 12.1.4. Оң зарядталған (негіздік) аминқышқылдары.
- 12.2. α -Аминқышқылдарының жалпы қасиеттері.
- 12.3. α -Аминқышқылдарына тән ерекше қасиеттер.
- 12.4. Нәруыздардың құрылысы және кеңістіктегі құрылымы.

12.1. Аминқышқылдарының жіктелуі

Табиғи нәруыздардың – биополимерлердің құрамына мономер ретінде 20 шақты α -аминқышқылдары кіреді.

Жануарлардың, өсімдіктердің және микроағзалардың ұлпаларындағы 200-дей аминқышқылдары бос күйінде, қысқа пептидтер немесе басқа органикалық заттармен кешен түрінде кездеседі.

α -Аминқышқылдары – карбон қышқылдарының туындылары. Олардың жалпы формулалары [3, 130 б]:



Байқап отырғандай, аминқышқылдарында карбон қышқылының α -көміртегі атомымен байланысқан сутегі атомы аминтобына $-\text{NH}_2$ алмасқан (сурет 7).



Сурет 7 - Аминқышқылдарын жіктеудің схемасы

Радикалдың полюстігіне қарай аминқышқылдарын 4 класқа бөлуге болады (рационалды номенклатура):

1. Полюссіз немесе гидрофобты аминқышқылдары.

2. Полюсті (гидрофилді) зарядталмаған аминқышқылдары.
3. Теріс зарядталған (қышқыл) аминқышқылдары.
4. Оң зарядталған (негіздік) аминқышқылдары.

12.1.1. Полюссіз немесе гидрофобты аминқышқылдары

1	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Аланин	Ала	α -Аминпропион қышқылы
2	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Валин*	Вал	α -Аминизовалериан қышқылы
3	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Лейцин*	Лей	α -Аминизокапрон қышқылы
4	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Изолейцин*	Иле	α -Амин- β -метил-валериан қышқылы
5		Триптофан*	Три	α -Амин- β -индолилпропион қышқылы
6		Пролин	Про	Пирроллидин- α -аминкарбон қышқылы
7		Фенилаланин*	Фен	α -Амин- β -фенилпропион қышқылы
8	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Метионин*	Мет	α -Амин- γ -метилтиомай қышқылы

12.1.2. Полюсті (гидрофилді) зарядталмаған аминқышқылдары

1	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$	Глицин	Гли	α -Аминсірке қышқылы
2	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Серин	Сер	α -Амин- β -гидрокси-пропион қышқылы
3	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Треонин*	Тре	α -Амин- β -гидроксимаи қышқылы
4	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Цистеин	Цис	α -Амин- β -тиопропион қышқылы
5	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{-}\langle\text{OH}\rangle}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Тирозин	Тир	α -Амин- β -пара-оксифенилпропион қышқылы
6	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{-C(=O)NH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Аспарагин	Асп	Аспарагин қышқылының амиді
7	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)NH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Глутамин	Глн	Глутамин қышқылының амиді

12.1.3. Теріс зарядталған (қышқыл) аминқышқылдары

1	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Аспарагин қышқылы	Асп	α -Аминяңтар қышқылы
2	$\text{H}_2\text{N-}\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Глутамин қышқылы	Глу	α -Аминглутар қышқылы

12.1.4. Оң зарядталған (негіздік) аминқышқылдары

1	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \end{array}$	Лизин*	Лиз	α, ϵ -Диаминкапрон қышқылы
2	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	Аргинин	Арг	α -Амин- δ -гуанидилвалериан қышқылы
3	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Гистидин	Гис	α -Амин- β -имидазолпропион қышқылы

* - алмастырылмайтын аминқышқылдары

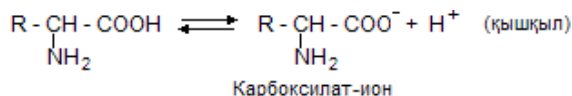
Тірі ағзалар үшін α -аминқышқылдарының негізгі көзі болып тағамдық нәруыздар саналады. Көптеген аминқышқылдарын ағза өзі синтездеп отырады. Бірақ нәруыздардың синтезіне қажетті кейбір α -аминқышқылдарын ағза синтездей алмайды, сондықтан олар міндетті түрде сырттан келіп түсулері қажет. Мұндай аминқышқылдарын *алмастыруға жатпайтын* қышқылдар деп атайды.

12.2. Аминқышқылдарының жалпы қасиеттері

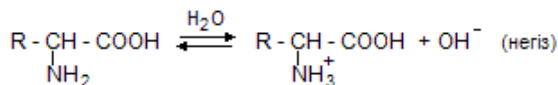
Аминқышқылының қышқылдық-негіздік қасиеттері нәруыздардың көптеген физикалық-химиялық қасиеттерін айқындайды.

Аминқышқылдары суда жақсы ериді, бейтарап ерітінділерінен екідайлы биполүсті иондар түрінде кристалданады. Оларды кейде *цвиттер*-иондар (нем. *zwitter* – будан) деп атайды [2, 73 б].

Барлық α -аминқышқылдарының карбоксил тобы карбоксилат-ионын түзіп диссоциацияланады:

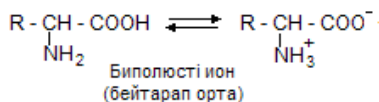


Аминтобы аммоний катионын түзе диссоциацияланады:



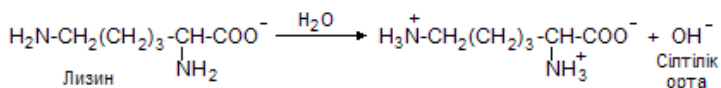
Сөйтіп, аминқышқылдары екідайлы электролиттер болғандықтан қышқылдармен де, негіздермен де тұз түзе алады.

Қатты күйінде және рН-ы 9-11 ерітінділерде аминқышқылдары ішкі тұздар (биполүсті иондар) түзеді:

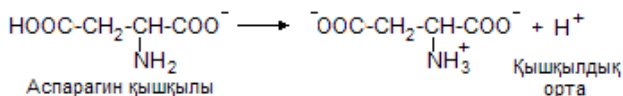


Бейтарап аминқышқылдарының (моноаминкарбон қышқылдары) судағы ерітінділері индикатор түсін өзгертпейді, себебі молекула ішіндегі әрекеттесу нәтижесінде ішкі тұз түзіледі.

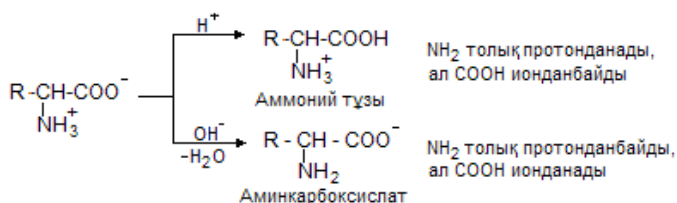
Негіздік аминқышқылдары сулы ортада сілтілік реакция көрсетеді:



Қышқыл аминқышқылдары сулы ортада қышқыл реакция береді:



Сөйтіп, аминқышқылдарының диссоциациялануына ерітіндінің рН-ы әсер етеді:

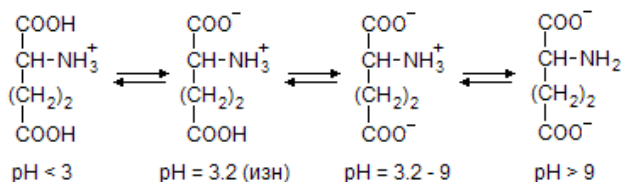


Биполюсті ионның аммоний тұзы мен карбоксилат-ионы тепендікте болатын ерітінді рН-ының мәнін *изоэлектрлік нүкте* (рІ, изн) деп атайды. Бұл кезде молекуланың жиынтық заряды 0-ге тең, ерігіштігі өте аз.

Карбоксил тобының аминтобына қарағандағы диссоциациялану қабілеті жоғары болғандықтан, биполүсті ион үшін $pI < 7$.

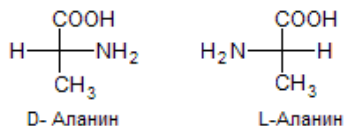
pH-тың 7,2-7,4 физиологиялық мәндерінде аминқышқылдарының барлық ионданатын топтары зарядталған болып келеді.

Мысал үшін глутамин қышқылының әртүрлі ортада иондану дәрежесін салыстырайық:



Барлық аминқышқылдары оптикалық белсенді болып келеді, сулы ерітінділерде полюстенген жарықтың жазықтығын айналдырады. Өйткені олардың молекулаларында хиралды орталықтар кездеседі. Айта кететін бір жәйт, барлық табиғи α -аминқышқылдары L -катар түзеді.

Оптикалық айналдырудың шамасы мен таңбасы радикалдар табиғатына және ерітінді рН-на байланысты. Эталон ретінде *D*-және *L*-глицерин альдегиді алынады:



Көптеген нәруыздардың сандық және сапалық құрамы анықталған.

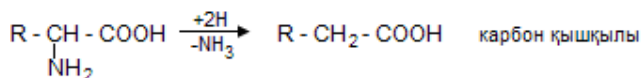
Адам үшін алмастырылмайтын аминқышқылдары: треонин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан, ал шартты түрде алмастыруға жатпайтындары – аргинин мен гистидин.

Әрбір аминқышқылдарының адам ағзасында жеке алмасу жолдары анықталған. Дегенмен, барлық аминқышқылдарына ортақ бірқатар өзгерістер тән, олар – *дезаминдеу, трансаминдеу, декарбоксилдеу* реакциялары.

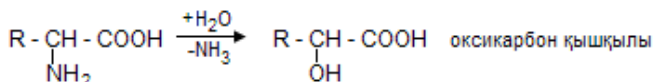
12.3. Аминқышқылдарына тән ерекше қасиеттер

1. Аминқышқылдарының дезаминдеу реакциясының төрт түрі бар. Бұл реакция кезінде аминтобы аммиак түрінде босап шығады [15,16, 17].

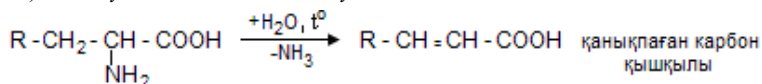
а) *тотықсыздана дезаминдеу:*



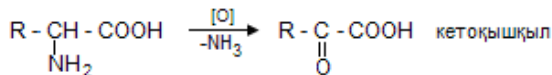
ә) *гидролиттік дезаминдеу:*



б) *молекулаішілік дезаминдеу:*

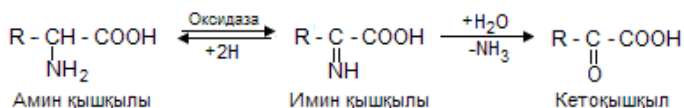


в) *тотықтыра дезаминдеу:*



Жануарлар, өсімдіктер мен микроорганизмдер үшін, әдетте, аминқышқылдарының тотыға дезаминденуі тән. Дегенмен басқа да дезаминдеу түрлерін байқауға болады, мысалы, бауыр мен терідегі гистидин молекулаішілік дезаминдеуге қатысады.

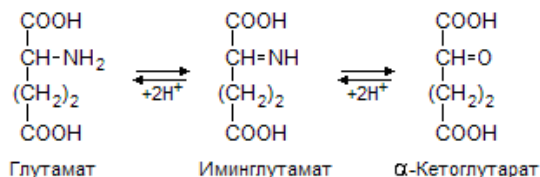
Тотыға дезаминденудің механизмі екі сатыда жүреді:



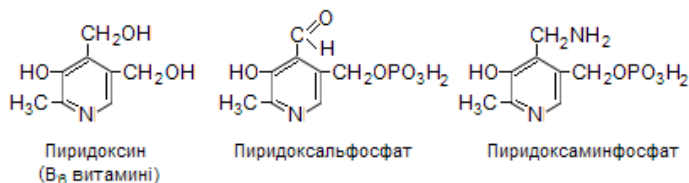
I-саты фермент қатысында, ал 2-саты өз бетімен атқарылады.

Осы жолмен табиғатта кездесетін барлық *L*-аминқышқылдары дезаминденеді, себебі рН-тың физиологиялық мәндерінде оксидаза ферменттерінің белсендігі өте жоғары болып келеді.

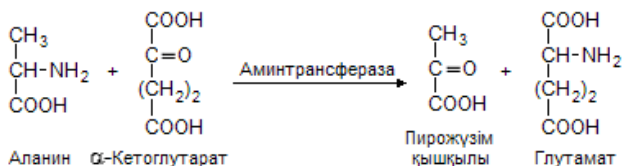
Глутаматдегидрогеназаның жоғары белсендігі салдарынан α -глутамин қышқылы да осы механизм бойынша дезаминденеді:



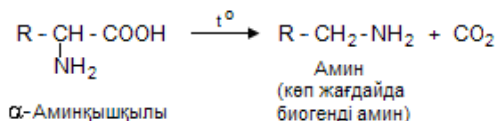
2. Басқа аминқышқылдары трансаминдеу реакциясы арқылы жанама дезаминденеді. Бұл кезде молекулалар арасында NH_2 -тобын аминқышқылынан α -кетокышқылға аралық аммиак түзбей тасымалдау жүреді. Бұл реакциялар қайтымды болып келеді де, трансаминаза ферменттері қатысында жүреді. Аталған үдеріс трансаминазалардың коферменті – пиридоксальфосфат қатысында (В6 дәруменінің туындысы) күшті байқалады.



Трансаминдеу реакциясының схемасы:

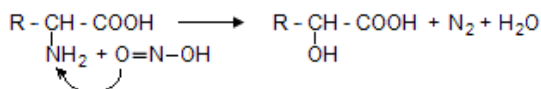


3. Декарбоксилдеу – аминқышқылындағы карбоксил тобының CO_2 түрінде бөлініп шығуы. Тірі ағзада декарбоксилдеудің төрт түрі орын алады. Олардың ішінде табиғи α -аминқышқылдарының көпшілігіне тән α -декарбоксилдеу реакциясы:

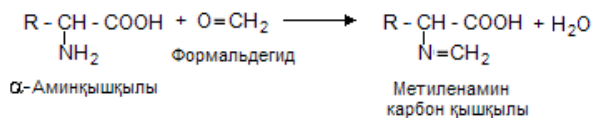


Фермент ретінде декарбоксилаза, кофермент ретінде пиридоксальфосфат қатысады.

Тірі ағзада жүретін дезаминдеу, трансаминдеу, декарбоксилдеу реакциялары биологиялық катализаторлар – ферменттер қатысында жүреді. Оларға өте жоғары талғамдық тән. Бұл реакцияларды пробиркаларда (*in vitro*) жүргізу үшін ерекше жағдай қажет, онда қоспалар және қажетсіз өнімдер көптеп түзіледі. Көп жағдайда дезаминдеу реакциясын *in vitro* жүргізу үшін α -аминқышқылдарына азотты қышқылмен әсер етеді, нәтижесінде α -аминтобы *ОН*-тобына алмасады:



Әрекеттесу нәтижесінде бөлініп шыққан азоттың көлемін ескере отырып, аминқышқылдарындағы, нәруыздар мен олардың гидролизденген өнімдеріндегі бос (байланыспаған) аминтоптарының саны жөнінде мәлімет алуға болады. Бұл тәсіл Ван-Слайк тәсілі деп аталады, ол табиғи азотты қосылыстардың көлемдік анализі кезінде қолданылады. Молекула құрамындағы бос гидроксил топтарын анықтау үшін Серенсен реакциясын (формальдегидпен титрлеу) қолданады:



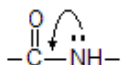
Формальдегид аминтобын байлайды да, босаған карбоксил тобы сілтімен титрленеді.

4. α -Аминқышқылдарының тағы бір ерекшелігі – олардың бір-бірімен полиамид түзіп, поликонденсациялану реакциясына қатысуы:

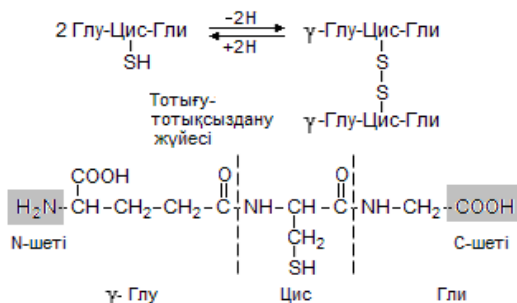


Өзінің карбоксил тобы арқылы пептидтік байланыс түзуге қатысатын аминқышқылдарына *-ил* жалғауы қосылады да, *COOH* тобы сақталған аминқышқылының аталуы сол қалпында сақталады.

Пептидтік топтағы барлық атомдар бір жазықтықтың бетінде орналасқан. Молекуладағы π, p -қосарлану нәтижесінде пептид тобы термодинамикалық тұрақты болып келеді.



Глутатион – тотығу-тотықсыздану үдерістеріне қатысатын барлық тірі жасушаларда кездесетін трипептид.



Сонымен, полипептидтердің ағзада жеке маңызы өте жоғары және олар нәруыздардың ыдырау өнімі болып табылады.

12.4. Нәруыздардың құрылысы және кеңістіктегі құрылымы

Нәруыздардың кеңістіктегі құрылымын анықтау – биологиялық химияның маңызды проблемаларының бірі. Қазіргі кезде нәруыз молекулаларының құрылымдық ұйымдасуының төрт деңгейі белгілі (*біріншілік, екіншілік, үшіншілік және төртіншілік құрылымдар*).

Полипептид молекуласындағы аминқышқылдарының реті оның *біріншілік құрылымын* береді. Нәруыздардың қызметі олардың біріншілік құрылымдарымен қатар көп ретте молекулаларының кеңістіктік құрылымдары, стереохимиялық ерекшеліктерімен анықталады. Мұндай мәліметтерді полипептидтердің екіншілік, үшіншілік және төртіншілік құрылымдарынан алуға болады. Олар, өз кезегінде, пептидтік байланыстың конформациясымен анықталады.

Амидтердегі $C-N$ байланысы (сол сияқты полипептидтерде де) азот атомының электрон жұбы мен $C=O$ π -байланысының қосарлануы нәтижесінде жай және қос байланыстардың арасында орналасады. Бұл $-CO-NH-$ фрагментінің жалпақ конформациясын тұрақтандырады, аминқышқылдық қалдықтар *трансoidтық* жағдайда болатындығы анықталған [18].

Тізбектің ішінде оңай конформациялық өзгерістерге түсе алатын иілгіш кәдімгі σ -байланыстармен қатар баяу қозғалатын пептидтік байланыстар да болады, олар таза қос байланыстар болмағандықтан конформациялық өтулерге түсе алады, бірақ ол өзгерістер баяу жүреді.

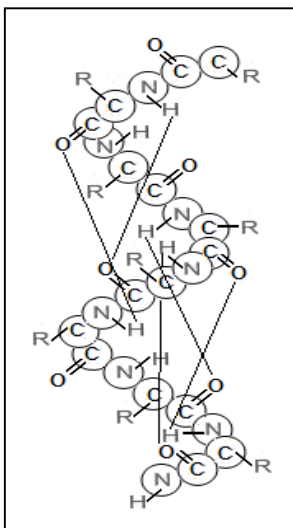
Тізбекте қатаң және қозғалғыш учаскелердің болуы оған эластикалық қасиеттер береді де, тізбек жағдайға байланысты құрылымын өзгерте алады.

Пептидтік байланыстардың бір ерекшелігі – әрбір бірінші аминқышқылдық қалдықтың карбонил топтары мен бесінші қалдықтың аминтоптары арасында ($-C=O \cdots H-N-$) сутектік байланыстардың түзілу мүмкіндігі. Егер мұндай байланыстар полипептидтік тізбектің ішінде пайда болса, бұл оның *α-спираль* деп аталатын спиральге бұралуына соқтырады. Спиральді құрылым *α-кератин*, *миоглобин*, *гемоглобин* сияқты полипептидтерде кездеседі. Әдетте, нәруыз тізбектері толық спиральді құрылымдар түзбейді. Мысалы, гемоглобиндегі спиральді учаскенің ұзындығы тізбектің жалпы ұзындығының 75%-ын алып жатыр.

Нәруыздардың құрылысын анықтау үшін олардың екі сипаттамасы, яғни аминқышқылдық құрамы (аминқышқылдарының табиғаты мен саны) және аминқышқылдық кезектесуінің маңызы зор.

Аминқышқылдық құрамы гидролизатты талдау арқылы анықталады. бн HCl ерітіндісінде нәруыздарды қайнатқанда барлық пептидтік байланыстар гидролизденеді:

Нәруыз $\xrightarrow[\text{қайнату}]{\text{бн } HCl, 24 \text{ сағат}}$ Аминқышқылдарының қоспасы $\rightarrow$ Талдау



Аминқышқылының табиғатын анықтау – өте күрделі және біраз уақыт алатын операция. Қазіргі кезде автоматты аминқышқылдарының анализаторлары бірнеше сағаттан кейін нәруыз гидролизатының құрамындағы аминқышқылдары туралы сапалық және сандық мағлұматтар бере алады. Анализатордың жұмыс істеу принципі электрофорез немесе хроматография тәсілдеріне негізделген.

Біріншілік құрылымды зерттеу тәсілдері:

- а) толық емес гидролиз;
- ә) аминқышқылдарының шеткі немесе соңғы *N*- және *C*- анықтау.

Полипептидтер (нәруыздар) қышқылдар, сілтілер немесе ферменттер қатысында оңай гидролизденеді:

НӘРУЫЗ $\rightarrow$ ПОЛИПЕПТИДТЕР $\rightarrow$ ОЛИГОПЕПТИДТЕР $\rightarrow$ АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫ

Кішігірім полипептидтер (олигопептидтер) зерттеуге ыңғайлы болып келеді де, гидролиз реакциясының жағдайын өзгерте отырып,

құрамы әртүрлі пептидтер алуға болады. Осындай кішігірім жарқыншақтардан нәруыз молекуласындағы аминқышқылдарының кезектесу ретін құрастырады.

Молекулааралық сутектік байланыстар болғанда жалпақ параллель конформация пайда болады, ол полипептидтердің β -катпарлы конформациясы деп аталатын бірнеше полипептидтік тізбектерден тұрады. Полипептидтердің катпарлы құрылымына мысал ретінде жібек жіптер түзетін нәруыздардың конформацияларын келтіруге болады.

Нәруыз молекулаларының α -спиральді немесе β -катпарлы конформацияларында болуы полипептидтердің *екіншілік құрылымын* анықтайды.

Сутектік байланыстардың беріктігінің төмен болуы сыртқы жағдайлардың салдарынан (рН, температура өзгеруі, механикалық әсерлер) екіншілік құрылымның оңай түрленуін тудырады.

Полипептидтердің *екіншілік құрылымының* тағы бір түрі ретінде *коллагеннің үштік спиралін* келтіруге болады. Коллаген – ең көп тараған нәруыз, оның ағзадағы үлесіне нәруыздардың жалпы мөлшерінің 30%-ы келеді. Басқа компоненттермен бірге ол коллагенді талшықтар түзеді, олар ағзаның дәнекер ұлпаларының негізгі массасын құрайды. Коллаген құрылымының негізінде тропколлаген полипептиді жатыр. Тропколлагеннің полипептидтік тізбегі шамамен 1000 аминқышқылдарының қалдықтарынан тұрады, спираль формасында. Параллель созылған үш жекелеген спиральдер суперспиральға шпиратылады, ол әрбір тізбектердің триплеттері арасындағы сутектік байланыстармен тұрақтанады. Ұзыннан сатылап орналастырылған тропколлагенді бірліктер коллаген талшығын түзеді. Тропколлагенді молекулалар өзара коваленттік байланыстармен байланысады. Мұндай жоғарыұйымдасқан көпөлшемді форма болғандықтан коллаген суда ерімейтін нәруыздарға жатады.

Коллаген құрылымы түзілген кезде С дәруменінің қатысуымен тотығу орын алады. Аскорбин қышқылының жетіспеуі коллаген синтезінің бұзылуына соқтырады, бұл өз кезегінде құрқұлақты (цинга) тудырады (сүйек және тіс ұлпаларының босаңсуы).

Полипептидтердің *үшіншілік құрылымы* бір де бір нәруыздың дұрыс α - немесе β -конформацияда болмауынан туындайды. Кеңістіктік ұйымдасудың жоғарырақ реттілігі полипептид тізбегінің иірімдерінің болуына байланысты болып келеді.

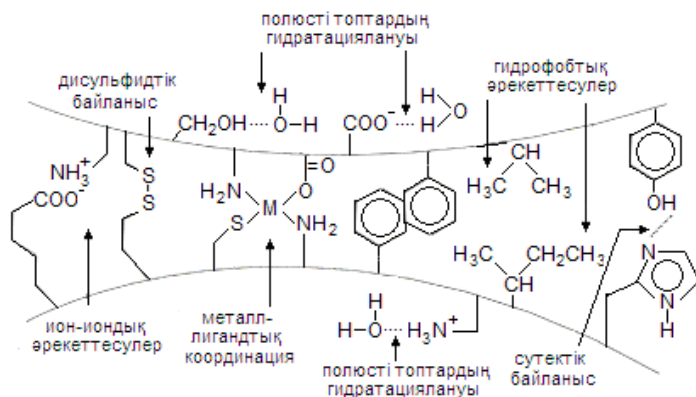
Мұндай иірімдердің болуының бір себебі – жекелеген звенолардың арасында сутектік байланыстардың түзілмеуінде (мысалы, пролин және гидроксипролин). Басқа себебі – аминқышқылдық қалдықтардағы функциялық орынбасарлардың өзара әрекеттесулерінде. Бұл ретте маңызды рөлді цистеин қалдықтарының арасындағы коваленттік байланыстар – дисульфидтік көпіршелер атқарады. Мұндай дисульфидтік көпіршелер өзара бір полипептидтік тізбектің учаскелерін байланыстырады, мысалы, рибонуклеаза молекуласында 4 молекулаішілік дисульфидтік байланыстар болады. Көп жағдайда

нәруыз бір-бірімен дисульфидтік көпіршелермен қосылған бірнеше тізбектерден тұрады.

Диаминдикарбон қышқылы қалдығының аминтобы мен аминдикарбон қышқылы қалдығының карбоксил тобы арасындағы *ион-иондық әрекеттесу* де біршама берік болып келеді.

Металлпротеиндер үшін металл-лигандтық координацияның да маңызы айтарлықтай, өйткені аминқышқылдары (олай болса полипептидтер де) ішкікешенді қосылыстар – хелаттарды оңай түзеді.

Сонымен қатар, белгілі бір үлесті гидрофобты әрекеттесулер де қосады, олар сулы ерітінділердегі қаныққан және ароматты аминқышқылдары қалдықтарындағы полюссіз топтардың арасындағы гидрофобтық әрекеттесулердің нәтижесінде пайда болады ($-R \cdots R$ - немесе $-Ar \cdots Ar-$)



Пептидтердің полюсті және ионды бөліктері сутектік байланыстар немесе ион-дипольдік әрекеттесулер арқылы гидраттала алады.

Аминқышқылдық қалдықтар мен молекулалардың арасындағы әрекеттесулердің келтірілген әртүрлі варианты суретте берілген.

Нәтижесінде әрбір табиғи полипептидтің молекуласының биоорталарда күрделі жеке конформациясы болады, олардағы α -спираль мен β -қатталған беттің ретті құрылымдарының жекелеген учаскелері күрделі иірімдермен, тұзақтармен алмасып отырады және т.т.

Әрбір полипептид молекуласының химиялық құрамы мен кеңістіктік конформациясының бірлігі оның ерекше байқалатын биохимиялық жеке әсерін анықтайды. Мұны айрықша полипептидтерге жататын ферменттердің спецификалық әсерінен байқауға болады. Реакцияға пептидтің барлығы емес, оның тек қана кішігірім бөлігі – белсенді орталығы қатысады. Үшіншілік құрылымнан түзілген белсенді орталықтың конфигурациясы ферменттің спецификалық әсерін анықтайды.

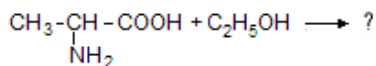
Полипептидтердің конфигурациялары сыртқы факторлардың әсеріне өте сезімтал келеді. Мысалы, әлсіз тотықсыздандырғыштар немесе тотықтырғыштардың әсерінен дисульфидтік байланыстар үзілуі немесе, керісінше, түзілуі мүмкін, ортаның рН-ының өзгеруі ион-иондық әрекеттесулердің және сутектік байланыстардың болуына күшті әсер етеді. Ерітіндінің иондық күшінің өзгеруі иондық және полюстік әрекеттесулердің барлық түрлеріне күшті ықпал жасайды. Еріткішті алмастыру сутектік байланыстардың байқалу дәрежесіне және гидрофобтық әрекеттесулерге әсер етеді. Температураны жоғарылатқанда нәруыздардың денатурациясы байқалады, яғни қайтымсыз конформациялық (немесе химиялық) өзгерістер орын алады, осының салдарынан белсенді орталық бұзылады.

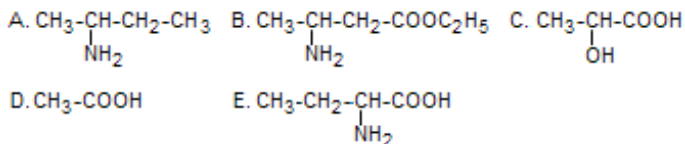
Полипептидтердің *төртіншілік құрылымы* олардың нәруыздық кешендерге бірігуін анықтайды. Бұл, әдетте, сутектік немесе гидрофобтық әрекеттесулердің нәтижесінде байқалады. Мысалы, гемоглобинде төрт өзара жұптасқан суббірліктер біріккен.

Сонымен қатар, көптеген табиғи полипептидтер фосфор қышқылының қалдықтарымен (фосфопротеидтер), липидтермен (липопротеидтер), көмірсулармен (гликопротеидтер), металдардың катиондарымен (металлопротеидтер), нуклеин қышқылдарымен (нуклеопротеидтер) байланысқан [13].

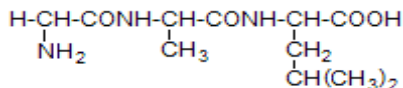
ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Қосымша $-NH_2$ тобы кіретін алифатты радикалы бар α -аминқышқылдарын тандап алындар:
 - A. триптофан, цистеин
 - B. серин, глутамин қышқылы
 - C. лизин, аргинин
 - D. цистеин, аргинин, валин
 - E. валин, лейцин
2. Мына α -аминқышқылдарының ішіндегі алмастыруға жатпайтындарын көрсетіндер:
 - A. цистеин
 - B. метионин
 - C. гистидин
 - D. пролин
 - E. барлық келтірілген аминқышқылдары алмастырылмайтын аминқышқылдары
3. Мына реакцияның нәтижесінде түзілетін қосылыс:





4. **Ала-Вал** дипептидін белсендіру және қорғау операцияларын қолданып синтездеуді көрсетіңдер:
 1. Адам ағзасында бұл дипептид ферменттердің көмегімен синтезделеді.
 2. Бұл дипептидтегі амидтік байланысты түзетін функциялық топтар белсенді болулары керек.
 3. Аланиннің аминтобы және валиннің карбоксил тобы белсенді болулары керек
 4. Аланиннің аминтобын және валиннің карбоксил тобын алдын-ала қорғау
 - A. 1
 - B. 2
 - C. 2, 4
 - D. 3, 4
 - E. барлығы
5. Ферменттердің нәруыздарға стереоспецификалық әсерін былайша түсіндіруге болады:
 - A. нәруыздардың құрылысының күрделілігімен
 - B. нәруызды құрайтын α -аминқышқылдарының құрамында $-\text{NH}_2$ тобының болуымен
 - C. α -аминқышқылдарының құрамында карбоксил тобының болуымен
 - D. нәруыздарды құрастыру үшін тек L -қатарының энантиомерлерін қолданылуымен
 - E. нәруыздардың ішкі тұздар түзу қабілетімен
6. Нәруыздардың үшіншілік құрылымын түзуге қатысатын байланыстарды таңдап алыңдар:
 1. Электрстатикалық әрекеттесулер
 2. Гидрофобтық әрекеттесулер
 3. Сутектік және дисульфидтік байланыстар
 4. Сутектік байланыстар және полипептидтік тізбектердің арасындағы гидрофобтық әрекеттесулер
 - A. 1
 - B. 2, 3
 - C. 1, 2, 4
 - D. 5
 - E. 3, 5
7. Мына трипептидтің дұрыс аталуын көрсетіңдер:



- А. валил-глицил-треонин
 В. глицил-аланил-лейцин
 С. изолейцил-лейцил-глицин
 D. метионил-серил-аланин
 Е. валил-лизил-аргинин
8. **α -Аминмай қышқылынан судың молекуласы бөлініп шыққанда түзілетін қосылысты анықтаңдар:**
 А. амин
 В. дикетопиперазин
 С. γ -бутиролактон
 D. γ -бутиролактама
 Е. май қышқылы
9. **Қайта аминдеу реакциясы *in vivo* қайсы коферменттің қатысында атқарылады:**
 А. кофермент Q
 В. пиридоксальфосфат
 С. нукдеотидтер
 D. кофермент А
 Е. кокарбоксилаза
10. **Нәруыздардың екіншілік құрылымдарының түрі болып табылады:**
 1. **α -Спираль**
 2. **β -Қатталған парақтар**
 3.**Коллаген спиралі**
 4.**«Жоңышқаның жапырағы»**
 А. 1
 В. 1 және 2
 С. 1, 2, 3
 D. 4
 Е. 3 және 4
11. **Глобулалық (сфералық) нәруыздар үшін α -спиральдық құрылым тән. Глобулалық нәруыздарға мысалдар келтіріңдер:**
 1.**Альбумин (жұмыртқаның нәруызы)**
 2.**Глобин (гемоглобиннің құрамындағы)**
 3.**Миоглобин**
 4. **β -Кератин**
 5.**Миоинозин**
 А. 1 және 2
 В. 2 және 3
 С. 4 және 5
 D. 1, 2, 3

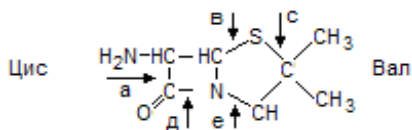
- Е. 3 және 5
12. **Фибриллярлық нәруыздар үшін қатталған парақтың құрылымы тән. Олардың талшықты құрылысы бар, суда ерімейді. Фибриллярлық нәруыздарға жататын нәруыздарды таңдап алыңдар:**
1.Альбумин (жұмыртқаның нәруызы)
2.Глобин (гемоглобиннің құрамындағы)
3. Миоглобин
4. β -Кератин
5. Миоинозин
А. 1 және 2
В. 2 және 3
С. 4 және 5
D. 1, 2, 3
Е. 3 және 5
13. **Нәруыздардың екіншілік құрылымын бекітетін негізгі байланыстың түрін көрсетіндер:**
А. сутектік
В. гидрофобтық әрекеттесу
С. иондық
D. дисульфидтік
Е. амидтік
14. **Нәруыздардың біріншілік құрылымын анықтайтын байланыстың түрін таңдап алыңдар:**
А. сутектік
В. гидрофобтық әрекеттесу
С. иондық
D. дисульфидтік
Е. амидтік
15. **α -Аминқышқылдарына жалпы сапалық реакцияны көрсетіндер:**
А. нингидринді реакция
В. ксантопротеинді реакция
С. Эрлих реакциясы
D. Эдман реакциясы
Е. қорғасын ацетатымен реакция
16. **Нәруыздар мен пептидтердегі пептидтік байланыстарды ашу үшін қолданылатын реакция:**
А. нингидринді реакция
В. ксантопротеинді реакция
С. Эрлих реакциясы
D. Эдман реакциясы
Е. биурет реакциясы
17. **Адам ағзасының нәруыздарын құрастыру үшін қатысатын аминқышқылдары:**

- А. α -аминқышқылдарының тек қана D-қатарының стереоизомерлері
- В. α -аминқышқылдарының тек қана L-қатарының стереоизомерлері
- С. β -аминқышқылдарының тек қана L-қатарының стереоизомерлері
- Д. α -аминқышқылдарының D- және L-қатарларының стереоизомерлері
- Е. β -аминқышқылдарының D- және L-қатарларының стереоизомерлері

18. **Адамның жаттау қабілетін ынталандыратын вазопрессин гормоны нонапептид болып табылады. Олай болса, оның құрамын көрсетіндер:**

- А. 8 α -аминқышқылдарының буындары және 8 пептидтік байланыстары бар
- В. 9 α -аминқышқылдарының буындары және 9 пептидтік байланыстары бар
- С. 9 α -аминқышқылдарының буындары және 8 пептидтік байланыстары бар
- Д. 10 α -аминқышқылдарының буындары және 10 пептидтік байланыстары бар
- Е. 10 α -аминқышқылдарының буындары және 9 пептидтік байланыстары бар

19. **6-Аминопенициллин қышқылы – антибиотиктердің құрылымдық негізі, оны валин мен цистеиннен құралған дипептид ретінде қарастыруға болады. Молекуладағы амидтік байланысты көрсетіндер:**



- А. а
- В. в
- С. с
- Д. д
- Е. е

20. **α -Аминқышқылдары органикалық қосылыстардың мына тобына жатады:**

- А. монофункциялық қосылыстар
- В. полифункциялық қосылыстар
- С. гетерофункциялық қосылыстар
- Д. қосылыстың тобын анықтау үшін аминқышқылының құрамын білу керек

Е. аминқышқылдарын қосылыстардың нақты бір тобына жатқызу мүмкін емес

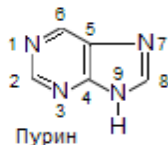
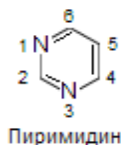
13. ГЕТЕРОЦИКЛДІ ПИРИМИДИН ЖӘНЕ ПУРИН НЕГІЗДЕРІ. НУКЛЕИН ҚЫШҚЫЛДАРЫ

Тақырыпты игеру жоспары:

- 13.1. Нуклеин қышқылдарының маңызды қызметі.
- 13.2. Пиримидин және пурин негіздері, олардың нуклеин қышқылдарын түзуге қатысуы.
- 13.3. Нуклеозидтер мен нуклеотидтердің және олардың туындыларының құрылымы.
- 13.4. Полинуклеотидтер (ДНҚ, РНҚ), олардың кеңістіктегі құрылымы.
- 13.4.1. Нуклеин қышқылдарының біріншілік құрылымы.
- 13.4.2. ДНҚ молекуласының екіншілік құрылымы.

13.1. Нуклеин қышқылдарының маңызды қызметі

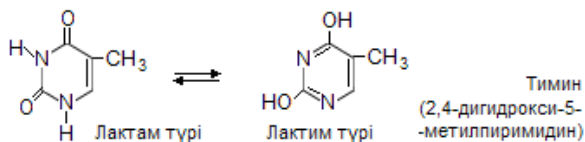
Нуклеин қышқылдары басқа биополимерлерге тән емес бірқатар биологиялық қызметтер атқарады: тұқым қуалаушылық мәліметтерді жинақтап, ұрпақтан ұрпаққа жеткізу; барлық жасушалардың нәруыздарын бағдарламалық синтездеу арқылы осы тұқым қуалаушылық механизмдеріне тікелей қатысу, т.с.с. Сонымен қатар нуклеин қышқылының құрылым бірліктері кофакторлар ретінде де зат алмасу үдерістеріне, энергияның жинақталуына, тасымалданып, өзгеруіне қатысады [2, 197 б].



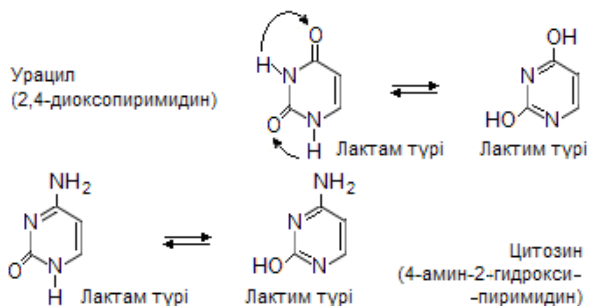
Нуклеин қышқылдары – молекулалық массалары 20000-нан бірнеше миллион болып келетін жоғарғы молекулалық қосылыстар. Нуклеин қышқылдарын толық гидролиздегенде нуклеин негіздері (пиримидин және пурин), көмірсулар (рибоза және дезоксирибоза), фосфор қышқылы алынады.

13.2. Пиримидин және пурин негіздері, олардың нуклеин қышқылдарын түзуге қатысуы

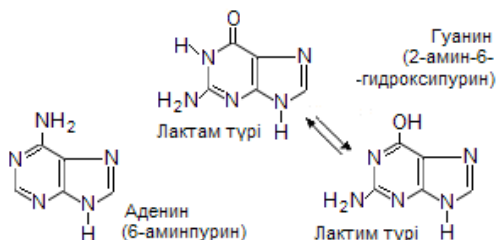
Пиримидин және пурин негіздеріне екі ароматты гетероциклді қосылыстар – пиримидин мен пуриннің туындылары жатады.



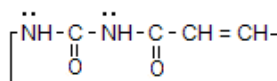
Нуклеин қышқылдарының құрамында үш пиримидин негіздерін – урацил, тимин және цитозинді кездестіруге болады.



Нуклеин қышқылының гидролизаттарында тұрақты түрде кездесетін екі пурин негіздері – аденин мен гуанин.



Сөйтіп, азотты негіздер (пиримидин мен пуриннің туындылары) ортаның рН-ына байланысты екі таутомерлік түрде кездесе алады. Эксперимент жүзінде барлық нуклеин қышқылдарына лактам түрі тән екені дәлелденген. Бұл түрдің жоғары тұрақтылығы «амид азотының» бос электрон жұбы мен қос байланыстың қосарлануына байланысты (p , π -қосарлану):



Осының нәтижесінде лактам және лактим формаларының делокализациялану энергияларының айырмасы 42 кДж/моль.

13.3. Нуклеозидтер мен нуклеотидтердің және олардың туындыларының құрылымы

Нуклеин қышқылдарының гидролизі кезінде *нуклеотидтер* деп аталатын заттардың қоспасы түзіледі.

Мононуклеотидтер – нуклеин қышқылдарының құрылым бірлігі, сондықтан нуклеин қышқылдарын кейде *полинуклеотидтер* деп те атайды.

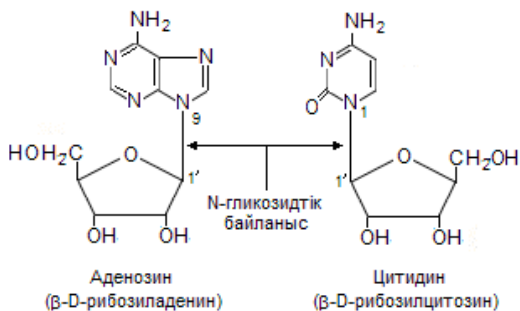
Мононуклеотидтердің құрамына міндетті түрде үш компонент кіреді: азотты негіз (пиримидин немесе пурин туындысы), көмірсу (рибоза немесе дезоксирибоза) және фосфор қышқылы. Бұл үшкомпонентті құрылымның орталық бөлігінде көмірсу орналасады.

Азотты негіз бен көмірсудың (пентоза) қосылысын, яғни екікомпонентті жүйені, *нуклеозид* деп атайды. Ол нуклеотидтерден негіздік ортада немесе нуклеотидаза ферментінің қатысында фосфор қышқылын бөліп алғанда түзіледі.

Нуклеозид құрамындағы пиримидин немесе пурин негіздері көмірсумен *N*-гликозидтік байланыс арқылы қосылған. Биологиялық жүйелердегі нуклеозидтердің құрамындағы рибоза немесе дезоксирибоза β -конфигурацияда болады.

N-гликозид байланысын түзу үшін пиримидинді нуклеотидтердегі пиримидиннің *N*-1, пентозаның *C*-1 атомдары, ал пуринді нуклеотидтердегі пуриннің *N*-9, пентозаның *C*-1 атомдары қатысады.

Пиримидин мен пурин негіздеріндегі көміртегі атомдарын рибоза мен дезоксирибозадағы көміртегі атомдарынан ажырату үшін пентозадағы көміртегі атомдарын “штрихпен” белгілеу ұсынылған. Мысалы, *C*-1' немесе *C*-3', т.т.



Нуклеозидтердегі *N*-гликозидтік байланыс қышқыл ортада үзіледі (ағзадан тыс), ал ағзада бұл реакция кілегей қабығы мен ішек қабатының жасушаларында арнайы нуклеозидфосфорилаза ферментінің қатысында жүреді. Нуклеозидтер мен нуклеотидтердің аталуы 8-кестеде берілген.

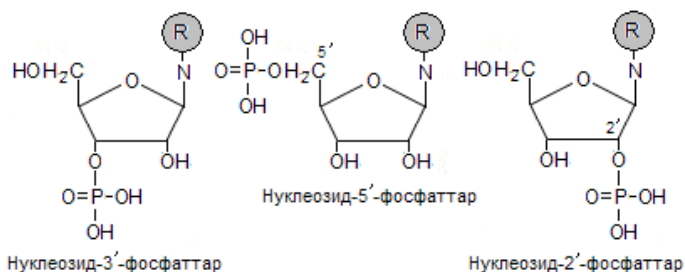
8-кесте

Нуклеозидтер мен мононуклеотидтердің аталуы

	Нуклеозидтер	Мононуклеотидтер	
--	--------------	------------------	--

Азотты негіз	негіз + пентоза	нуклеозид + фосфор қышқылы	Қысқартылған аталуы
ПИРИМИДИНДІ			
Урацил	Уридин	Уридил қышқылы	УМФ
Тимин	Тимидин	Тимидил қышқылы	ТМФ
Цитозин	Цитидин	Цитидил қышқылы	ЦМФ
ПУРИНДІ			
Аденин	Аденозин	Аденил қышқылы	АМФ
Гуанин	Гуанозин	Гуанил қышқылы	ГМФ

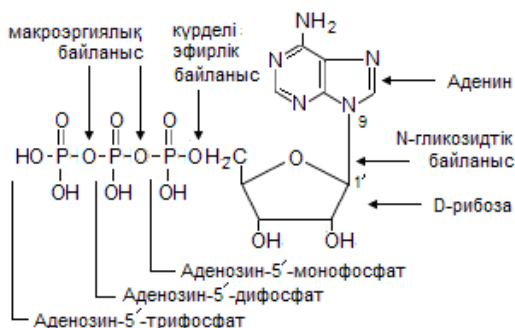
Нуклеозидтер пентоза гидроксилінің қатысында фосфор қышқылымен ацилдеу реакциясына түседі. Пентозадағы фосфор қышқылы қалдығының орнына қарай үш түрлі нуклеотидтерді алуға болады. Мысалы:



Мононуклеотидтердің нуклеин қышқылдарының мономерлері ретінде ғана емес, сонымен қатар жеке маңызы да жоғары. Олар бос күйінде жасушаларда зат алмасу үдерістеріне қатысады (коферменттер).

Мононуклеотидтер фосфор қышқылымен әрекеттесіп, фосфоангидрид байланысын түзеді, нәтижесінде *нуклеозиддифосфаттар* алынады. Одан әрі олар нуклеозидтрифосфаттарға өтеді. Осы нуклеозидтрифосфаттар жасушаларда нуклеин қышқылдарының ферменттік синтезіне қатысады. Сонымен қатар көптеген биополимерлердің синтезі кезінде нуклеозидтрифосфаттар химиялық заттарды тасымалдаушылар болып табылады.

Нуклеозидтрифосфаттардың ішінде ең көп тарағаны және өте маңызды рөл атқаратыны – аденозинтрифосфат(АТФ):



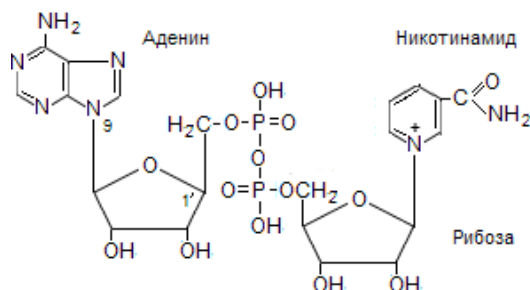
Аденозин-5'-трифосфат (АТФ) жануарлар мен өсімдіктердің барлық жасушаларында, ал өте көп мөлшерде қаңқаның бұлшық еттерінде кездеседі. Химиялық құрылымы жағынан АТФ молекуласы нуклеотид болғанымен басқа нуклеотидтерден ең басты айырмашылығы – оның құрамында фосфор қышқылының үш қалдығы байланысқан, сондықтан ол өте тұрақсыз болып келеді. Ферменттің әсерінен АТФ молекуласындағы фосфор топтары арасындағы байланыстар үзіліп, оларға су молекулары қосылады да, фосфор қышқылының молекуласы босап шығады. Бір молекула фосфор қышқылы босап шыққанда АТФ АДФ-қа өтеді (аденозиндифосфат), ал екі молекула H_3PO_4 босағанда ол АМФ-қа айналады (аденозинмонофосфат).

АТФ құрамынан фосфор қышқылының әрбір молекуласы гидролиз нәтижесінде түзілгенде шамамен 40 кДж энергия бөлініп шығады. Бұл энергия бұлшық еттердің тартылуына, нәруыздардың, липидтердің, нуклеин қышқылдарының биосинтезіне жұмсалады.

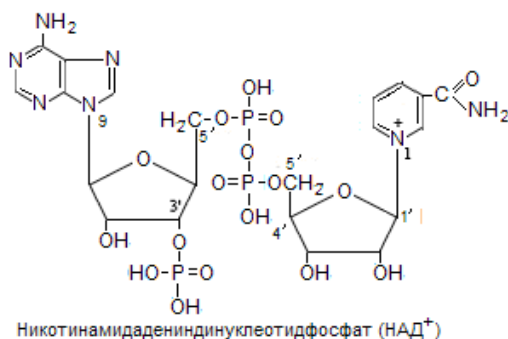
Сөйтіп, АТФ макроэнергиялық қосылыс болып табылады (жасуша ішіндегі энергияның қоры), ол – ағзадағы биохимиялық үдерістердің қозғаушы күші.

Нуклеотидтер болып келетін биологиялық маңызды қосылыстар – *коферменттердің* атқаратын рөлі өте зор. Олар екі бөліктен тұрады: біріншісі – мононуклеотид, ол әмбебап қызмет атқарады, оның құрамына аденил қышқылы кіреді, ал екінші бөлігі – ерекше нуклеотид, оның құрамындағы азотты негіз – сәйкес дәрумен болып келеді.

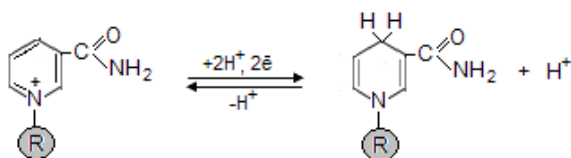
1. *Никотинамидадениндинуклеотид* (НАД⁺). Бұл кофермент аденин қышқылының бір молекуласынан және азотты негізі никотин қышқылының амиді болып келетін екінші ерекше мононуклеотидтің молекуласынан құралған. Бұл мононуклеотидтер бір-бірімен пиррофосфат байланысымен қосылған:



2. *Никотинамидадениндинуклеотидфосфат* та (НАДФ^+) динуклеотид болып келеді, ал оның құрамындағы үш фосфор қышқылы калдықтарының екеуі пиррофосфат байланысымен қосылған:



Бұл нуклеотидтер нәруыз бөлігімен тек қана катализдік реакциялар кезінде ғана қосыла алатындықтан кәдімгі коферменттер болып саналады. НАД^+ және НАДФ^+ коферменттері тотығу-тотықсыздану үдерістеріне қатысады да, сутегін тасымалдайды. Тасымал олардың құрамындағы никотин қышқылының амидіне байланысты. Осы коферменттердің қайтымды гидрлену-дегидрленуін төмендегідей көрсетуге болады:



3. *Нуклеин қышқылдары*. Үшкомпонетті құрылым болып келетін мононуклеотидтер бір-бірімен қосылғанда полинуклеотидтер түзіледі. Дезоксирибонуклеотидтерден түзілген полинуклеотидтер дезоксирибонуклеин қышқылдары (ДНК), ал рибонуклеотидтерден

түзілген полинуклеотидтер *рибонуклеин қышқылдары* (РНҚ) деп аталады.

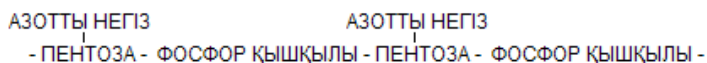
Нуклеин қышқылдарының біріншілік және екіншілік құрылымы болады.

13.4. Полинуклеотидтер (ДНҚ, РНҚ), олардың кеңістіктегі құрылысы

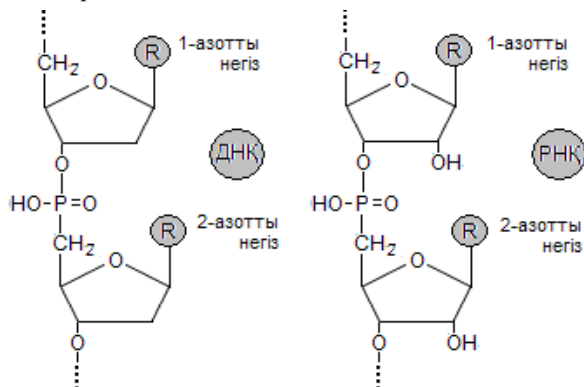
13.4.1. Нуклеин қышқылдарының біріншілік құрылымы

ДНҚ және РНҚ полинуклеотид тізбегіндегі мононуклеотидтер қалдықтарының орналасу реті нуклеин қышқылдарының біріншілік құрылымын береді. Ол 3',5'-фосфоэфир байланыстарымен тұрақтанады. Нуклеин қышқылдарының молекулалық массалары өте үлкен болғандықтан барлық біздерге белгілі ДНҚ мен РНҚ молекулаларының біріншілік құрылымын анықтау өте қиын мәселе. Дегенмен анықталған бір жәйт – барлық нуклеин қышқылдарындағы нуклеотид қалдықтары бір-бірімен 3',5'-фосфоэфир байланыстарымен қосылғандығы [19].

Нуклеин қышқылдарының негізгі құрылымын төмендегідей схемамен көрсетуге болады.



Нуклеотидаралық байланысты түзуге 3'- және 5'-жағдайдағы гидроксил топтары қатысады.



Қазіргі кезде барлық дерлік *m*-РНҚ молекулаларының біріншілік құрылымы анықталған. РНҚ молекуласы полинуклеотид тізбегінің бір шетінде әрқашанда бос монофосфат эфирі кездеседі де, оны 5'-шеті деп белгілейді. Ал қарама-қарсы шетінде фосфат қалдығы болмайды да, оның орнында 2'- және 3'-гидроксил топтары бос нуклеотид орналасады.

РНҚ молекуласының біріншілік құрылымын анықтауда сатылы гидролиз тәсілі шешуші рөл атқарады. Бұл әдіс бойынша нуклеин

қышқылы молекуласының бір шетінен экзонуклеаза ферменттерінің қатысында біртіндеп моонуклеотидтерді үзіп алады.

Белгілі бір ДНҚ молекуласының біріншілік құрылымы осы күнге дейін анықталған жоқ. Бұған кедергі – олардың өте үлкен молекулалық массалары. Ең қарапайым әрі кішкентай вирус молекуласының өзі миллиондаған нуклеотид қалдықтарынан тұрады.

13.4.2. ДНҚ молекуласының екіншілік құрылымы

Дезоксирибонуклеин қышқылдарын әртүрлі тәсілдермен зерттегенде төмендегідей заңдылықтар табылды:

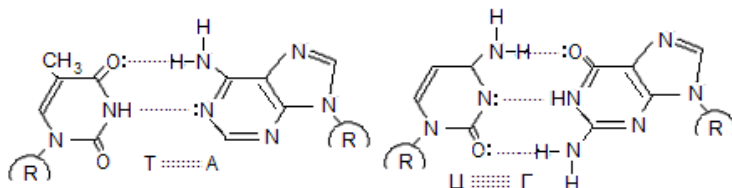
1. ДНҚ макромолекуласының құрылысы қатаң тәртіппен қайталанып отырады.

2. Пиримидин негіздерінің қосындысы әрқашанда пурин негіздерінің қосындысына тең.

3. Аденин молекуласының қалдықтары тимин молекулаларының санына, ал цитозиннің саны гуанин молекулалары қалдықтарының санына тең.

Бұл анықталған фактілерді (Э.Чаргафф ережелері) түсіндіру үшін 1958 ж. Джеймс Уотсон мен Френсис Крик қос спиральдан тұратын ДНҚ-ның кеңістіктегі моделін ұсынды. Сөйтіп, қазіргі кездегі қалыптасқан көзқарас бойынша ДНҚ бір-біріне оралған екі полипептид тізбегінен тұрады. Бұл екі тізбек көмірсу және фосфат топтарының қалдықтарынан құралған да, бір-бірімен азотты негіздермен байланысқан. Бір тізбектің азотты негізі сутектік байланыстар арқылы екінші тізбектің азотты негізімен байланысады. Бұл кезде аденин тиминге, ал гуанин цитозинге тартылады.

Адениннің тиминмен, гуаниннің цитозинмен талғамды әрекеттесуін *комплементарлық* деген терминмен белгілейді де, сәйкес азотты негіздерді комплементарлы негіздер деп айқындалады. Негіздердің арасында түзілген сутектік байланыстың ұзындығы 0,3 нм, спиральдің ара қашықтығы 3,4 нм болады [19].



Сөйтіп, жекелеген негіздер ғана комплементарлы болып қана қоймай, ДНҚ-ның дезоксирибонуклеотид тізбектері де жалпы алғанда комплементарлы болып келеді, бұл молекуланың жинақы, әрі тұрақты болуына ықпал жасайды.

Соңғы кездегі мәліметтерге қарағанда қос спиральдан тұратын құрылымның тұрақтануына осы екі спиральдің ортасында орналасқан комплементарлы негіздердің гидрофобты әрекеттесуінің маңызы зор.

Шамасы сутектік байланыстар негіздердің талғамды қосылуына мүмкіндік береді.

ДНҚ құрамындағы негіздердің екі және үш сутектік байланыстар түзуі таутомерия құбылысымен ұқсас келеді. Әрбір негіз белгілі бір таутомерлік күйде болады, бірақ кез келген уақытта олардың бірнешеуі тұрақсыз күйге өтуі мүмкін. Бұл жағдай әртүрлі мутация құбылыстарын түсіндіруге мүмкіндік береді.

ДНҚ-ның генетикалық мәліметтерді сақтап, оны ұрпақтан ұрпаққа жеткізуде маңызды рөл атқаратыны биология курсынан белгілі. Жасушаларда рибонуклеин қышқылдарының негізгі үш түрі болатыны да анықталған, олар: ақпараттық (информациялық) немесе матрицалық РНҚ (м-РНҚ), рибосомалық РНҚ (р-РНҚ), тасымалдаушы немесе транспорттық РНҚ (т-РНҚ). Барлық аталған РНҚ белгілі бір молекулалық масса және нуклеотидтік құраммен сипатталады. Олар бір тізбекті болып келеді. РНҚ-ның әрбір түрі бірнеше молекулалық топтардан тұрады. Рибосомалық РНҚ үшін үш негізгі топтар тән, тасымал РНҚ құрамына 60-қа дейін әртүрлі молекулалық топтар кіреді. м-РНҚ жүздеген, кейде мыңдаған, топтардан құралады. Жасушалардың көпшілігінде РНҚ мөлшері ДНҚ мөлшерінен 6-10 есе көп болып келеді.

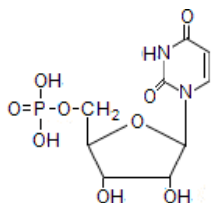
т-РНҚ молекулалары басқа нуклеин қышқылдарының молекулаларына карағанда кішірек болатынын атап кету қажет.

Барлық т-РНҚ молекулаларының құрамында рибосомалармен әрекеттесетін бөліктері бар. Сонымен қатар м-РНҚ тринуклеотид тізбегіне комплементарлы болып келетін (кодонға) т-РНҚ құрамындағы ерекше үш нуклеотид тізбегін *антикодон* деп атайды, ол нәруыз молекуласына нақты амин қышқылының енуін бақылап, алдын-ала белгілеп (кодтап) отырады.

Сөйтіп, тасымалдаушы РНҚ нәруыз синтезі кезінде рибосомаға нақты аминқышқылдарын жеткізіп отыруға жауапты.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

- 1. Мына анықтамаға сәйкес келетін қосылыстарды анықтаңдар: «Көмірсу қалдығымен байланысқан, өз кезегінде фосфор қышқылымен этерификацияланған үш компонентті құрылымдар»:**
 - A. аминқышқылдары
 - B. нуклеин қышқылдары
 - C. нуклеотидтер
 - D. нуклеозидтер
 - E. күрделі көмірсулар
- 2. Мына келтірілген формула сәйкес келетін қарапайым нуклеотидті атаңдар:**

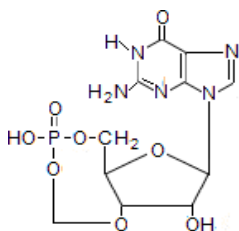


- А. аденозинмонофосфат
 В. гуанозинмонофосфат
 С. уридинмонофосфат
 D. цитидинмонофосфат
 E. тимидинмонофосфат
3. **Нуклеинді негіздерге тән таутомерияның түрін көрсетіндер:**
 А. лактим-лактамды
 В. кето-енолды
 С. цикло-оксо
 D. таутомерияның барлық түрлері тән
 E. таутомерия тән емес
4. **Мына гетероциклді негіздердің ішінен ДНҚ құрамына кіретін комплементарлық негіздердің жұбын көрсетіндер:**
 1. Урацил 2. Аденин 3. Гуанин 4. 1-метилгуанин
 5. Тимин
 А. 1 және 2
 В. 2 және 3
 С. 4 және 5
 D. 2 және 5
 E. 2 және 4
5. **Псевдоуридин нуклеозиді құрылысының басқа нуклеозидтерден өзгешелігі неде?:**
 А. ол *N*-нуклеозидтерге жатады
 В. *C*-нуклеозид
 С. *O*-нуклеозид
 D. өзгешелігі көмірсу қалдығында
 E. ешқандай өзгешелік жоқ
6. **Тек қана ДНҚ құрамына кіретін гетероциклді негізді тандап алыңдар:**
 А. урацил
 В. тимин
 С. цитозин
 D. гуанин
 E. аденин
7. **Негіздердің кезектілігі АЦТ болатын ДНҚ тізбегіне басқа ДНҚ тізбегінің комплементарлы болып келетін бөлігін анықтаңдар:**
 А. ЦАГ

- B. ТГА
- C. ГАЦ
- D. ТАЦ
- E. ЦГА

8. РНҚ құрылымдық компоненті болатын пентозаны таңдап алыңдар:
- A. *L*-рибоза
 - B. *D*-ксилоза
 - C. *D*-рибоза
 - D. 2-дезоксид-*D*-рибоза
 - E. 2-дезоксид-*L*-рибоза

9. Мына формула сәйкес келетін нуклеотид:



- A. аденозин-3'-5'-циклофосфат
 - B. аденозин-3'-фосфат
 - C. гуанозин-3'-5'-циклофосфат
 - D. гуанозин-5'-фосфат
 - E. гуанозин-3'-фосфат
10. Нуклеотидтердегі пентоза мен фосфаттың; пентоза мен негіздің арасындағы байланыстың түрін сәйкесінше көрсетіңдер:
- A. күрделіэфирлік; гликозидтік
 - B. жай эфирлік; гликозидтік
 - C. күрделіэфирлік; амидтік
 - D. күрделіэфирлік; сутектік
 - E. сутектік; гликозидтік
11. Нуклеотидтерге қышқылдық сипат және ионданған жағдай тән болғандықтан, оларды бөліп алу және анықтау үшін қолданылатын әдісті анықтаңдар:
- A. УК-спектроскопия
 - B. ИҚ-спектроскопия
 - C. электрофорез
 - D. кондуктометрия
 - E. химиялық гидролиз
12. Ароматты сипат тән болғандықтан пиримидинді және пуринді негіздер 260 нм маңында жарықты айтарлықтай

сіңіреді, сондықтан оларды мына әдістің көмегімен анықтайды:

- A. УК-спектроскопия
- B. ИҚ-спектроскопия
- C. электрофорез
- D. кондуктометрия
- E. химиялық гидролиз

13. ДНҚ құрамындағы комплементарлы нуклеин негіздерінің жұптарын көрсетіндр:

- A. Т-А; Ц-Г
- B. У-А; Ц-Г
- C. А-Г; Т-Ц
- D. А-Г; У-Ц
- E. Т-Г; А-Ц

14. ДНҚ-ның маңызды тұқым қуалау белгілерін сақтайтын және тасымалдайтын қызметінің химиялық негізі:

- A. тізбектердің бір-біріне ұқсас болуы
- B. тізбектердің комплементарлығы
- C. екіншілей құрылымның хиралдығы
- D. макромолекуланың иірімді құрылысы
- E. таутомерлік тепе-теңдіктің ығысуы

15. Нуклеозидфосфаттар тобының коферментін көрсетіндер:

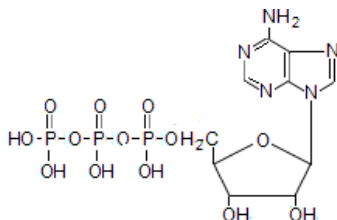
- 1. АТФ (аденозинтрифосфат)
- 2. НАДФ⁺(никотинамидениндинуклеотид фосфат)
- 3. Кофермент Q (убихинондар)
- 4. Кокарбоксилаза (тиаминдифосфат)

- A. 1 және 2
- B. 1 және 4
- C. 2 және 4
- D. 3-ден басқаның барлығы
- E. барлық келтірілген қосылыстар

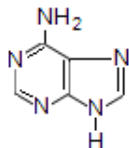
16. Биосинтез үдерісі кезінде алынған аминқышқылының белгілі бір нәруыздың құрамына кіруін қадағалайтын ДНҚ-ның үш нуклеотидін былайша атайды:

- A. кодон
- B. антикодон
- C. антикодон тармағы
- D. нуклеопротеид
- E. кофермент

17. АТФ –тегі пентоза мен негіздің; пентоза мен фосфаттың; фосфат қалдықтарының арасындағы байланыстардың түрін көрсетіндер:



- A. күрделіэфирлік; N-гликозидтік; ангидридтік
 B. жайэфирлік; O- гликозидтік; ангидридтік
 C. N- гликозидтік; күрделіэфирлік; ангидридтік
 D. N- гликозидтік; күрделіэфирлік; амидтік
 E. O- гликозидтік; күрделіэфирлік; ангидридтік
18. ДНҚ қос спиралі байланыстың мына түрі арқылы түзілген:
 A. күрделіэфирлік
 B. N-Гликозидтік
 C. O-Гликозидтік
 D. сутектік
 E. ангидридтік
19. Гетероциклді қосылыстың туындысы ретінде нуклеинді негіз аденин былайша аталады:



- A. 2,4-диоксопиримидин
 B. 5-метил-2,4-диоксопиримидин
 C. 4-амин-2-оксопиримидин
 D. 6-аминопурин
 E. 2-амин-6-оксопурин
20. Қос тізбекті ДНҚ молекуласындағы аденин және тиминнің бір-бірімен қосылатын сутектік байланыстардың санын көрсетіндер:
 A. бір сутектік байланыспен
 B. екі сутектік байланыстармен
 C. үш сутектік байланыстармен
 D. төрт сутектік байланыстармен
 E. сутектік байланыстар түзілмейді

14. ИЗОПРЕНОИДТАР. ТЕРПЕНОИДТАР. СТЕРОИДТАР. АЛКАЛОИДТАР

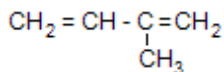
Тақырыпты игеру жоспары:

- 14.1. Терпендердің жіктелуі.**
- 14.2. Моно- және бициклді терпендер мен олардың туындылары.**
- 14.3. Каротиноидтар.**
- 14.4. Стероидтар.**
 - 14.4.1. Стериндер.**
 - 14.4.2. Өт қышқылдары.**
 - 14.4.3. Стероидты гормондар.**
 - 14.4.4. Жүрек гликозидтері.**
- 14.5. Алкалоидтар туралы түсінік.**

14.1. Терпендердің жіктелуі

Изопреноидтар, терпендер, стероидтар мен алкалоидтар биологиялық белсенді заттардың үлкен бір тобын құрайды. Изопреноидтардың көптеген өкілдері кейбір маңызды физиологиялық үдерістерді реттейтін кіші молекулалық қосылыстарға жатады (гормондар, дәрумендер, өт қышқылдары, т.т.). Сонымен қатар изопреноидтар мен алкалоидтар бағалы емдік препараттарды құрайды (камфора, ментол, т.т.).

Жасушаларда аз мөлшерде кездесетін липидтік компоненттер ретінде терпендерді қарастыруға болады. Олардың молекулалары бірнеше изопрен молекулаларының бірігуі нәтижесінде құралады. Изопреннің құрылысы:



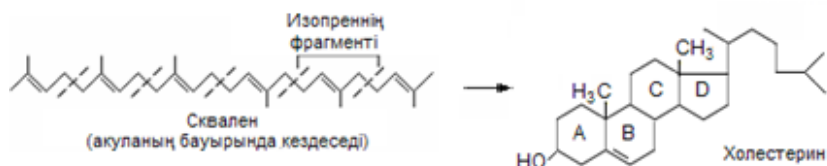
Терпендер изопрен звеносының санына қарай және циклдердің санына қарай жіктеледі (9-кесте).

9-кесте

Терпендердің изопрен звеносының санына қарай жіктелуі

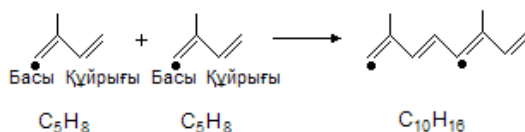
Түрі	Изопрен звеносының саны	Көміртегі атомдарының саны
Монотерпендер	2	10
Сесквитерпендер	3	15
Дитерпендер	4	20
Тритерпендер	6	30
Тетратерпендер	8	40

Циклдердің санына қарай терпендер ациклды, моноциклды, бициклды болып келеді. Өсімдіктерде көп мөлшерде моно- және сесквитерпендер кездеседі. Дитерпендерге А дәрумені, тритерпендерге сквален (холестерин биосинтезінің бастамасы) жатады.



Жоғарғы терпендер ретінде каротиноидтарды қарастыруға болады.

Терпендердің молекулаларындағы изопрен звеносының «басы» «құйрығына» тіркеседі. Мұндай тіркестердің түзілуін ациклді терпен – мирценнің түзілуі негізінде қарастырайық:

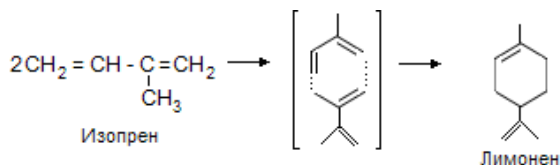


Изопрен звенолары бір-бірімен «құйрығы» «құйрығына» тіркесуі де мүмкін, мысалы, бұл β -каротинде байқалады.

14.2. Моно- және бициклді терпендер мен олардың туындылары

Моноциклді терпендерге табиғатта кең тараған *лимонен* (дипентен) жатады. Ол лимон, апельсин майларында көптеп кездеседі. Лимонен иісі бар түссіз сұйық зат. Қанықпаған көмірсутектерге тән қасиеттер көрсетеді, оңай тотығып, бром суын түссіздендіреді.

Лимоненді диенді синтез реакциясымен изопренді қыздыру арқылы алуға болады:



Бициклді монотерпендерге *пинен* жатады. Оны қарағай ағаштарының шайырларынан алуға болады. Сұйық зат. Лак, бояу дайындағанда еріткіш ретінде кеңінен қолданылады. Пинен скипидар құрамына кіреді, оңай тотығады. Оны камфора, инсектицидтер синтезінде қолданады.



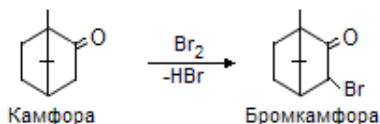
Пинен



Камфора

Камфора – камфан қатарының бициклді кетоны, сәлбеннің (шалфей) эфир майларында, жусанда кездеседі. Қатты зат, өзіне тән иісі бар. Медицинада жүрек қызметін қоздыратын препарат ретінде пайдаланылады.

Камфораға броммен әсер еткенде карбонил тобына қатысты α -жағдай бромдалады да, *бромкамфора* түзіледі:

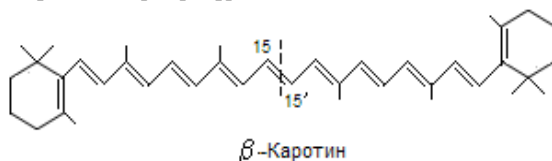


Бромкамфора жүрек қызметін жақсартады, орталық нерв жүйесіне тыныштандыратын әсер береді,

14.3. Каротиноидтар

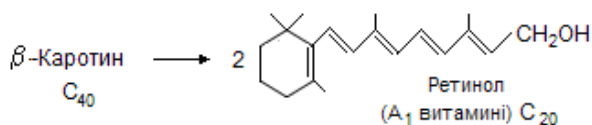
Каротиноидтар (тетратерпендер) – табиғатта кең тараған заттар (сәбізде, томатта, жүгеріде, т.б.). Олар полиенді көмірсутектерге жатады, құрамында қосарланған жай және қос байланыстар айтарлықтай мөлшерде кездеседі, сондықтан олар боялған болып келеді, мысалы, β -каротин.

Каротин – жасыл-қызыл түсті өсімдіктер пигменті, көп мөлшерде сәбізде, сонымен қатар томатта және сары майда кездеседі. Циклдердің санына және қос байланыстардың орнына қарай ол α -, β -, γ -каротиндер деп аталатын үш изомерлер түрінде кездеседі [2].



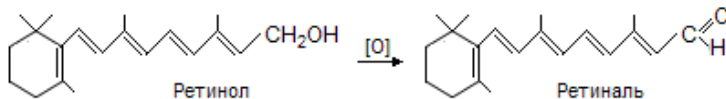
β -Каротин

Жануарлар ағзасында β -каротин каротиназа ферментінің әсерінен А дәруменін түзе алады (ыдырайды). Оның құрылысын 1931 ж. Каррат анықтады. Химиялық таза А дәрумені тек 1949 ж. ғана алынды. Ол сарғыш түсті зат, балық майында, жұмыртқаның сарысында және басқа заттарда кездеседі:



А дәруменін теңіз балықтарының бауырынан алады. Ол жетіспеген кезде ағзаның қалыпты өсіп-дамуы бұзылады. Сонымен қатар көздің мүйіз қабығы мен дәнекер ұлпалары құрғайды да, көздің көру қабілеті күрт төмендейді.

Көз торында жарықты қабылдау үшін маңызды тотығу-тотықсыздану үдерістері жүреді. Бұл кезде А дәрумені (ретинол) ретинальға айналады:



Дәрумендер деп табиғаты әртүрлі, маңызды биохимиялық және физиологиялық үдерістерді атқаруға қажетті кішімолекулалық органикалық қосылыстарды айтады. Адамның және жануарлар организмдері дәрумендердің көпшілігін синтездей алмайды, сондықтан олар сырттан келіп түсуі керек.

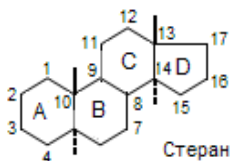
Қазіргі кезде 20 шақта дәрумендер белгілі. Оларды суда еритін және майда еритін дәрумендер деп бөледі. Суда еритін дәрумендерге В тобының дәрумендері, С дәрумені (аскорбин қышқылы), РР дәрумені (никотинамид, никотин қышқылы және т.б. Майда еритін дәрумендерге А дәрумені (ретинол), D (кальциферол), Е (токоферол) және К (филлохинон) дәрумендері жатады. А және Е дәрумендері – антиоксиданттар болып табылады.

14.4. Стероидтар

Стероидтар – табиғатта кең тараған, негізінен жануарлар текті биологиялық белсенді заттар. Олар маңызды тіршілік қызметтерін реттейді. Стероидтардың бастауы ретінде көмірсутектер – эстран, андростан, прегнан, холан, холестерин жатады (10-кесте). Әрбір көмірсутек қандай да бір биологиялық және физиологиялық қызмет атқаратын стероидтар тобының текбастаушысы болып табылады.

Аталған барлық көмірсутектердің негізін *гонан* (ескі атауы *стеран*) немесе *циклопентанпергидрофенантрен* құрайды [2, 211 б].

β -Орынбасарлары бар байланыстар қалың сызықпен, ал α -орынбасарлары бар байланыстар штрихпен белгіленеді.



Стеранның қаңқасы жазық (жалпақ) емес, сондықтан барлық циклогексан сақиналары ыңғайлы кресло конформациясында болып келеді. Барлық орынбасарлар ($-H$, $-CH_3$, $-OH$, т.б.) егер жазықтық проекциясының алдыңғы жағында орналасса, оларды β әрпімен

белгілейді, ал егер олар жазықтық проекциясының артқы жағында орналасса, α әрпімен белгіленеді.

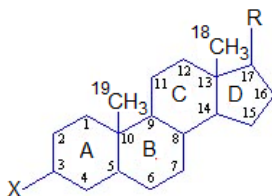
10-кесте

Көмірсутек радикалының шамасына қарай стероидтардың жіктелуі

R	Ради- калда ғы C атомд ар саны	Негізгі қаңқаны құрайтын көмірсутек аталуы	Стероидтардың тобы
H	0	Андростан	Ерлер жыныстық гормондары
H (C-19 жоқ)	0	Эстран	Әйелдер жыныс гормондары
$-^{20}\text{CH}_2^{21}\text{CH}_3$	2	Прегнан	(эстрогендер) Әйелдер жыныс гормондары
$-^{20}\text{CH}^{(21}\text{CH}_3)^{22}\text{CH}_2^{23}\text{CH}_2^{24}\text{CH}_3$	5	Холан	(гестагендер) және бүйрек безі қыртысының
$-^{20}\text{CH}^{(21}\text{CH}_3)^{22,23,24}(\text{CH}_2)_3^{25}\text{CH}$ $(^{26}\text{CH}_3)^{27}\text{CH}_3$	8	Холестан	гормондары Өт қышқылдары Стериндер

Стероидтарға стериндер, өт қышқылдары, жыныстық гормондар, жүрек гликозидтері, бүйрек үсті бездері қыртысының гормондары жатады.

Барлық стероидтарға тән фрагменттер: метил топтары (C-18 және C-19), C-17 орында көмірсутек радикалы R және C-3 орында функциялық топ X (OH, OR және т.б.).



14.4.1. Стериндер

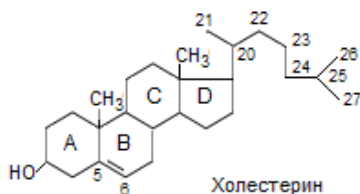
Жасушалар стериндерге бай. Олардың құрылымының негізі – холестеран, C-17 атомымен байланысқан алифатты радикалдың құрамында 8 көміртегі атомы бар. Орынбасар ретінде C-3 атомында міндетті түрде гидроксил тобы болады, сондықтан олар екіншілік спирттер болып табылады [2, 218 б].

Стериндердің негізгі өкілі – *холестерин* (холестерол, холестерин-5-ол-3β). Ол жануарлар жасушаларының барлығында, әсіресе нерв

ұлпаларының жасушаларында көптеп кездеседі. Адам ағзасында шамамен 240 г холестерин бар (бос және эфир күйінде).

C-3 гидроксил тобы жоғарғы карбон қышқылдарымен эфирлер түзе алады. Нәтижесінде холестериннің эфирлері – холестеридтер түзіледі. Холестерин ақ түсті ұнтақ зат. Ең алғаш XVIII ғ. өт тастарынан бөлініп алынды. Холестерин мен оның эфирлері жасуша мембраналарының құрамына кіреді.

Ағзадағы холестериннің жалпы мөлшерінің тек шамамен 20%-ы тағаммен келіп түседі. Оның негізгі мөлшері ағзада сірке қышқылынан синтезделеді. Холестерин алмасуының бұзылуы оның артериялардың қабырғаларында шөгуіне соқтырады, қан тамырларының эластикалығы төмендейді (атеросклероз). Сонымен қатар ол өт тастары түрінде де жинақтала алады.

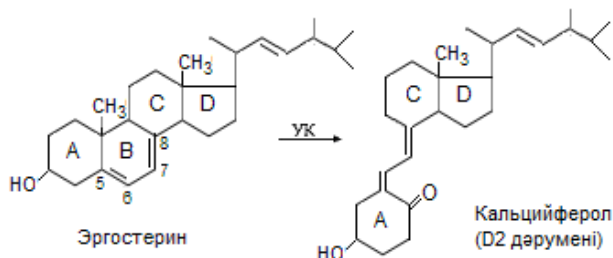


Адам ағзасында холестериннен басқа биологиялық белсенді қосылыстар, яғни бүйрек үсті бездері қыртысының гормондары – жыныстық гормондар, өт қышқылдары синтезделеді.

Стеринмен D дәрумені тығыз байланысты болып келеді.

D дәрумендерінің бірнеше түрлері бар. D2 дәрумені УК-сәулелерінің әсерінен ағзада 7-дегидрохолестериннен түзіледі.

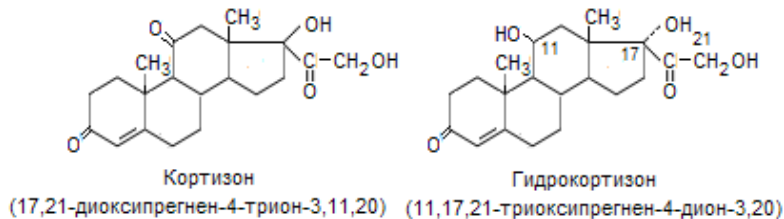
Құрылысы жағынан холестеринге жақын тұрған өсімдіктерде кездесетін стерин – *эргостерин*. Ол УК-сәулелендіру әсерінен D2 дәруменіне өтеді:



D2 дәрумені сал ауруы кезінде кальций алмасуының бұзылуын реттейді.

Холестерин кортикостероидтарды синтездеудегі алғашқы субстанция болып табылады. Адамның бүйрекбезі қыртысы 40 шақты кортикоидтық гормондарды өндіреді.

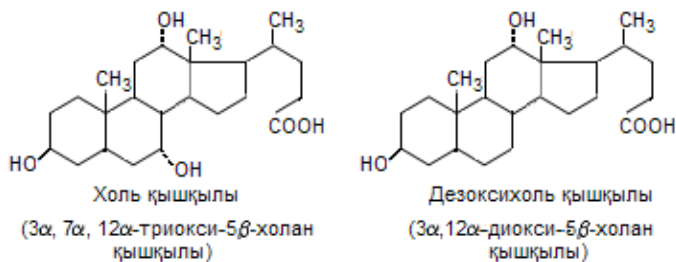
Кортикостероидтар әртүрлі жасушалардағы зат алмасу үдерістеріне әсер етеді. Биологиялық әсерінің табиғатына қарай олар *глюкокортикоидтар* (көмірсулардың, нәруыздардың, майлардың, нуклеин қышқылдарының алмасуын реттейді) және *минералкортикоидтар* (тұздар мен су алмасуын реттейді) болып екі топқа бөлінеді. Глюкокортикоидтарға кортизон, гидрокортизон, т.б. жатады.



Гидрокортизон гликоген мен глюкоза синтезінің арнайы ферменттеріне және аминқышқылдарының метаболизміне қатысатын ферменттердің белсендігін реттейді.

14.4.2. Өт қышқылдары

Холестериннің метаболизмі қоректік заттарды қорытуға қажетті өт қышқылдарының түзілуіне соқтырады. Өт қышқылдары беттік белсенді заттар болып келеді, олар ас қорытатын ферменттердің әсерін арттырып, липидтердің эмульсиясын тұрақтандырады да, ішекте липидтердің гидролизі өнімдерінің сіңімділігін күшейтеді. Адам өтінде негізінен *холь* және *дезоксихоль* қышқылдары кездеседі.

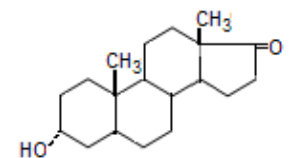


14.4.3. Стероидты гормондар

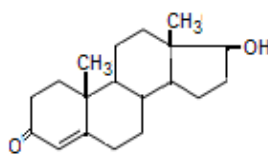
Гормондар деп ішкі секреция бездерінің қызметі кезінде түзілетін және организмдегі зат алмасу мен оның физиологиялық қызметін реттеуге қатысатын биологиялық белсенді заттарды айтады. Олар нерв жүйесі мен ферменттердің аралық звеносы болып табылады.

Стероидты гормондар *андрогенді* және *эстрогенді* болып екіге бөлінеді [2, 215 б].

Андрогенді гормондарға (ерлердің жыныстық гормондары) андростерон мен одан белсендігі 7 еседей жоғары тестостерон жатады.



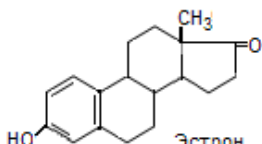
Андростерон
(3α-окси-5α-андростан-он-17)



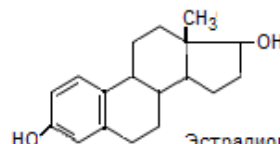
Тестостерон
(17β-окси-андростен-4-он-3)

Тестостеронды холестерин сатысынан бастап синтездеу кемінде 6 сатылы ферментті реакциялардан тұрады.

Эстрогенді гормондар – әйелдердің жыныстық гормондары. Оларға *эстрадиол* мен *эстрон* жатады. Бұл екеуінің гормоналдық қасиеттері ұқсас. Эстрогендер әйелдердің жатырын ұрықтануға дайындайды. Егер ұрықтану болмаса, эстрон мен прогестеронның мөлшері азаяды да, әйелдердің етеккірі келеді.

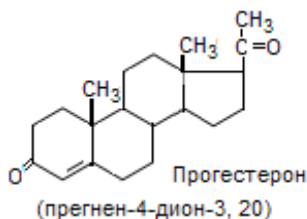


Эстрон
(3β-оксизэстратриен-1,3,5-он-17)



Эстрадиол
(3β,17β-диоксизэстратриен-1,3,5)

Эстрон – таза күйінде алынған бірінші жыныстық гормон. Әйелдердің жыныстық гормонына прогестерон да жатады.



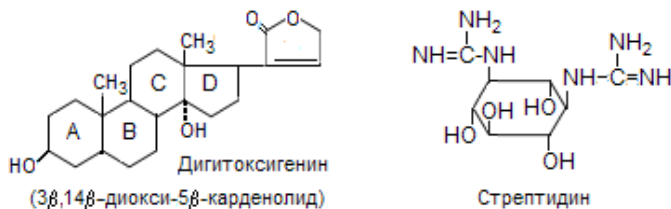
Прогестерон
(прегнен-4-дион-3, 20)

14.4.4. Жүрек гликозидтері

Строфант, оймакгүл, інжугүлдің әртүрлі топтарында жүректің қызметін қоздыратын, кардиологияда қолданылатын заттар кездеседі. Оларды жүрек гликозидтері деп атайды.

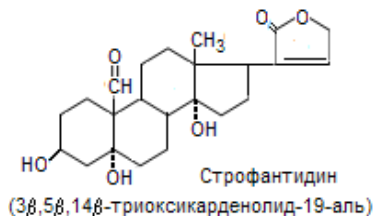
Медициналық практикада *Digitalis*-тен алынатын гликозидтер кеңінен пайдаланылады. Олардың көпшілігі жүректің бұлшық еттері қызметін ынталандыру үшін қолданылады.

Дигитоксин – стероидты дигитоксигенин спиртiнiң гликозидi. Жүрек гликозидтерiндегi C және D сақиналары қабысқан, ал гликозид байланысын C-3 гидроксил тобы түзедi [20, 21, 22, 23].



Гликозидтер антибиотиктер де болып келедi. Олар рибосомалардағы нәруыздардың синтезiн тежейдi (ингибитор). Агликон ретiнде стрептиндi алуға болады.

Строфантиннiң құрамына кiретiн строфантидиннiң формуласы төменде келтiрiлген:



14.6. Алкалоидтар туралы түсінік

Алкалоидтар – негiздiк қасиеттерi бар азотты органикалық қосылыстар. «Алкалоид» – «сiлтiтәрiздi» (араб. «alcali» – сiлтi және грек. «eidos» – ұқсас) терминiн алғаш рет 1819 жылы неміс ғалымы К. Мейснер ұсынған. Олар көптеген өсiмдіктердің құрамында кездеседi және аминқышқылдарынан синтезделедi. Биологиялық қасиеттерi көп мөлшерде улы, ал аз мөлшерде емдік зат ретiнде байқалады [2].

1. Алкалоидтарды *фармакологиялық жiктеудiң* негiзінде олардың организмге фармакологиялық әсер ету сипаты жатыр;

- есiрткелiк алкалоидтар;
- жергiлiктi анестетикалық алкалоидтар;
- спазмолитикалық алкалоидтар және т.б.

2. *Ботаникалық жiктеудiң* негiзінде алкалоидтар бөлiнiп алынған өсiмдіктердің белгiлi бiр класы жатыр:

- темекiнiң алкалоидтары;
- алкалоиды мака;
- алкалоиды спорыньи және т.б.

3. *Биогенетикалық жiктеу* алкалоидтарды түзетiн аминқышқылдарының құрылысына негiзделген:

- триптофанның алкалоидтары;

- фенилаланиннің алкалоидтары және т.б.

Қазіргі кезде 5000-нан астам алкалоидтар белгілі. Олардың құрылымының негізінде қандай да бір гетероцикл болады.

Фармакогнозияда алкалоидтарды химиялық жіктеу осы жағдайға негізделген.

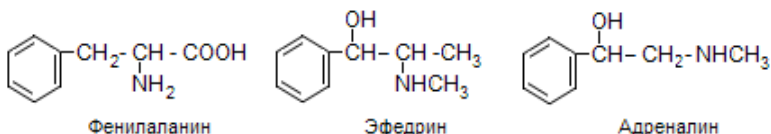
Көміртегі-азотты циклдің құрылысына қарай А.П. Орехов барлық алкалоидтарды 13 топқа бөлген.

Өсімдіктерде алкалоидтар органикалық немесе минерал тұздар ретінде шамамен 1-2% мөлшерінде кездеседі. Қазіргі кезде белгілі алкалоидтардың барлығының бірдей құрылысы анықталмаған. Химиялық қасиеттері әртүрлі болып келетін алкалоидтарды жіктеу олардың құрамына кіретін гетероциклді сақиналардың табиғатына негізделген.

Алкалоидтардың басым көпшілігінің биогенетикалық ізашары болып аминқышқылдары саналады: орнитин, лизин, фенилаланин, тирозин, триптофан, гистидин, аспарагин қышқылы және антранил қышқылы.

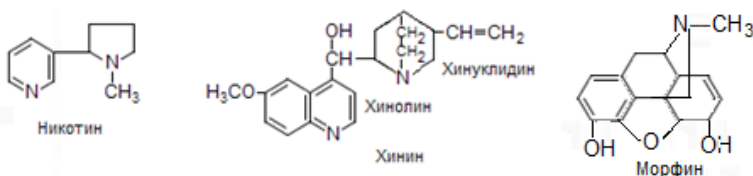
Алкалоидтардың биосинтезі олардың құрылысы сияқты алуан түрлі және оларды бір ортақ схемаға біріктіруге болмайды.

Физиологиялық ең қарапайым туындысы ретінде эфедринді қарастыруға болады.



Эфедрин кеңірдекті (бронх) кеңітетін зат. Оған құрылысы ұқсас адреналин жақын тұр. Ол маңызды биологиялық үдерістерді реттейтін гормон рөлін атқарады (көмірсулардың алмасуы, жүрек қызметі).

Пиридин тобына жататын алкалоид – *никотин*. Ол көп мөлшерде темекі жапырағында кездеседі. Өте улы зат, адам үшін қауіпті дозасы 20-40 мг.



Хинолин қатарының алкалоидтарына хин ағашының қабығында кездесетін *хинин* жатады. Ол безгекке қарсы қолданылады, өте улы қатты зат түрінде болады. Хининнің құрамына екі гетероциклді жүйе хинолин мен хинукледин кіреді. Ол қазірге дейін безгекке қарсы қолданылады.

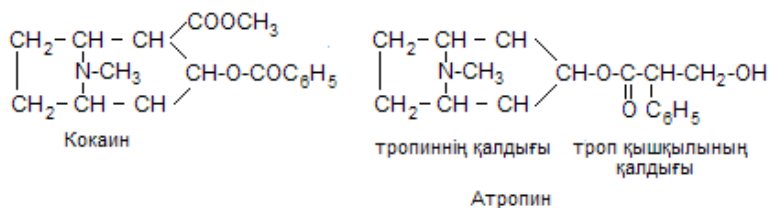
Хинолин мен изохинолиннің ядролары апиинның алкалоидтарында кездеседі. Ең негізгісі – *морфин*, апиинның құрамында 8-12%

шамасында болады. Морфин молекуласында екі *ОН* топтары бар, оның біреуі фенолдардың, ал екіншісі спирттердің қасиеттерін көрсетеді.

Морфинді аз мөлшерде қолданғанда ұйықтататын және ауруды жансыздандыратын қасиет көрсетеді. Жиі қолданғанда ағза қатты уланып, адам жаны оған үйреніп кетеді.

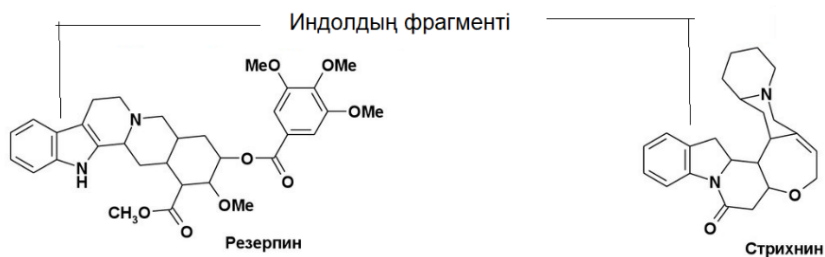
Пропанның туындарына *атропин* мен *кокаин* жатады, олар медицинада қолданылатын бағалы емдік препараттар болып табылады.

Атропин – доланада кездеседі. Қатты зат. Ол – тропин спирті мен троп қышқылының күрделі эфирі. Медицинада аз мөлшерде адам көзінің қарашығын үлкейту үшін қолданылады.



Кокаин күшті жергілікті жансыздандыратын зат, сондықтан оны көз, тамақ ауруларын, ауыз, мұрын қуыстарының кілегей қабаттарын емдегенде жергілікті анестезия үшін қолданады. Бейберекет қолданғанда *кокаинизм* деп аталатын өте ауыр нашақорлыққа соқтырады.

Индол мен имидазол туындыларына *резерпин* және *стрихнинді* келтіруге болады. Олардың құрамына индол ядросы кіреді.

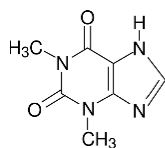


Резерпин қан қысымын төмендетеді. Ол *Rauvolfia Serpentina* өсімдігінен бөлініп алынған. Қан қысымы көтерілгенде (гипертония), кейбір психикалық науқастарды емдегенде қолданылады, құрылысы өте күрделі.

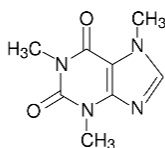
Стрихнин – өте улы зат, глицин мен ацетилхолин рецепторларының антагонисі және нейротоксин. Тропикалық аймақта өсетін чилибуха өсімдігінің тұқымдарынан өндіріледі (құстыратын жаңғақтар) [2, 219 б].

Пуринді алкалоидтардың қатарына ксантиннің (1,3,7-триметилксантин) – *кофеин*, 1,3-диметилксантин – *теофиллин*, 3,7-диметилксантин – *теобромин*

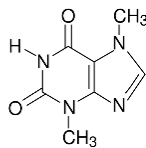
жатады. Олар шайдың жапырақтарында, кофенің дәндерінде, какаоның бұршақтарында кездеседі.



Теofilлин



Кофеин



Теобромин

Кофеин – орталық нерв жүйесін қоздыратын, жүректің жұмысын ынталандыратын тиімді препарат. *Теofilлин* мен *теоброминнің* мұндай қасиеттері төменірек, олардың диуретикалық (зәрйау) қабілеттіктері жоғары [2, 223 б].

Алкалоидтарды өсімдіктердің шайғындарынан сапалық және сандық анықтау үшін спецификалық (түрлі-түсті), микрокристаллоскопиялық реакцияларды және хроматографиялық талдауды қолданады.

Алкалоидтар – негіздік қасиеттері бар азотты органикалық қосылыстар. Олар көптеген өсімдіктердің құрамында кездеседі және аминқышқылдарынан синтезделеді. Биологиялық қасиеттері көп мөлшерде улы, ал аз мөлшерде емдік зат ретінде байқалады.

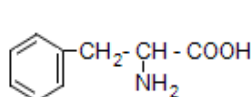
Қазіргі кезде 5000-нан астам алкалоидтар белгілі. Олардың құрылымының негізінде қандай да бір гетероцикл болады.

Алкалоидтарды химиялық жіктеу осы жағдайға негізделген.

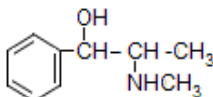
Эфедрин кеңірдекті (бронх) кеңітетін зат. Оған құрылысы ұқсас Өсімдіктерде алкалоидтар органикалық немесе минерал тұздар ретінде шамамен 1-2% мөлшерінде кездеседі. Қазіргі кезде белгілі алкалоидтардың барлығының бірдей құрылысы анықталмаған. Химиялық қасиеттері әртүрлі болып келетін алкалоидтарды жіктеу олардың құрамына кіретін гетероциклді сақиналардың табиғатына негізделген.

Алкалоидтардың бастауы ретінде орнитин, лизин, аспарагин қышқылы, фенилаланин, тирозин, триптофан болып саналады.

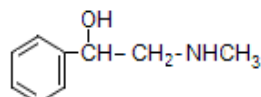
Физиологиялық ең қарапайым туындысы ретінде эфедринді қарастыруға болады.



Фенилаланин



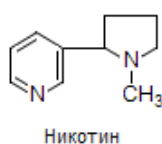
Эфедрин



Адреналин

адреналин жақын тұр. Ол маңызды биологиялық үдерістерді реттейтін гормон рөлін атқарады (көмірсулардың алмасуы, жүрек қызметі).

Пиридин тобына жататын алкалоид – *никотин*. Ол көп мөлшерде темекі жапырағында кездеседі. Өте улы зат, адам үшін қауіпті дозасы 20-40 мг.

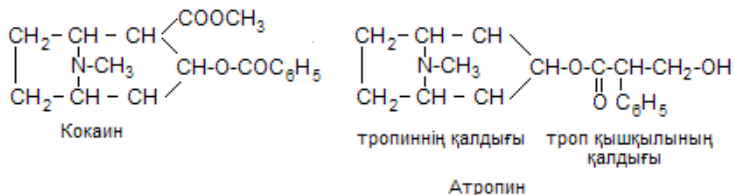


Хин ағаштарының қабығында кездесетін алкалоид – *хинин*. Ол безгекке қарсы қолданылады, өте улы қатты зат түрінде болады.

Морфин апиинның құрамында 8-12% шамасында кездеседі. Оның құрамына негізінен изохинолин ядросымен конденсацияланған фенантрен сақинасы кіреді. Морфин молекуласында екі *ОН* топтары бар, оның біреуі фенолдардың, ал екіншісі спирттердің қасиеттерін көрсетеді.

Морфинді аз мөлшерде қолданғанда ұйықтататын және ауруды жансыздандыратын қасиет көрсетеді. Жиі қолданғанда ағза қатты уланып, адам жаны оған үйреніп кетеді.

Атропин – доланада кездеседі. Қатты зат. Ол – тропин спирті мен троп қышқылының күрделі эфирі. Медицинада аз мөлшерде адам көзінің қарашығын үлкейту үшін қолданылады.



Кокаин күшті жергілікті жансыздандыратын зат, сондықтан оны көз, тамақ ауруларын, ауыз, мұрын қуыстарының кілегей қабаттарын емдегенде жергілікті анестезия үшін қолданады. Бейберекет қолданғанда *кокаинизм* деп аталатын өте ауыр нашақорлыққа соқтырады [2, 224 б].

Резерпин қан қысымын төмендетеді. Ол *Rauvolfia Serpentina* өсімдігінен бөлініп алынған. Қан қысымы көтерілгенде (гипертония), кейбір психикалық науқастарды емдегенде қолданылады, құрылысы өте күрделі.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Мына анықтамаға сәйкес келетін қосылыстарды таңдап

алыңдар: «Ішкі секреция бездерінің қызметі нәтижесінде түзілетін, зат алмасуға және ағзаның физиологиялық қызметін реттеуге қатысатын биологиялық белсенді заттар....»:

- A. дәрумендер
- B. алкалоидтар
- C. гормондар
- D. терпендер
- E. нуклеин қышқылдары

2. ***In vivo* изопреноидтарды, олай болса, стероидтарды синтездеуге қажетті қосылысты көрсетіндер:**

- A. сірке қышқылы
- B. ацетилкофермент-A
- C. этанол
- D. сүт қышқылы
- E. пирожүзім қышқылы

3. **Мына қосылыстардың ішінен:**

- 1. Фосфолипидтер
- 2. Өт қышқылдары
- 3. Жыныс гормондары
- 4. Бүйрек безі гормондары
- 5. Майлар
- 6. Пирожүзім қышқылы

стероидтарға жатпайтындарын таңдап алыңдар:

- A. 5 және 6
- B. 1, 5 және 6
- C. 2 және 3
- D. 1 және 5
- E. барлық қосылыстар стероидтарға жатады

4. **Төмендегі тұжырымдардың ішінен терпендерге қатысты дұрыс тұжырымдарды таңдап алыңдар:**

- 2. Терпендердің көміртегі қаңқасы екі, үш және одан да көп изопрен звеноларынан құралған.
- 3. Терпенді көмірсутектердің басым көпшілігінің жалпы формуласы $(C_5H_8)_n$.
- 4. Терпендердің құрылысы ациклді де, циклді де болып келеді.

5. **Биологиялық белсенді қосылыстардың құрылымында терпен типтес топтар кездеседі (изопреноидты тізбек).**

- A. 1 және 3
- B. 2 және 3
- C. 1, 3 және 4
- D. 2 және 4
- E. барлық тұжырымдар дұрыс

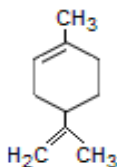
6. **Холан – стероидтардың мына тобының негізін құрайтын көмірсутегі:**

- A. ерлердің жыныстық гормондары (андрогендер)
- B. әйелдердің жыныстық гормондары (эстрогендер)
- C. әйелдердің жыныстық гормондары (гестагендер) және бүйрек безі қыртысының гормондары
- D. өт қышқылдары
- E. стериндер

7. **Жүрек гликозидтерінің қышқылдық және сілтілік ортада тұрақсыздығы былайша түсіндіріледі:**

- A. жүрек гликозидтерінің молекуласында стеранның құрылымы болуымен
- B. молекулада қанықпаған γ -лактон сақинасының болуымен
- C. C және D сақиналарының *cis*-қабысуымен
- D. гликозидтік байланыстың және γ -лактон сақинасының болуымен
- E. A және B сақиналарының *trans*-қабысуымен

a. **Лимоненнің құрамындағы қос байланысты былайша дәлелдеуге болады:**



8.

- A. натрий және сілтімен әрекеттестіріп
- B. «Күміс айна» реакциясымен
- C. бром суымен немесе KMnO_4 -пен әрекеттестіріп
- D. жай және күрделі эфирлер түзу арқылы
- E. сульфирлеу реакциясымен

8. **Қате тұжырымды көрсетіндер: «Холь қышқылы өт қышқылдарына жатады және ас қорыту үдерісіне қатысады, себебі...»:**

- A. оның натрий және калий тұздары беттік белсенділік қабілет танытады
- B. ол тағамдағы майларды эмульгациялайды және олардың сіңімділігін жақсартады
- C. майлардың гидролизін катализдейтін липаза ферментін белсендіреді
- D. ішек сөлінің күшті қышқылдық ортасын қамтамасыз етеді
- E. түзілген май / су типтес эмульсияларды тұрақтандырады

9. **Кортикостероидтардың негізін құрайтын көмірсутекті көрсетіндер:**

- A. эстран
- B. андростан
- C. холан
- D. прегнан
- E. холестан

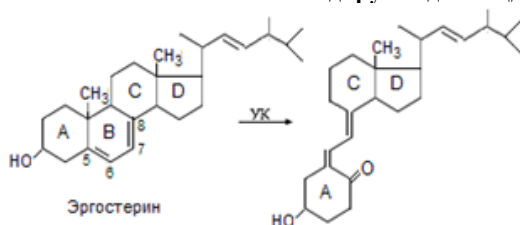
10. Өт қышқылдары тобының стероидтары құрылымының негізінде жатқан көмірсутекті көрсетіндер:

- A. андростан
- B. эстран
- C. прегнан
- D. холан
- E. холестеран

11. Бүйрек үсті безінің қыртысы өндіретін гормондар тобының стероидтарында (кортикостероидтар) қандай көмірсутектің құрылымы кездеседі?:

- A. андростан
- B. эстран
- C. прегнан
- D. холан
- E. холестеран

12. Мына схема бойынша алынатын дәруменді атаңдар:



- A. A
- B. B6
- C. B12
- D. C
- E. D2

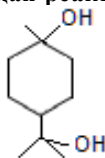
13. Стероидтарға жатпайтын қосылысты анықтаңдар:

- A. андростерон
- B. тестостерон
- C. простациклин
- D. преднизолон
- E. прогестерон

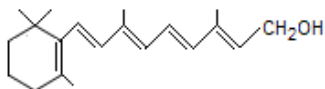
14. Стероидтарға жататын қосылыстарды тандап алыңдар:

1. Кортикостероидтар
 2. Ерлердің жыныстық гормондары
 3. Әйелдердің жыныстық гормондары
 4. Простагландиндер
 5. Терпендер
- A. 1, 2, 3
 - B. 2 және 3
 - C. 1 және 5
 - D. 4-ден басқаның барлығы

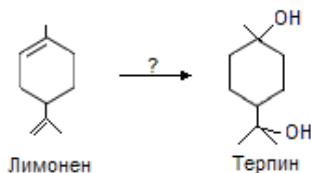
- Е. барлық келтірілген қосылыстар
15. Терпенді көмірсутектердің басым бөлігінің жалпы формуласын көрсетіндер:
- $(C_5H_8O_4)_n$
 - $(C_5H_8)_n$
 - $(C_6H_{10}O_5)_n$
 - $(C_6H_{10})_n$
 - C_5H_8
16. Сабынданбайтын липидтік фракцияда заттардың негізінен қандай екі түрі кездеседі?:
- фосфолипидтер және сфинголипидтер
 - стероидтар және гормондар
 - стероидтар және терпендер
 - терпендер және терпеноидтар
 - гликолипидтер және балауыздар
17. Терпиндегі спирт тобын қай реакциямен дәлелдеуге болады:



- бром суымен тотықтыру
 - жай және күрделі эфирлер түзілу реакциясы
 - «Күміс айна» реакциясы
 - гидратациялау реакциясы
 - гидрлеу реакциясы
18. Формуласы төмендегідей А1 дәрумені заттардың қай тобына жатады?



- стероидтарға
 - терпеноидтарға
 - простагландиндерге
 - сабынданатын липидтерге
 - аминқышқылдарына
19. Лимонен – моноциклді терпен, ол екі атомды терпин спиртіне мына схема бойынша өтеді:



Бұл өзгеріс қалайша аталады?

- A. одан әрі гидратациялап тотықсыздандыру
- B. тотығу
- C. гидрлеу
- D. гидратациялау
- E. декарбоксилдеу

20. Белгілі терпендер мен терпеноидтардың басым көпшілігіне сәйкес келетін анықтаманы тандап алыңдар:

- A. табиғи қосылыстар болып табылмайды және синтездік жолмен алынған
- B. олар жануар текті табиғи қосылыстар
- C. олар өсімдік текті табиғи қосылыстар
- D. табиғи қосылыстарды модификациялау арқылы алынған
- E. шығу тегі анықталмаған

15. АЗО- ЖӘНЕ ДИАЗОҚОСЫЛЫСТАР

Тақырыпты игеру жоспары:

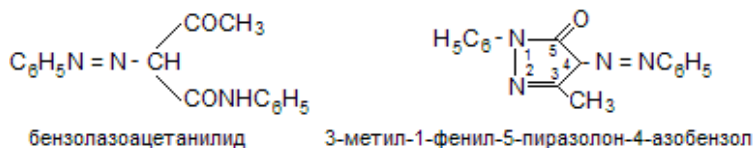
- 15.1. Жалпы мәліметтер.
- 15.2. Азо- және диазоқосылыстардың алынуы.
- 15.3. Азоқосылыстардың қасиеттері.
- 15.3.1. Фотохимиялық және термиялық ыдырауы.
- 15.3.2. Тотығу және тотықсыздану реакциялары.
- 15.4. Диазоний тұздары.
- 15.4.1. Химиялық қасиеттері.
- 15.4.1.1. Азотты ығыстырып шығару (диазотобының орын басу реакциялары).
- 15.4.1.2. Азобірігу реакциялары (азот бөлінбей жүретін реакциялар).
- 15.4.1.3. Хромофорлар туралы түсінік.
- 15.5. Азо- және диазоқосылыстарының қолданылуы.
- 15.6. Экологиялық мәселелер.

15.1. Жалпы мәліметтер

Азоқосылыстардың (диазендер) құрамында екі бірдей немесе әртүрлі органикалық қалдықтың көміртегі атомдарымен (радикалдармен) байланысқан азотобы $-N=N-$ бар. Жалпы формуласы $RN=NR'$. Көмірсутек радикалының құрылысына қарай азоқосылыстар алифатты, ароматты және аралас болып келеді.

$R=R'$ болатын азоқосылыстарды атау үшін қалдығы азоқосылыс молекуласының құрамына кіретін қосылыстың атауының алдына «азо» жұрнағы жалғанады, мысалы, азометан ($R=R'=CH_3$), 1,1'-азонафталин ($R=R'=1\text{-нафтил}$). Егер R және R' әртүрлі болса, онда «азо» жұрнағын азоқосылыс атауының ортасына орналастырады, мысалы, нафталин-2-

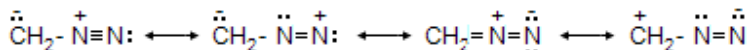
азобензол ($R=2$ -нафтил, $R'=C_6H_5$), бензолазоацетанилид, 3-метил-1-фенил-5-пиразолон-4-азобензол және т.б.



Азотобиндағы азот атомдары sp^2 -гибридтелген күйде болады, әрбір азот атомының үш sp^2 -орбитальдарының екеуі σ -байланыстар түзуге қатысады, үшінші орбитальда бөлінбеген электрон жұбы орналасады, ал π -байланыс p_z -орбитальдар арқылы түзіледі. Осының нәтижесінде азотобы сызықтық пішінде бола алмайды да, ол азоқосылыстардың *цис*-және *транс*-изомерлер түрінде болуына мүмкіндік береді.

Азотобымен қосарланған орынға электрондонор орынбасарларды енгізгенде жұту (сіңіру) жолақтары спектрдің көрінетін аймағына қарай ығысатындықтан, азоқосылыстар кәдімгі бояғыш заттар болып табылады. Екінші ароматты қалдықтың орналасу орны бұл ығысуды одан әрі күшейте түседі. Сондықтан азоқосылыстың әртүрлі ароматты қалдықтарындағы орынбасарларды таңдай отырып, азоқосылыстың бояуының айтарлықтай қоюлануын реттеуге болады. Бұл тәсілді азобояғыштарды синтездегенде кеңінен қолданады.

Диазоқосылыстар бір органикалық қалдықпен байланысқан N_2 тобынан тұрады, мысалы, диазометан CH_2N_2 , оның құрылысын бірнеше резонанстық құрылымдармен көрсетуге болады:



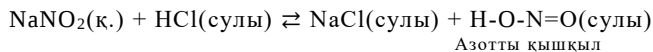
15.2. Азо- және диазоқосылыстардың алынуы

Азоқосылыстарды *азобірігу* реакциясымен алу – осы класқа жататын қосылыстарды алудың негізгі жолдарының бірі.

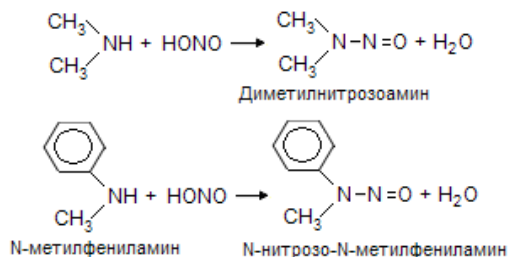
Аминдердің азотты қышқылмен HNO_2 әрекеттесу реакциясы – аминдер үшін маңызды реакциялардың бірі, өйткені белгілі бір жағдайларда бұл әрекеттесулер азоқосылыстардың түзілуіне мүмкіндік береді.

Реакцияның бағыты мен өнімдерінің сипаты аминнің біріншілік, екіншілік, үшіншілік, алифатты немесе ароматты болуына байланысты.

Әдетте, бұл реакция үшін сұйылтылған тұз қышқылының натрий нитритімен салқын жерде әрекеттесуі кезінде бөлінетін азотты қышқыл қолданылады:

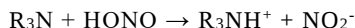


Екіншілік алифатты және ароматты аминдер. Екіншілік алифатты да, ароматты да аминдер азотты қышқылмен нитрозоқосылыстар түзе әрекеттеседі. Бұл қосылыстар май тәрізді сарғыш түсті сұйықтар болып келеді:

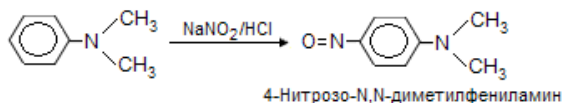


Келтірілген реакцияларды *нитрозулау реакциялары* деп атайды. Сонымен, нитрозулау – қосылыстың құрамына нитрозотобын $-\text{NO}$ енгізу.

Үшіншілік алифатты аминдер. Мұндай қосылыстардың құрамында азот атомымен байланысқан және орнын басуға болатын сутегі атомдары болмағандықтан, үшіншілік аминдерді диазоттауға немесе нитрозулауға болмайды. Азотты қышқылмен әрекеттескенде олар нитриттер береді. Бұл тұздар соншалықты тұрақсыз болғандықтан оларды ерітіндіден бөліп алуға болмайды:



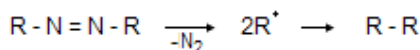
Үшіншілік ариламиндер. Бұл аминдер бензол сақинасындағы 4-орынға нитрозуланады. Сөйтіп, бұл қосылыстар *N*-орын басу емес, *C*-орын басуға түседі:



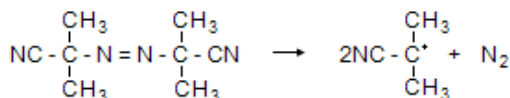
14.3. Азоқосылыстардың қасиеттері

14.3.1. Фотохимиялық және термиялық ыдырауы

Ароматты азоқосылыстарға қарағанда алифатты азоқосылыстар тұрақсыздау болып келеді. Қыздырғанда немесе УК-жарық әсерінен олар гомолиттік ыдырап, азот және бос радикалдар түзеді. Соңғылары әртүрлі өзгерістерге ұшырайды [2, 210 б]:

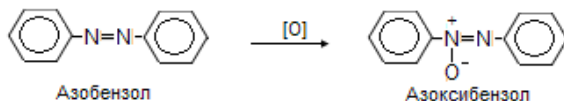


Бұл реакцияның практикалық маңызы зор, ол көптеген радикалды полимерлену реакциясының ынталандырушысы ретінде қолданылады. Мысалы:

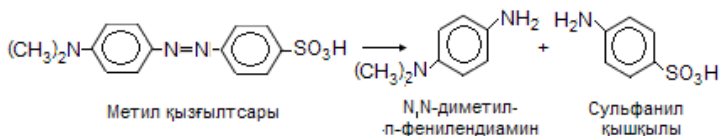


14.3.2. Тотығу және тотықсыздану реакциялары

Азоқосылыстарды тотықтырғанда азоксиқосылыстар түзіледі:



Азоқосылыстарды тотықсыздандыру $-N=N-$ байланысы үзіліп, аминдер түзілу бағытында жүреді. Тотықсыздандырғыш ретінде қалайы(II) хлориді, натрий сульфиті, иодтысутек қышқылы және т.б. қолданылады:

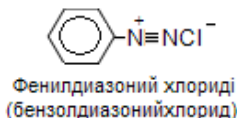


Бұл реакция азобірігу кезінде түзілетін азобояғыштардың құрылысын анықтау үшін қолданылады, себебі тотықсыздану нәтижесінде пайда болатын аминдерді идентификациялау бастапқы азоқосылысқа қарағанда оңайырақ.

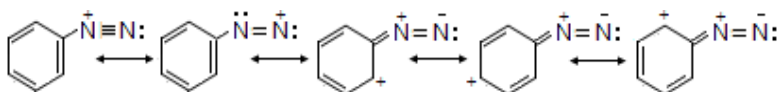
14.4. Диазоний тұздары

Жоғарыда айтылғандай, ариламиндер салқын жерде азотты қышқылмен әрекеттесіп, диазоний тұздарын түзеді. Ароматты диазоқосылыстардың жалпы формуласы ArN_2X , мұндағы X – күшті қышқылдың анионы немесе коваленттік байланысқан топ, мысалы, гидроксил тобы. Диазоқосылыстың құрылысы X бөлшегінің сипатына айтарлықтай тәуелді болып келеді. Ол бөлшек күшті қышқылдың анионы болған жағдайда (HSO_4^- , Cl^- , ClO_4^-) диазоқосылыс иондық құрылымы бар *диазоний тұздары* түрінде кездеседі [24, 25, 26].

Бұл тұздардың ішіндегі ең маңыздысы – фенилдиазоний хлориді:



Катионның оң заряды негізінен екі азот атомының арасында таралғандықтан, бензолдиазоний катионы төмендегідей резонанстық құрылымдар түрінде өмір сүре алады:



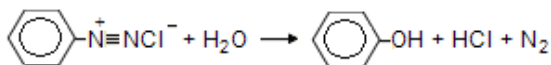
14.4.1. Химиялық қасиеттері

Диазоний тұздары тек қана салқын ерітінділерде тұрақты;

қатты күйде бөлініп алынған олардың қопарылғыштық қаупі өте жоғары. Олар өте маңызды екі реакцияға қатысады: біріншіден, нуклеофилді реагенттермен әрекеттесіп, азотты бөліп шығарады, және, екіншіден, бірігу (дәлірек айтқанда азобірігу) реакциясына қатысады. Диазоний тұздарының өте жоғары реакциялық қабілет көрсетуі оларды органикалық синтезде кеңінен қолдануға мүмкіндік береді.

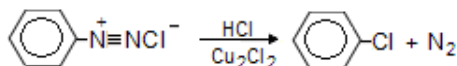
14.4.1.1. Азотты ығыстырып шығару (диазотобының орын басу реакциялары)

1. *Гидроксил тобымен реакциялар.* Диазоний тұзының сулы ерітіндісін бар болғаны 10°C-қа дейін қыздырғанда ол сумен әрекеттесіп, фенол түзеді:

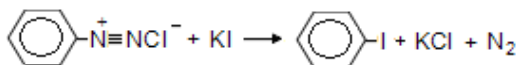


Диазоний тұздарынан фенолдардың түзілуі олардың қышқыл сулы ерітінділерін қыздырғанда (әдетте қайнатқанда) оңай жүреді. Осыған байланысты диазоний тұздарының қатысында жүретін реакцияларды оларды дайындағаннан кейін бірден +5°C-тан жоғары болмайтын температураларда жүргізеді. Одан жоғарырақ температураларда (бөлме температурасында да) диазоний тұздарының сулы ерітінділері фенолдарға дейін баяу ыдырайды.

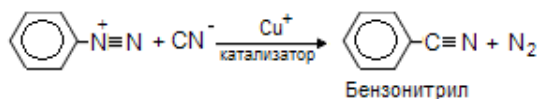
2. *Галогендермен реакциялары.* Диазоний қосылыстары концентрациялы тұз қышқылында ерітілген мыс(I) галогенидтерімен әрекеттеседі, бұл кезде галогенарендер мен азот түзіледі. Бұл өзгерісті *Зандмейер реакциясы* деп атайды. Ол хлорбензол және иодбензол алу үшін қолданылады.



Иодбензолды диазоний тұзын калий иодидінің сулы ерітіндісінде ептеп қыздыру арқылы алады:



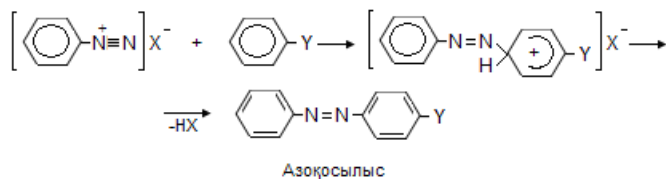
3. *Нитрилдермен реакция.* Диазоний қосылысындағы екі азот атомы калий цианиді мен мыс(I) цианиді бар ерітіндідегі қосылысты қыздыру нәтижесінде нитрил тобымен орын басу реакциясына түсе алады:



14.4.1.2. Азобірігу реакциялары (азот бөлінбей жүретін реакциялар)

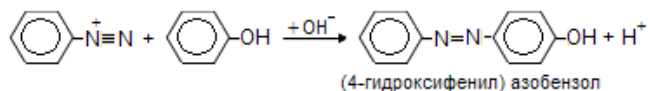
Жоғарыда қарастырылған реакциялардан ерекше бұл реакцияларда диазоний қосылысынан азоттың бөлініп шығуы байқалмайды.

Ароматты аминдерді (диазоқұрастырушы) диазоттау арқылы алынған диазоний тұздарын күшті электрондонор орынбасарлармен белсендірілген ароматты қосылыстармен азобіріктіру бояғыштар, индикаторлар және т.с.с. көптеген практикалық маңызы бар өнімдерді алудың негізінде жатыр.

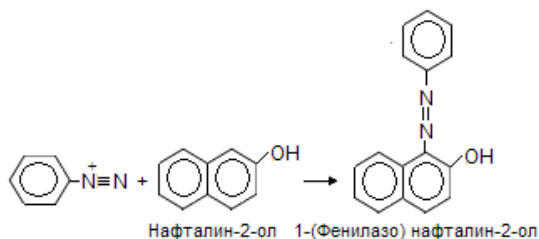


Азобірігу кәдімгі электрофилді орын басу реакциясына жатады, бұл реакцияда диазоний катионы, әдетте, әлсіз электрофилдің рөлін атқарады. *Y* субстрат тобын белсендіретін орынбасарлар ретінде $-\text{O}^-$, NR_2 , нашарырақ $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ топтары алынады.

1. *Фенолдармен азобірігу.* Диазоний тұзының ерітіндісін фенолдың сілтілік ерітіндісіне қосқанда қызғылтсары түсті азоқосылыстың тұнбаға түсуі байқалады:

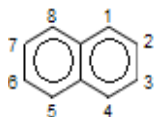


Диазоний тұздары нафталин-2-ол (β -нафтол) сілтілік ерітінділерімен әрекеттесіп, қызыл түсті 1-(фенилазо) нафталин-2-ол тұнбасын береді:



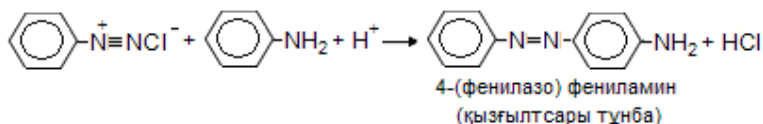
Бұл реакцияны біріншілік ариламиндерге аналитикалық сынама ретінде қолданады. Зерттелетін ерітіндіні алдымен сұйытылған тұз қышқылы және натрий нитритімен 0-5°C температурада өңдеу арқылы диазоний тұзына өткізеді.

Нафталин сақинасындағы көміртегі атомдарын нөмірлеу реті төмендегідей екенін естеріңізге саламыз:



2. *Аминдермен азобірігу*. Диазоний тұздары біріншілік, екіншілік және үшіншілік ариламиндермен азобірігу реакциясына түседі. Қышқыл ертіндіде азобірігу аминнің бензол сақинасындағы 4-орында жүреді.

Сонымен, бұл реакциялар C-орын басу реакцияларына мысалдар болып табылады:



14.4.1.3. Хромофорлар туралы түсінік

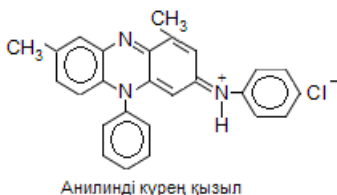
Жоғарыда келтірілген азоқосылыстардың ашық түсі олардың құрамындағы $-N=N-$ тобының болуына байланысты, себебі оның белгілі бір толқын ұзындығы бар жарықты сіңіре алатын қасиеті бар. Қосылыстағы мұндай топты *хромофор* деп атайды. Хромофорлардың қатарына $-C=C-$, $>C=O$, $-NO_2$ және $-NO$ топтары жатады.

Бояғыштардың түсінің өзгеруі олардың құрамында хромофорлардың пайда болуына немесе жоғалуына байланысты болып келеді. Кейде бір хромофорлар екінші хромофорларға өтіп отырады. Кейбір азобояғыштардың түсі ортаның pH-ына тәуелді болып келеді, яғни олар индикаторлар болып саналады, мысалы, метилді қызғылтсары:



14.5. Азо- және диазосылыстарының қолданылуы

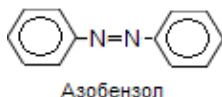
Табиғи бояғыштарды, мысалы, индиго, қолдану біздің эрамызға дейінгі 3000 жылда астам бұрын белгілі болған. Еуропадағы тоқыма өнеркәсібінің бояғыштар саласы XVI ғ. осы индигоны қолданудан бастап дами бастады. 1856 ж. ағылшын химигі Вильям Генри Перкин анилинді күрең қызыл бояғышын ашты:



Осы кезде Перкин фениламинді (анилин) зерттей бастады. Бұл қосылыс таскөмір шайырының туындысы болып табылады. Соңынан Перкин осы қосылысты алатын кәсіпорын ашты. Синтездік жолмен алынған ең алғашқы бояғыш зат – ализарин болатын. Бұл бояғыш табиғи зат кошенилде кездеседі және алғаш рет 1868 ж. алынды. 1880 ж. индигоны синтездеу мүмкіндігі туды.

Бояғыштар деп боялатын материалдармен химиялық байланысатын заттарды атайды. Олармен салыстырғанда *пигменттер* боялатын материалмен химиялық байланыспайды.

Көптеген органикалық бояғыштар мен пигменттерде азотоптар бар немесе олар азобензолдың туындылары болып табылады:



Бояғыштарды кейде олардың химиялық құрылысына қарай жіктейді. Мысалы, жасыл тура В және метилді қызғылт-сары бояғыштары азобояғыштарға мысалдар бола алады. Ализарин антрахинонды бояғышқа жатады. Құрылымында индиго бар бояғыштар индигойдты бояғыштар деп аталады. Анилинді күрең қызыл оксазинді

бояғыш болса, кристалды күлгін – ароматты қосылыс триарилметан болып табылады. Бояғыштардың басқа да түрлері бар.

Бірақ көп ретте бояғыштарды маталарды бояу тәсіліне қарай топтастырады [27, 28].

Кубты бояғыштар. Бұл бояғыштардың әсері өте тез байқалады. Бояғышты тез бояғыш деп санайды, егер оған қолдану жағдайы әсер етпейтін болса, мысалы, температура, ылғалдылық және жарықтың әсері. Кубтық бояғыштар суда ерімейді. Матаны боярдың алдында бояғышты кубтық ерітіндіде суда еритін формаға өткізу мақсатында тотықсыздандырады. Сонан соң матаны бояйды, одан әрі ауамен немесе басқа бір тотықтырғышпен әсер етеді. Тотығу нәтижесінде бояғыш зат қайтадан суда ерімейтін формаға өтеді. Кубтық бояғышқа мысал ретінде индигоны алуға болады. Ол мақта-мата бұйымдарын бояу үшін қолданылады. *Басытқы бояғыштар.* Мұндай бояғыштарды қолданбас бұрын матаны алдын-ала басытқымен, мысалы ашудастармен, өңдейді.

Себебі өңделмеген матаның талшықтары бояғыштарды адсорбцияламайды. Басытқы бояғыштарға мысал ретінде ализаринді келтіруге болады.

Тіке бояғыштар. Бұл бояғыштар талшықты алдын-ала басытқылармен өңдеуді қажет етпейді. Мысал ретінде тіке жасыл В бояғышын алуға болады.

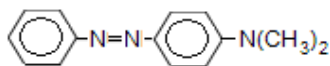
Майдалық (дисперстік) бояғыштар. Бұл бояғыштар суда ерімейді. Оларды майда (коллоидтық түрдегі) сулы дисперсиялар түрінде қолданады. Дисперсті қызыл-9 бояғышын мысалға келтіруге болады. Дисперстік бояғыштар полиэфирлік талшықтарды бояу үшін қолданылады.

Қышқылдық (анионды) бояғыштар. Сульфон қышқылдарының натрий тұздары осындай бояғыштарға жатады. Олар найлон, жүн, жібек маталарын бояғанда қолданылады. Мысал ретінде метилді қызғылтсарыны алуға болады.

Негіздік (катионды) бояғыштар. Бұл бояғыштардың құрамында, әдетте, төртіншілік аммоний тобы болады. Оларды мақта-мата, жібек, полиакрилонитрил талшықтарын бояғанда қолданады. Кристалдық күлгін бояғышы осындай бояғыштарға жатады [29, 30].

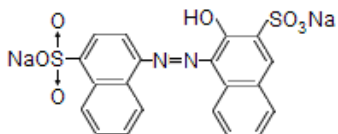
15.7. Экологиялық мәселелер

Көптеген нитро- және нитрозоқосылыстар, ароматты аминдер, барлық дерлік азобояғыштардың канцерогендік қасиеттері бар екенін есте сақтау қажет. Мысалы, өткен ғасырдың 70-ші жылдарына дейін сарымайды бояу үшін қолданылып келген *n*-диметиламиноазобензолды тағамдық заттарға қосуға тиым салынған:



p-Диметиламиноазобензол

Сол сияқты тағамдық, косметикалық, дәрілік заттарды бояу үшін қолданылған *амаранттың* да зиянды әсері дәлелденген:



Амарант (қызыл II)

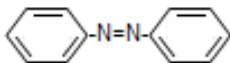
Сондықтан азобояғыштарды тағамдық заттарда, косметикалық заттарда және дәрілік препараттарда қолдануға толық тиым салу туралы мәселені көтеруге, оларды сертификациялауды қатаң бақылауға алуға уақыт жеткен сияқты.

Техникалық бояғыштардың арасында анилиндібояу өнеркәсібінің өнімдері кеңінен тарағанына қарамастан, оларды қолданудың экологиялық-гигиеналық мәселелерін әрқашанда есте сақтаған жөн.

ТАҚЫРЫПТЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ТЕСТ ТАПСЫРМАЛАРЫ [31, 32]

- Екі бірдей немесе әртүрлі органикалық қалдықтың көміртегі атомдарымен байланысқан азотобы $-N=N-$ бар қосылыстар қалай аталады:**
 - екіншілік аминдер
 - азоқосылыстар
 - диазоқосылыстар
 - аминқышқылдары
 - нуклеин қышқылдары
- Азоқосылыстардың жалпы формуласын көрсетіндер:**
 - RNH_2
 - R_2NH
 - $H_2NRCOOH$
 - $RN=NR'$
 - RN_2
- Бір органикалық қалдықпен байланысқан N_2 тобынан тұратын қосылыстарды таңдап алыңдар:**
 - екіншілік аминдер
 - азоқосылыстар
 - диазоқосылыстар
 - аминқышқылдары

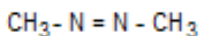
- Е. нуклеин қышқылдары
4. **Азотопты көрсетіндер:**
- A. $-\text{NH}_2$
 - B. $-\text{N}=\text{N}-$
 - C. $-\text{C}\equiv\text{N}$
 - D. $-\text{NO}_2$
 - E. $=\text{N}-\text{N}=-$
5. **Азотобындағы азот атомдарының гибридтік күйі:**
- A. sp^3
 - B. sp
 - C. sp және sp^2
 - D. sp^2 және sp^3
 - E. sp^2
6. **Диазоттау реакциясына түсетін органикалық қосылыстарды көрсетіндер :**
- A. екіншілік аминдер
 - B. біріншілік ариламиндер
 - C. біріншілік алкиламиндер
 - D. екіншілік алифатты және ароматты аминдер
 - E. үшіншілік аминдер
7. **Азобірігу реакциясымен алынатын қосылыстарды таңдап алыңдар:**
- A. диазоқосылыстар
 - B. біріншілік ариламиндер
 - C. біріншілік алкиламиндер
 - D. азоқосылыстар
 - E. үшіншілік аминдер
8. **Төмендегі қосылыстың атауы:**



- A. анилин
 - B. бензол
 - C. диазобензол
 - D. дифенил
 - E. азобензол
9. **Диазоний тұзының сулы ерітіндісін қыздырғанда түзілетін қосылысты көрсетіндер:**
- A. азобензол
 - B. бензол
 - C. фенол
 - D. бензол мен фенолдың қоспасы
 - E. анилин
10. **Азобірігу мына реакцияға жатады:**
- A. нуклеофилді орын басу

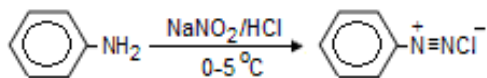
- В. электрофилді орын басу
- С. радикалды орын басу
- Д. электрофилді қосып алу
- Е. нуклеофилді қосып алу

11. Мына келтірілген қосылысты атаңдар:



- А. азометан
- В. диазометан
- С. диметиламин
- Д. метилдиамин
- Е. диметилдиамин

12. Төмендегі реакция кезінде түзілетін қосылысты атаңдар:



- А. хлорлы анилин
- В. диазометан
- С. диметиламин
- Д. азобензол хлориді
- Е. фенилдиазоний хлориді

13. Ортаның реакциясы өзгергенде азобояғыштардың (индикаторлардың) құрамында қандай өзгерістер байқалады:

- А. функциялық топтардың табиғаты өзгереді
- В. молекулада *цис*- және *транс* өзгерістер орын алады
- С. хиралдық орталықтар пайда болады немесе жойылады
- Д. молекулалар ыдырайды
- Е. олардың құрамында хромофорлар пайда болады немесе жойылады

14. Бояғыштар дегеніміз:

- А. боялатын материалдармен химиялық байланыспайтын заттар
- В. құрамында асимметриялық көміртегі атомдары болатын заттар
- С. боялатын материалдармен химиялық байланысатын заттар
- Д. боялатын талшықтың бетіне адсорбцияланатын заттар
- Е. кез келген боялған заттар

15. Пигменттер дегеніміз:

- А. боялатын материалдармен химиялық байланыспайтын заттар
- В. құрамында асимметриялық көміртегі атомдары болатын заттар
- С. боялатын материалдармен химиялық байланысатын заттар
- Д. боялатын талшықтың бетіне адсорбцияланатын заттар
- Е. кез келген боялған заттар

16. Басытқы бояғыштар:

- А. әсері тез байқалатын бояғыштар
- В. матаны алдын-ала өңдеуді қажет етеді.

- С. майдаланған (коллоидтық) түрде қолданылатын бояғыштар
D. сульфон қышқылдарының натрий тұздары
E. құрамында төртіншілік аммоний тобы болатын бояғыштар
- 17. Бензолдиазоний тұзы ыдырағанда түзілетін газды көрсетіндер:**
A. азот
B. оттегі
C. хлор
D. көміртегі диоксиді
E. көміртегі(II) оксиді
- 18. Арилгидразоний тұздарының тотықсыздану өнімдері:**
A. ароматты көмірсутектер
B. фенолдар
C. ароматты аминдер
D. аммоний тұздары
E. орын басқан гидразиндер
- 19. Диазометан мына органикалық қосылыстарға жатады:**
A. ароматты диазоқосылыстарға
B. алифатты диазоқосылыстарға
C. үшіншілік аминдерге
D. біріншілік аминдерге
E. аралас диазоқосылыстарға
- 20. Арилдиазоний тұздары мен ароматты аминдер немесе фенолдардың азобірігу реакциясы кезінде түзілетін заттарды көрсетіндер:**
A. біріншілік аминдер
B. азоқосылыстар
C. екіншілік аминдер
D. үшіншілік аминдер
E. диазоқосылыстар

ҚОРЫТЫНДЫ

Химия, соның ішінде «Биоорганикалық химия» – іргелі ғылымдардың бірі. Ол тірі организмдерде орын алатын үдерістерді түсінуге қажетті қуатты аспаптық зерттеулерді орындауға мүмкіндік береді. Сондықтан медициналық мамандықтардың студенттері бұл ғылымның негізгі заңдары мен тәсілдерін жетік білулері қажет.

Қазіргі кездегі белгілі дәрілік заттардың басым көпшілігі органикалық қосылыстар болып табылады. Дәрумендер мен антибиотиктер де органикалық (биоорганикалық) қосылыстарға жатады.

Биоорганикалық химияны ғылымның жеке саласына жатқызу оның организмдер тіршілігіндегі маңызды рөліне байланыты болып отыр.

Берілген оқу құралы биоорганикалық химия курсының жоғарғы медициналық оқу орны студенттеріне арналған бағдарламасына сәйкес құрастырылған. Курсқа бөлінген оқу сағаттарының көлемі ықшам болғандықтан, авторлар тақырыптарды мүмкіндігінше студенттердің болашақ биологиялық химия курсына және клиникалық пәндерге қажетті мәліметтермен толықтыруға және нақтылауға тырысты.

Сондықтан биоорганикалық химия курсын биологиялық химия курсына оңтайландыру мақсатында оқу құралында әрбір тақырыптың мазмұны биологиялық химия курсының теориялық сұрақтарына сабақтастық бағытында қарастырылды.

Әрбір тақырыптың соңында тест тапсырмалары берілген, олардың көмегімен студенттер:

- зерделеуге қажетті маңызды сұрақтармен танысады;
- толықтыруды немесе нақтылауды қажет ететін сұрақтарға назар аудара алады;
- пәнді мұқият түрде меңгеруді, оның болашақта оқитын биологиялық химия және басқа медициналық мамандықтар үшін маңызын түсінеді.

Аторлар ұсынылып отырған оқу құралының студенттердің биоорганикалық химияға деген қызығушылығын арттырады және олардың болашақ мамандықтарын жетік меңгеруге көмегін тигізеді деп үміттенеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Артемьева, Н.Н., Филимонова, И.Л., Жолобова, Г.А., Дьякова А.С., Юсубов, М.С. Биоорганическая химия с элементами биохимии. учебное пособие. –Томск: Оптимум, 2011. -220 с.
2. *Биоорганическая химия: учебник* / И.В. Романовский, В.В. Болтронейко, Л.Г. Гидранович [и др.] – М.: НИЦ ИНФРА-М, Нов. знание, 2015. -504 с.
3. Биологическая и биоорганическая химия: в 2 книгах. - Книга 1. Биоорганическая химия: учебник (ВУЗ III—IV ур. а.) / Б.С.Зименковский, В.А.Музыченко, И.В.Ниженковская и др.; под ред. Б.С.Зименковского, И.В.Ниженковской. -Киев: Всеукраинское специализированное издательство «Медицина», 2018. -296 с.
4. Практикум по общей и биоорганической химии: учеб. пособие / под ред. проф. В.А.Попкова. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Академия, 2013. -256 с.
5. Ширяев А.К. Биоорганическая химия: учебное пособие, 2-е издание, дополненное и переработанное / А.К.Ширяев, В.А.Ширяев. -Самара: Самар. гос. техн. ун-т, -2020. -87 с.
6. Биоорганическая химия: рук. к практ. занятиям [Электронный ресурс]: учеб. пособие / под ред. Н.А. Тюкавкиной. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. -168 с.
7. Тюкавкина, Н.А. Биоорганикалық химия: оқулық / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014, -400 б.
8. Тюкавкина Н.А. Биоорганикалық химия: оқулық / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э.Зурабян: қазақ тіліне аударған және жауапты ред.проф. Т.С. Сейтемібетов. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. -400 б.
9. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия. -М: Просвещение, 1987. - 815 с.
10. Биоорганическая химия: конспект лекций: учебное пособие для студентов 1 курса, обучающихся по специальности «Лечебное дело» / Е.А. Сорокина [и др.]. -М.: РУДН, 2017. -156 с.
11. Биоорганикалық химия: оқулық / А.К. Патсаев [ж. б.]. -Шымкент: Б.ж., 2005. -449 б.
12. Романовский, И.В., Лахвич, Ф.Ф. Ринейская ,О.Н. Bioorganic Chemistry, 2-е издание: учебное пособие / книга на Английском .| 2020. -174 с.
13. Литвинова, Т.Н. Химия. Основы химии для студентов медицинских вузов / Т.Н. Литвинова, В. В. Хорунжий. - 4-е изд., испр. и доп. -СПб: Лань, 2022. -532 с .
14. Биоорганическая химия: учеб. пособие / И.В. Романовский [и др.]. - Минск: БГМУ, 2008. -267 с.
15. Слесарев, В.И. Основы химии живого. -С-Пб.: Химиздат, 2000. -768 с.
16. Слесарев, В. И. Химия: Основы химии живого: учебник для вузов. -8-е изд., стереотип. -СПб.: Химиздат, 2018. -784 с.
17. Химия: основы химии живого: учеб. для студ. Вузов, 5-е изд., испр. / В.И. Слесарев. - СПб.: Химиздат, 2009. -784 с

18. Мочульская Н.Н. Основы биоорганической химии: учебное пособие / Н.Н. Мочульская, Н.Е. Максимова, В.В. Емельянов; [науч. ред. В.Н. Чарушин]. -Екатеринбург: Изд-во Уральского, 2015. -108 с.
19. Франк, Л.А.. Биоорганическая химия: учебное пособие. –Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2018. -175 с
20. Тырков, А.Г. Биоорганическая химия: Учебное пособие для вузов. –М.; КноРус, 016. -126 с.
21. Тюкавкина, Н. А. Биоорганикалық химия: тәжірибелік сабақтарға нұсқаулық: оқу құралы / редакциясын басқарған Н.А. Тюкавкина, қазақ тіліне аударған және жауапты редакторы Т.С. Сейтеметбетов. -Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2015. -368 б.
22. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия [Электронный ресурс]: учебник / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 416 с.
23. Тюкавкина, Н.А. Органическая химия: учебник / Н.А .Тюкавкина [и др.]; под ред. Н.А. Тюкавкиной. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2019. - 640 с.
24. Жүсіпова , Ғ.Е. Биоорганикалық химия. 1-бөлім: оқу құралы / Ғ.Е. Жүсіпова, Ж.Ә. Әбілов. -Алматы: Қазақ университеті, 2020. –174 б.
25. Қуатбеков, Ә.М. Биоорганикалық химия практикумы: оқу құралы / Ә.М. Қуатбеков, Ә.Қ. Патсаев, Ә.Б. Бақтыбаев. -Алматы: Қазақстан, 2006. -593 б.
26. Патсаев Ә.Қ., Сейтеметбетов Т.С., Шитыбаев С.А., Дауренбеков Қ.Н. Биоорганикалық химия: оқулық / -Алматы: Эверо, 2012. -449 б.
27. Bioorganic Chemistry: Workbook to practice. Tutorial guide: Edited by professor N.A.Tuykavkina. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2022. -160 с.
28. Buckmaster ,J.C. The elements of chemistry, inorganic and organic: -М.: Нобель Пресс, 2025. -283 с.
29. Biological and Bioorganic Chemistry: in 2 books. Book 1 Bioorganic Chemistry: extbook / B.S. Zimenkovsky, V.A. Muzychenko, I.V. Nizhenkovska, G.O. Syrova. -3rd edition. -Киев: Всеукраинское специализированное издательство «Медицина», 2020. -228 с.
30. Zurabyan S.E. Fundamentals of bioorganic chemistry: учебник. 3-е изд.,перераб. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2021. -304 с.
31. Попков В.А., Пузаков С.А.. Жалпы химия: оқулық / қазақ тіліне аударған С.Н. Ділағамбетов , жауапты редакторы Ж.Ж. Ғұмарова. -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. -992 б.
32. Патсаев, Ә.Қ., Дәуренбеков Қ.Н. Биоорганикалық химия пәнінен тәжірибелік-зертханалық сабақтарына қолданба: оқу құралы. -Алматы: Эверо, 2012. -324 б.

1. Органикалық қосылыстар құрылысының теориялық негіздері және номенклатурасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	D	D	A	A	B	D	D	D	D
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D	A	A	A	D	E	C	D	A	A

2. Органикалық молекулалардағы химиялық байланыс және атомдардың өзара әсері. Электрондық эффектiлер

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	E	C	D	A	C	C	D	D	E
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A	B	B	A	D	E	C	D	A	A

3. Көмірсутектердің реакциялық қабілеттігі

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	D	B	C	D	A	C	A	B	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	A	D	E	C	C	D	C	B	A

4. Органикалық молекулалардың кеңістіктегі құрылысы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E	A	C	C	B	E	B	B	B	A
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
E	A	E	B	A	E	E	B	E	C

5. Органикалық қосылыстардың қышқылдық және негіздік қасиеттері. Тетрагоналды көміртегі атомы маңындағы нуклеофилді орын басу реакциялары

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	C	D	D	C	A	C	B	C	E
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
E	D	B	A	D	D	B	A	A	C

6. Оксоқосылыстар. Нуклеофилді қосып алу реакциялар

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	A	D	D	B	C	C	D	B	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A	C	D	B	C	A	E	A	A	A

1. Карбон қышқылдары мен олардың функциялық туындыларына тән нуклеофилді орын басу реакциялары

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	D	D	E	B	A	D	C	E	A
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	D	E	B	B	C	D	E	A	E

2. Гетерофункционалық органикалық қосылыстар

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	A	B	D	B	C	D	A	A	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	A	B	B	A	D	B	A	D	C

3. Гетероциклді қосылыстар және бензол қатарының физиологиялық белсенді гетерофункционалық туындылары

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	A	D	C	C	A	C	E	B	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
B	B	E	D	D	D	C	C	D	E

4. Көмірсулар. Моносахаридтер

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	B	A	C	B	E	E	B	E	B
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D	C	B	A	E	A	E	B	C	A

5. Олигосахаридтер мен полисахаридтер

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	E	A	B	E	B	E	D	B	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	D	D	B	B	A	B	D	A	B

6. α -Аминқышқылдары. Пептидтер мен нәруыздар

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E	B	B	C	D	C	B	B	B	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D	C	A	E	A	E	B	C	D	C

7. Гетероциклді пиримидин және пурин негіздері. Нуклеин қышқылдары

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	D	A	D	B	B	B	C	C	A
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

C	A	A	B	A	A	C	D	D	C
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

14. Изопреноидтар. Терпендер. Стероидтар. Алкалоидтар

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	A	B	E	D	D	C	D	D	D
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	E	C	D	B	C	B	B	D	C

15. Азо және диазоқосылыстар

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	D	C	B	E	B	D	E	C	B
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A	E	E	C	A	B	A	A	B	B