

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**БУХОРО ОЗИЁ -ОВЁ АТ ВА ЕНГИЛ САНОАТ
ТЕХНОЛОГИЯСИ ИНСТИТУТИ**

«ЁЁ ва мойлар технологияси» кафедраси

«ЁЁлар кимёси» фанидан

МАЪРУЗАЛАР МАТНИ

**5541100 -«ОзиЁ -овЁ ат маЁсулотлари технологияси»,
5140900 –“Касбий таълим озиЁ -овЁ ат технологияси”
йўналишлари талабалари учун**

Бухоро - 2006 й.

«Ёшлар кимёси» фани бўйича маърузалар матни 5541100- «Озиш-овиш» ат технологияси» йўналиши бўйича бакалавр учун мўлжалланган бўлиб у мавжуд йўналиш бўйича Ўзбекистон Республикаси Олий ва Ўрта Махсус Таълим Вазирлиги томонидан тавсия этилган фаннинг намунавий ва ишчи дастури асосида тузилди. Маърузалар матни ёзишда «Озиш-овиш» ат технологияси», «Ўсимлик мойлари ишлаб чиқариш технологияси», “Ёшларни физик-кимёвий баҳолаш” фани бўйича мавжуд дарсликлар ва ўқув қўлланмалардан фойдаланилди.

Тузувчилар:

**доц.И.Б. Исабаев.
доц. Ф.Б.Ашуров
проф. Ш.Х. Мажидов
Бакалавр.С.О. Шайдаров**

Таърифчилар:

**Академик, тфд. проф. А.Н. Глушенкова
т.ф.д. проф. Й. Ш. Шайдаров.**

Маърузалар матни «Ёш ва мойлар технологияси» кафедрасининг йиғилишида баён №_____ ва Бухоро озиш-овиш» ат ва енгил саноат технологияси институти услубий кенгашида баён № _____ муҳокама этилиб, кўп нусхада чоп этилиши ва талабаларни фойдаланишлари учун тавсия этилган.

Аннотация.

Маърузалар матнида «Ёшлар кимёси» фани бўйича умумий тушунчалар, Ёшларнинг таркиби, липидлар ва ашда асосий тушунчалар уларнинг классификацияси, ёшларнинг организмда тўланиши ва уларнинг номенклатураси, ёш кислоталари уларнинг умумий характеристикаси молекуляр структураси ёш кислоталарининг эрувчанлиги ёш кислоталарининг оптик хоссалари, ёш кислоталарининг физик- кимёвий хоссалари, аминоспиртлар, изомерланиш хоссалари , Ацилглицеринлар уларнинг хоссалари Ёшларнинг таркибидаги йўлдош моддалар изошланган .

Маърузалар матни _____ бетдан изошланган бўлиб, шар бир маърузада мавзунинг номланиши, ўтиладиган мавзулар режаси, шўйилган масалаларни шар бир саволи бўйича батавсил изош, шамда мусташил якка тартибда таълимлар бўйича такрорий саволлар рўйхати келтирилган.

Маъруза матнларининг охирида умумлаштирилган адабиётлар рўйхати берилган.

Маъруза №1

Мавзу: Кириш. Фанининг маъсади ва асосий вазифалари.

Режа:

1. Ёшлар кимёси фанининг ривожланиш босқичлари.
2. Ёшлар кимёси фанининг маъсади ва асосий вазифалари.
3. Кимёвий тадқиқотлар олиб бордининг асосий усулари.
4. Липидлар хақида асосий тушунча. Липидлар классификацияси.

Ёш ва мойлардан асрлар бўйи факат озиқланиш учунгина эмас, балки совунлар, косметика (упа-элик) материаллари, медицина материаллари, химоя ва декорация қатламли бўёқлар ва боқаозлар ишлаб чиқаришда фойдаланилган. Ўтган XIX асрнинг ўрталарига қадар ёш ва мойлардан фойдаланиш инсониятнинг бир неча юз йиллаб йиқган эмпирик (сода, оддий, умумий) билимларига асосланади. Органик Кимё фанининг юзага келиши Билан бирга ёшларнинг кимёвий табиатига хос бўлган бир неча кашфиётлар қилина бошланди. 1783 йилда Шервель глициринни кашф этди, 1813-1823 йилларда Шеврель ёшларнинг глициридли табиатини аниқлади ва улардан бир неча кислотани, жумладан бутан, пентан, гексан, стеарин ва олеин кислоталарини ажратиб олди. 1819 йилда Путье олеин кислотасини элаидин кислотасига айлантатириш навбатида 1832 йилда аралашмаларсиз тоза холдаги элаидин кислотасини буткул ажратиб олди. 1828 йилда Гуссеров тўйинган ва тўйинмаган ёш кислоталарини ажратиш кераклигини таклиф этди. Бир йилдан кейин эса гуссеров ёшга сульфат кислота Билан ишлов бериб ёш кислоталари олиш мумкинлигини аниқлади. 1830 йилда Дарби эрук кислотасини ажратиб олди.

Ёшлар кимёси соҳасида Бертло узининг салмокли хиссасини қўшди. 1853йилда у холестирин кислотасининг мураккаб эфирини синтез килди ва бу билан тирик организмларда ҳосил бўладиган моддаларни ҳам синтез қилиш мумкинлигини исботлади. Монодиавцилглициринлар синтези, шунингдек табиий эфирларининг асосан ҳар хил кислотали ацилглициринлар аралашмасидан ташкил топганлигини исботи ҳам Бертло кашфиётлари жумласидандир.

XIX асрнинг ярмидан бошлаб ёш-мой маъсулотларини қайта ишлаш соҳасида анча амалий натижаларга эришила бошланди. Масалан: маргарин ва линолеум ишлаб чиқариш йўлга қўйилди. Ёшлар кимёси соҳасидаги фундаментал тадқиқотлар тараққиёти эса бу пайтга келиб бир мунча секинлашади. Фақатгина XIX асрнинг охирида қозон университети профессори А.М.Зайцев ва уни шогирдлари тадқиқотлари бу йуналишдаги изланишларни тезлаштирди. Бу изланишлар натижасида тўйинмаган ёш кислоталарининг изомерлари аниқланди, тўйинмаган ёш кислоталарининг окисдланиши, сульфат кислотасининг ёш кислоталарига таъсири ва бошқа қўпгина реакциялар ўрганилди. А.М.Зайцевнинг

шогирди Харьков технология институтининг профессори С.А.Фокин мойларнинг ўриши ва термик таъсир остидаги баъзи ўзгаришларни, шу жумладан бундай ўзгаришларнинг катализаторлар иштирокида амалга ошиш жараёнларини тадқиқот эта бошлади. Ёллар гидрогенизацияси жараёнларини ўрганиб туриб, у озон ё заводида ушбу жараённи ишлаб чиқариш шароитида амалга оширди.

XXаср бошларида ёллар кимёси соҳасидаги тадқиқотлар ва изланишлар яна авж олди. Махсус илмий журналлар таъсис этила бошланди. 30-йилларда ушбу мавзудаги чоп этиладиган материаллар сони йилига 800 тага етди.Ливерпуль университети профессори Т.П.Гильдич ва америкалик доктор Г.С.Джен ёллар ва ёл кислоталари тадқиқоти ривожига улкан қиссаларини қўшибгина қолмай, бу соҳада йиқилган билим ва маълумотларни умумлаштириб системалаштиришди.

Охирги йилларда техника фанлари докторлари, профессорлар А.А.Зиновьев, А.Л.Мариман, Б.Н.Тютюнников, А.А.Шмидт, А.Г.Сергеев ва бошқалар ёллар кимёси ва технологияси фани тараққиётига салмоқли қиссаларини қўшишди. Бу соҳалардаги тадқиқотлар асосан бутунроссия ёллар илмий - тадқиқоти институти ва унинг филиаллари. Москва озиқ-овқат саноати технологияси институти, Краснодар, Харьков, Тошкент политехника институти ва бошқа ташкилотларда олиб борилди. Хозирги кунда бу соҳаларда республикамизда кўпгина илмий тадқиқот институтлари ва олий ўқув юртлари, хусусан Тошкент кимё технология институти. Бухоро озиқ-овқат ва енгил саноат технологияси институти ва бошқа муассасаларнинг илмий ходимлар тинмай изланишлар олиб боришмоқда.

“Ёллар кимёси” фанини ўқитишдан мақсад кимёвий нуқтаи-назаридан хар қандай технология муаммоларнинг моҳиятига етиб,уни мустақил қал эта оладиган ёллар технологияси бўйича мутахассис-технологлар ва бўлажак илмий ходимлар тайёрлашдир.

Фаннинг асосий вазифаси талабаларни ёл мақсулотлари ишлаб чиқариш ва уларни қайта ишлаш технологик жараёнларида содир бўладиган кимёвий ходисалар билан таништириш, уларга шу йўналишдаги асосий илмий-технологик муаммолар ва уларни ечиш йўллари хақида маълумот беришдир. Бу фан бошқа кимёвий, физик-кимёвий фанлар, шунингдек технологик фанлар билан узвий боқлангандир.

Липидлар ҳақида асосий тушунча, уларнинг классификацияси.

Ўсимликлар ва тирик организмларда шундай бир турли-туман таркибли моддалар гуруҳи борки, улар бошқа моддалардан ҳуяидаги хоссалари билан ажралиб туради:

- 1 сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди;
- 2 таркибида юҳори молекуляр алифатик ёки алициклик ҳатор ёкислоталари ва уларга мос спиртлар, ҳамда углеводородлар борлиги;
- 3 бундай моддаларнинг организм туҳималарига катта физиологик таъсир кўрсата олиши;

Бундай гуруҳга тегишли моддаларга липидлар деб айтилади. Липидларнинг турли хил классификацияси мавжуд бўлиб, энг кенг тарқалган классификациясига асосан липидлар кимёвий таркибига ҳараб гуруҳлар ва гуруҳчаларга бўлинади.

Оддий липидлар: Бу гуруҳга кирадиган бирикмалар таркибида азот ва фосфор бўлмайди. Оддий липидлар жумласига ҳуяидагилар киради:

Глицеридлар (ёки ацилглицеринлар) -асосан юҳори молекуляр ёкислоталарининг глицеринли эфирлари. Глицеридлар (ацилглицеринлар) ёларнинг асосини ташкил этади;

- 1 Церинлар-юҳори молекуляр ёкислота ва алифалик ҳаторининг бир атомли юҳори молекуляр спиртлари эфири. Церинлар мумлар асосини ташкил этади.
- 2 Микрозидлар – шакар моддаси (трегалоз) ва ёкислоталари эфири.
- 3 Цероллар – юҳори спиртларнинг оддий эфирлари.
- 4 Углеводлар.

Муракаб липидлар. Бу гуруҳга фосфоридлар, глюкозидолипидлар, липопроteidлар каби бирикмалар киради.

Циклик липидлар. Бу гуруҳга ҳуяидагилар киради:

- 1 Алициклик юҳори молекуляр кислоталарнинг глицеринли эфирлари
- 2 Алициклик спиртлар ёки стеринлар (стероллар) ва уларнинг юҳори молекуляр алидлик ёкислоталари билан ҳосил ҳилган эфирлари.

Тирик организмларда липидлар эркин ва боқланган ҳолда, оқсиллар билан комплекс бирикма ҳосил ҳилган ҳолда: липопроteidлар ва протеолепидлар ҳолида бўлади. Липидларнинг биокимёвий физиологик функциялари жуда хилма-хил бўлиб ҳали тўла ўрганилмаган .

Назорат Саволлари:

1. Ёларнинг халк ҳўжалигидаги аҳамияти.
2. Ёлар кимёси фанининг ривожланиш боскичлари.
3. Ёлар кимёси фанининг XIX асрнинг иккинчи ярми ва XX асрнинг бошларидаги ривожи.
4. Ёлар кимёси фанининг маҳсади ва вазифаси нималардан иборат.
5. Липидлар ҳақида асосий тушунча.
6. Оддий ва мураккаб липидлар.

Маъруза № 2 .

Ёлларнинг организмда тўпланиши (локализацияси) ва уларнинг номенклатураси. Ёлларнинг организмдаги аҳамияти .

Режа:

1. Ёлларнинг организмдаги аҳамияти.
2. Ёлларнинг физиологик аҳамияти.
3. Ёлли уруглarning таркиби (уруларда ёл тўпланиши).

Ёллар асосан триацилглицеринлардан ташкил топган бўлиб, уларнинг таркибида йўлдош моддалар сифатида липидлар ҳам бўлади. Барча маълум липидлар ичида ёллар энг катта гуруҳни ташкил этади.

Ёллар бошқа липидлар каби асосан организмларнинг тўқима хужайралари ва уларнинг суюқликлари (хужайра шираси) да жойлашган бўлади. Таркибида глицеридлар йиғилган хужайралар гуруҳи ёл тўқималарини ташкил қилади. Одамда хужайрада глицеридлар жуда яхши дисперцияланган ҳолида бўлганлиги сабабли, уларнинг томчилар сифатида йиғилган формаларини (зарраларини) ҳам оптик микроскопларда ҳам сезиш жуда қийин. Шундай яхши дисперсияланганлиги сабабли, глицеридлар бошқа кўпгина моддаларнинг жуда катта умумий юзаси билан таъсирлаша оладилар, шу жумладан глицеридлар бошқа липидлар билан ҳам таъсирлашув натижасида бу липидлар глицеридларда эриган ҳолда бўлади. Шу сабабли тўқималардан глицеридларни ажратиб олиш технологик жараёнида (пресслаш, қовуриш, экстракциялаш каби) уларнинг таркибида йўлдош моддалар сифатида эриган ҳолда бошқа липидлар ҳам ажралиб чиқади. Ажратиб олинган ёл таркибида оддий 95-97% ацилглицеринлар бўлади. Табиатда ёллар жуда кенг тарқалган. Ўсимликларнинг асосан уруқларида баъзи бирларининг эса меваси ёки тана пўстлоғида бўлган уруқларига ёлли (ёки мойли) уруқлар деб айтилади. Бундай уруқлар ёл-мой саноати учун асосий хом-ашё ҳисобланади. Буларгу мисол қилиб қуйидагиларни мисол келтириш мумкин.

Уруқлар	Таркибидаги ёл миқдори %
Пахта чигити	17-29
Канаканоп	58-70 (мева пўстлоғисиз)
Рапс	36-40
Кунжут (зиңир)	35-58
Мевалар	Таркибидаги ёл миқдори %
Пальма какоси	65-72
Копраси	
Ёнғоқ мағзи	51-67
Зайтун меваси мағзи	23-49
Кунгабоғ ар (уруқли мағзи)	29-65

Ўрмон ёнлоғи	58-60
Каноп	30-38

Ўсимлик хом ашёсидан олинадиган ёлларга ўсимлик мойлари (баъзи полларда ўсимлик ёллари) деб аталади. Улар асосан юори молекуляр ёл кислоталарининг глицеридларидан иборат бўлиб, нефтни айдаш натижасида олинадиган ва углеводородлардан ташкил топган минерал мойлардан айнан шу билан фарқ илади. Эфир мойлари таркибида ам ёл кислоталарининг глицеридлари бўлмайди. Улар асосан альдегидлар, кетонлар, спиртлар, углеводородлар ва кичик молекуляр ёл кислоталарининг эфирларидан ташкил топган бўлади. Ўсимлик уруларининг кўпчиликларида ёллар одатда бир хил тақсимланади. Аммо донларнинг асосан муртагида ёллар концентрланган бўлади.

айвон ва балиларда ёллар асосан уларнинг тери ости ёл тўлималарида ёки бўлмаса организм фаолиятида жуда фаолд иштирок этувчи органларни ўраб оладиган ёл тўлималарида тўпланади. Баъзи бир денгиз айвонлари ва балиларининг жигари ам ёлларга жуда бойдир. Мия ва нерв тўлималарида кўпгина глицеридлар, фосфолипидлар ва бошқа липидлар тўпланади. орамол ўй, эчки каби уй айвонлари ёл тўлималарининг 87-90% ни, Кит тери ости ёл тўлималарининг 92-94% ни ёллар ташкил этади. Яхши боқилмаган ёки касал айвонлар ёл тўлималарида ёл миқдори камаяди. айвон организми суюқликларида ёл одатда кам бўлади. айвон сути таркибида ёл миқдори қуйидагича % . Сигир сутида 3,7 га яқин: эчки сутида 4,8, буқи сутида 17, фил сутида 20, Кит сутида 46 %. Организмда ёллар биринчи навбатда захира ролини ўйнайди. Ёлларнинг энергетик қиймати углерод ва оқсилларнинг энергетик қийматига нисбатан катта. Ёлларнинг калориявийлиги $37,6 \times 10^6$ Дж/кг

Углеводларники $18,8 \times 10^6$ Дж/кг. Тери ости ёл тўлимаси ўзининг ёмон иссиқлик ўтгазувчанлиги сабабли организмни совуқдан сақлайди. Фаол органларни (юррак, буйрак ичаклар) ўраб оладиган ёл тўлималари бу органларни зарбалар таъсиридан сақлаб, ўзига хос амортизатор вазифасини ўтайди.

Ёлларнинг физиологик аҳамияти ам жуда катта. Чунки улар таркибида эриган олда фосфотидлар, стеринлар, витаминлар (А,Д,Е,К) каби физиологик актив моддалар бўлади. Ацилгелициринларнинг ўзи ам организм учун физиолиогик катта аҳамиятга эга. Хусусан витамин F ёки эссенциал ёл кислоталари деб аталувчи линол, линолен ва арахидон ёл кислоталари полдиларидан ташкил топган глицеридлар организмдаги стеринлар алмашинувида фаол иштирок этишади. Организмда эссенциал ёл кислоталари етишмаганда холестерин тўйинмаган ёл кислоталари билан моддалар алмашинув жараёнида жуда қийин оксидланадига мураккаб эфирлар оқсил илади деб қисобланади. Холестериннинг бундай эфирлари кимёвий жиҳатдан жуда турқунлиги сабабли улар онда артерия деворларида тўпланиб қолиши хавфи туқилади. Одам организмнинг нормал қаёт фаолияти учун ўртача суткасига 12 г. эссенциал ёл кислоталари истеъмол қилиши керак деб қисобланади. Тўйинмаган

ёш кислоталари кислота таъсирида чидамли бактериялар учун антибиотик таъсирга эга. Тўйинган ёш кислоталари эса организм учун асосан энергия манбаи бўлиб хизмат қилади ва пластик аниамиятга эга. Техниканинг турли тармоқларида ёшлар хом-ашё ёки ёрдамчи материаллар сифатида катта роль ўйнайди.

Калит сузлар ва таянч иборалар:

Ёшлар асосан триацилглицеринлардан ташкил топган; Липидлар; Глицеридлар; Ацилглицеринлар; алдегидлар; Кетонлар; Углеводородлар; Ёшларнинг физиологик аниамияти:

Назорат саволлари:

1. Ёшларнинг организмдаги аниамияти.
2. Ёш тўқималари нималардан иборат.
3. Ўсимлик хом ашёсидан олинадиган ёшлар нималардан ташкил топган бўлади.
4. Ёшли урушларнинг таркиби (урушларда ёш тўқиланиши)
5. Ёшларнинг физиологик аниамияти.
6. Тўйинган ва тўйинмаган ёш кислоталари.

Маъруза №3

Ёғ кислоталари, уларнинг умумий характеристикаси ва классификацияси.

Режа:

1. Ёғ кислоталарининг таркибий қисми:
2. Тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталари;
3. Ёғ кислоталари молекулалари структураси;

Липидлар ва ёғларнинг асосий қисмини алифатик ёғ кислоталари ташкил этади. Баъзи бир тропик ўсимликларнинг уруғи ва меваларидан ажратиб олинadиган ёғлар таркибида алициклик ёғ кислоталари борлиги ҳам аниқланган. Аммо бу ҳол жуда кам кузатилиши сабабли, биз асосан алифатик ёғ кислоталарини кўриб чиқамиз. Липидлар таркибида моно ва дикарбон кислоталар ҳам учрайди. Табиий ёғлар таркибида турли хил ёғ кислоталари киради. Улар ўз навбатида таркиби ва молекуласининг тузилиши билан бир-биридан фарқ қилади. Табиий ёғларнинг ёғ кислоталари учун қуйидагилар характерлидир:

Ёғ кислоталаридаги углерод атомлари кўпинча жуфт бўлади. Углерод атомлари сони тоқ бўлган ёғ кислоталари табиий ёғларда жуда кам ҳолларда учрайди;

Табиий ёғлар таркибидаги ёғ кислоталари асосан монокарбон кислоталардир бундан мустасно ҳоллар жуда кам учратилади;

Ёғ кислоталари асосан тўғри (тармоқланмаган) занжирли углерод атомларидан ташкил топган; Ёғ кислоталари тўйинган ва тўйинмаган бўлиши мумкин. Тўйинмаган ёғ кислоталари олефин (қўшбоқли) ёки учбоқли (алкин) бўлиши мумкин. Ақён ҳолларда тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталари қўшимча функционал гуруҳлар – гидрооксил (гидрооксикисло) ёки карбонил (кетокислота) гуруҳлари ҳам учраб туради.

Тўйинган кислоталар :

Тўйинган кислоталарнинг умумий формуласи $C_n H_{2n} O_2$ бунда n – алифатик занжирдаги углерод атомлари сони .

Ў озирги пайтгача маълум бўлган ва кўпроқ учрайдиган тўйинган ёқ кислоталарининг баъзилари характеристикаси кўргазмада келтирилган .

(1-кўргазма)

Номланиши		Формуласи	Молекуляр массаси	Нейтралланиш сони
Систематик	Тривиал			
Метан кислотаси	Чумоли к-си	CH_3COOH	46,03	1218,96
Этан кислотаси	Сирка к-си	$C_2H_4O_2$	60,05	934,26
Пропан кислотаси	Пропион к-таси	$C_3H_6O_2$	74,08	757,36
Бутан кислотаси	Мойли к-та	$C_4H_8O_2$	88,1	636,79
Пентан кислотаси	Валериан к-таси	$C_5H_{10}O_2$	102,13	549,34
Гексан кислотаси		$C_6H_{12}O_2$	116,15	483,00
Гептан кислотаси	Энант к-таси	$C_7H_{14}O_2$	130,18	430,96
Додекан кислотаси	Лаурин к-таси	$C_{11}H_{23}COO$ H	200,31	280,08
Тетрадекан кислотаси	Миристин к-таси	$C_{13}H_{27}COO$ H	228,36	245,68
Гексадекан кислотаси	Пальмитин к-таси	$C_{15}H_{31}COO$ H	256,42	218,8
Гептадекан кислотаси	Маргарин к-таси	$C_{16}H_{33}COO$ H	270,44	207,45
Октадекан кислотаси	Стеарин к-таси	$C_{17}H_{35}COO$ H	285,47	197,23
Эйкозан кислотаси	Адахин к-таси	$C_{19}H_{39}COO$ H	312,52	179,52
Докозан кислотаси	Беген к-таси	$C_{21}H_{43}COO$	326,55	171,81

		H		

Чумоли, сирка ва прапион кислоталари табиий еглар таркибида жуда кам учрайди.

Мойли (масляная кислота), гексан, октан, декан кислоталари жуда кам миқдорда сут еги ацилглицеринларида учраб туради. Октан ва декан кислоталари кокос енгоги ва бошқа пальм мевалари еглари таркибида учратилади.

Лаурин ва миристин кислоталари, купгина усимликлар, хусусан, пальма усимликлари мевалари егларида борлиги аниқланган. Баъзи бир хайвонлар еги таркибида миристин кислотаси ҳам учрайди.

Пальмитин ва силеарин кислоталари егларнинг деярли барчаси таркибида бор. Суюқ усимлик мойларида пальмитин кислотаси миқдори одатда стеарин кислотасиникига нисбатан бирмунча купрок бўлади. Ҳатти усимлик ёллари ҳам бу кислотага ҳам бой масалан пальма ёки какао ёли (мойи). Ҳатти ва эрувчанлик температураси юқори бўлган хайвон ёлларидаги ёл кислоталарининг 20-30%ни стеарин кислотаси ташкил этади.

Арахин ва беген кислоталари купгина усимлик егларида жуда кам миқдорда (3-5%мас.) учрайди. Бундан ҳам юқори молекуляр ёл кислоталари мумлар таркибига киради.

Баъзи бир бактерияларнинг липидлари таркибида тармоқланган углерод атомлари занжиридан иборат ёл килоалари булиши мумкинлиги аниқланган.

Тўйинмаган ёл кислоталари.

Олефин Ҳаторидаги (яъни Ҳўшбоқли) тўйинмаган ёл кислоталари табиатда кенг тарқалган. Ёлларда уларнинг миқдори кўпинча тўйинган ёл кислоталарига нисбатан анчагина кўпрок бўлади. Кўпчилик ҳолларда улар ёллардаги кислоталарнинг 90% гачасини ташкил этиши мумкин. Уларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n-2m}O_2$ m-кислота молекуласидаги Ҳўшбоқлар сони.

Ҳўшбоқнинг молекулада жойлашган жойини белгилаш учун белгиси формула олдида қуйиб ёзилади ва бу белгидан сунг формуладаги тўйинмаган углерод атомларининг тегишли рақами Ҳўйилади. Бунда карбоксил гуруҳи углерод атоми биринчи рақамли углерод атоми ҳисобланади (масалан: олеин кислотаси – октадецин кислотаси $\Delta^9-10-C_{18}H_{34}O_2$ ёки линол кислотаси – октадекадиен кислотаси $\Delta^9-10, 12-13-C_{18}H_{32}O_2$). Одатда карбоксил гуруҳига яқин бўлган тўйинмаган углерод атомининггина номери ёзилади (масалан, линол кислотаси учун: цис 9, цис 12- $C_{18}H_{32}O_2$). Тўйинмаган кислоталар фазовий изомерларининг формуласи олдида «цис-», ёки «транс-» деган Ҳўшимча иборалар Ҳўшилади, аммо одатда «цис-» Ҳўшимчаси ёзилмай Ҳўйилиши мумкин.

Олирин кислоталар (алкен кислоталар) бир-биридан углерод атомларининг сони, молекуласининг тармоқланган ёки тармоқланмаганлиги, Ҳўшбоқлар сони ва уларнинг жойлашуви тартиби ҳамда молекулаларининг фазовий конфтурацияси (цис- ва транс- изомерлар) билан фарқ килади.

Ҳозирги пайтгача текширилган тўйинмаган ёл кислоталарининг барчаси

тармокланмаган углерод атомлари занжиридан иборатдир. Аммо, хали кашф этилмаган тармокланган углерод занжирли тўйинмаган кислота борлиги ҳам эҳтимолдан холи эмас.

Аникланиши бўйича, ўсимлик ёғ ва мойлари таркибида купинча углерод атомлари сони 18 та бўлган тўйинмаган ёғ кислоталари учратилади. 16 та углерод атомли (пальмитолеин кислотаси) ва 22 та углерод атомли (эрук кислотаси) тўйинмаган ёғ кислоталари ўсимлик ёғлари таркибида бирмунча камрок учратилади. Углерод атомлари сони бошданча бўлган тўйинмаган кислоталар эса бундан ҳам кам холларда ва жуда ҳам кам миқдорда учрайди.

Курукликда яшовча хайвонларнинг ёғида асосан 18 та углерод атоми бўлган тўйинмаган ёғ кислоталари бўлади. Булар асосан олеин кислотаси ва унинг изомерлари, ҳамда баъзан линол кислотасидир.

Денгиз хайвонлари ва балиқлар ёғида эса учратиладиган тўйинмаган ёғ кислоталари молекулаларида углерод атомлари сони турлича булиши мумкин. Бу молекулалардаги углерод атомлари сони 16 тадан 24 тагача етади.

Ёғларда қуйидагилар сони 1 тадан 6 тагача бўлган тўйинмаган кислоталар учрайди. Ўсимлик ва куруклик хайвонлари ёғида ўшбоқлари сони 1 тадан 4 тагача бўлган тўйинмаган ёғ кислоталари аниқланган. Тўйинмаганлик даражаси бундан юқори бўлган кислоталар асосан денгиз хайвонлари ва балиқлар ёғи таркибида бўлиши мумкин.

Кушбоқларнинг жойлашган ўрнига араб фарқи қиладиган изомерларнинг сони жуда куп булиши эҳтимоли борлигига қарамасдан, табиий ёғлар таркибида бундай позицион изомерларнинг факат баъзиларигина аниқланган. Масалан, олеин кислотасида позицион изомерлар 16 та бўлиши мумкинлигига қарамасдан, табиий ёғларда унинг 3 та позицион изомерлари аниқланган. Қолганларини эса сунъий усулда синтез қилиш мумкин.

Табиий ўсимлик мойларидаги тўйинмаган ёғ кислоталари асосан цис-изомер холида булиши аниқланган. Эмостеарин кислотаси бундан мустасно. Хайвонлар ёғида ҳам цис-изомер холидаги кислоталар миқдори куп, аммо, транс-формадаги кислоталар ҳам учрайди.

Агар ўшбоқлар сони бир неча бўлса, одатда улар молекуланинг углерод занжирида шундай тартибда жойлашган бўладик, бунда ўшбоқлар углерод атомлари занжирини учта қаррали равишда бўлиб чиқади. Бу, масалан олеин, линол ва линолен кислоталарига ҳам тегишли. Бу кислоталар молекуларида қуйидаги тартибдаги занжир фрагментлари учрайди: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. Қўриниб турибдики, бунда кушбоғлар $-\text{CH}_2-$ гуруҳи часи орқали ажралиб тарибди. Аммо, шундай тўйинмаган кислоталар ҳам борки, уларнинг занжирларида кушбоғлар бир-бирига қуйидагича яқинлашиб жойлашади: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$. Лекин қуйидаги тартибда $-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-$ (кумулятив кушбоғли) жойлашган ўшбоғлар учратилмаган.

Бир ўшбогли тўйинмаган ёки кислоталарига $C_nH_{2n-2}O_2$ алкен (ёки олеин) қаторидаги ёки кислоталари деб аталади. Буларга миристоолеин кислотаси $C_{14}H_{26}O_2$, пальмитоолеин кислотаси (зоомарин кислотаси) $C_{16}H_{30}O_2$, олеин кислотаси $C_{18}H_{34}O_2$ (9-октадецин кислотаси), элаидин кислотаси $C_{18}H_{34}O_2$ (транс – 9 – октадецин кислотаси) ва х.к. мисол бўла олади. Бу кислоталардан табиий ёқлар таркибида энг кенг тарқалганни олеин кислотасидир.

Икки ёки ундан ортиқ ўшбогли тўйинмаган ёки кислоталарига $C_nH_{2m-2}O_2$ (m- кушбоглар сони) алкенполиен (еки полиолефин) кислоталари деб аталади. Булардан купрок учратиладиганлари линол кислотаси $C_{18}H_{32}O_2$, линолен кислотаси $C_{18}H_{30}O_2$ ва унинг изомерлари (эмостеарин кислоталари), арахидан кислотаси $C_{20}H_{32}O_2$ ва х.к.

Таркибида учбоги бўлган тўйинмаган кислоталар ҳам α-ён-α-ёнда учраб туради. Масалан, санталбик кислотаси $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-C=C-(CH_2)_7COOH$ эритроген кислотаси $CH_2=CH-(CH_2)_4-C=C-(CH_2)_7COOH$ ва х.к.

Табиий ёқлар таркибида гидроксинкислоталар жуда кам ҳолларда ва кам миқдорда учрайди. Фақат рицинол кислотаси $C_{18}H_{34}O_2$ бундан мустасно, чунки бу кислота қатор мойидаги ёки кислоталарининг 94% ни ташкил этади. Рицинол (12-гидроксиолеин) кислотасининг структура формуласи $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$. Гидроксикислоталар ўсимлик мумлари таркибида бирмунча купрок учрайди. Мия липидлари таркибида 12, 14 ва 16 та углерод атомларидан иборат гидроксикислоталар аниқланган.

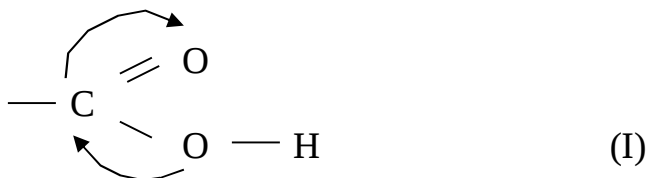
Тўйинмаган ёки кислоталарининг турли хил оксидловчилар таъсири остида ҳам турли таркибли гидроксикислоталар ва кето кислоталар шунингдек дикарбон кислоталар ҳосил бўлиши мумкин.

Ёки кислоталари молекулалари структураси.

Ёки кислоталари молекуласида $-RCOOH$ - икки хил структура қисми кузатилади: карбоксил гуруҳи $COOH$ ва углеводород радикали R.

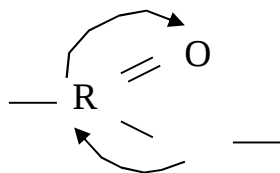
Карбоксил гуруҳи уз таркибида гидроксил ва карбоксил ($C=O$) гуруҳчалари борлиги билан характерланади. Карбонил гуруҳининг электрофил кислороди кислота молекуласининг ўшши қисми боқлари тортишув натижасида ковалент боғларнинг электрон бўлути силжиши содир бўлади.

Бундай ўзгаришни қуйидагича тасвирлаб кўрсатиш мумкин:



Карбоксилдаги водород кислород билан боқлаб турган электронлар жуфтининг бўлути кислород томонга силжийди. Шу сабабли карбоксилдаги O-H ковалент боғининг характери бирмунча ўзгариб, ундаги водороднинг

ионизацияланишга мойиллиги ошади. Маълум шароитларда (ташки поляризацияловчи омиллар таъсири. киздириш) карбоксил гуруҳидаги водород карбоксилнинг бошка қисми билан ион боғли орқали боғланган холга ўтиши мумкин. Буни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Карбоксил гуруҳининг (I) формуладаги курсатилган холдаги структура псевдокислота холидаги структура, (II) формулада курсатилган структураси эса хақикий кислота холидаги структура деб аталади. (II) формулада курсатилган карбоксил структурасидан ег кислотасининг электролитик диссоциацияси яққол қурилиб турибди. Бунда протон ажралиб чиқиб, хақикий кислоталик хоссалари намоён бўлади:

Бунда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}$ (ёки $\text{R}-\text{CO}$) қурилишдаги кислота қолдигига ацил гуруҳи (ёки ацил) деб айтилади. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ кислотанинг углеводород радикали.

Псевдокислота структураси ҳолатидаги гидроксил ва карбоксил кислоталарининг углерод атоми билан бўлган боғлари узунлиги бир хил эмас. Масалан, чумоли кислотасининг ассоциацияланмаган молекуласида $\text{C}=\text{O}$ боғланиш орасидаги масофа 0,1245 нм бўлса, углерод атомининг гидроксил кислороди билан бўлган боғланиши узунлиги ($\text{C}-\text{O}$) 0,1312 нм га тенг. $\text{O}-\text{H}$ боғланиши узунлиги эса 0,095 нм га тенг (мустанкам боғланиш).

Хақикий кислота структурасида эса гидроксил ва карбоксил кислородларининг углерод атоми билан бўлган боғлари узунлиги деярли бир хил бўлади, чунки бу кислород атомларига нисбатан водород ионли боғланиш орқали бир хил муносабатда бўлади. Масалан, натрий формиат молекуласидаги $\text{C}=\text{O}$ ва $\text{C}-\text{O}$ боғлар узунлиги 0,127 нм га тенг, бу боғлар, орасидаги бурчак катталиги эса 124,18° га тенг.

Псевдокислота ҳолатидаги карбоксилнинг структураси модели 2-курғазмада курсатилган:

Бу моделда OCO бурчаги 124°18' га, COH бурчаги эса 107°48' га тенг.

Атом радиуслари (молекуладаги икки атомларнинг марказгача бўлаган масофанинг ярми) ва молекулалараро (ван- дер-вальс) радиуслар (иккита кушни молекулалардаги бир-бирига энг якин бўлган икки атомлари марказигача бўлган масофанинг ярми) 3-курғазмадаги жадвалда курсатилган:

радиуслар	Е _n кислоталари моделидаги элементлар радиуслари узунлиги, нм.				
	Углерод		кислород		водород
	C-	C=	O-	O=	H-
Атом радиуси	0,077	0,067	0,055	0,066	0,030
Молекулалараро радиус	0,180	0,180	0,138	0,138	0,117

Е_n кислоталарида углерод радиуслари $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n$ – структураси ҳам узига хос бўлиб, нормал тузилишдаги тўйинган ег кислоталарида барча углерод атомлари шундай жойлашганки, уларнинг марказларини бирлаштирувчи тугри чизиклар текисликда ётган синик бурчакли эгри чизикни ташкил этади (зигзаг). Бунда барча углерод атомларининг маркази иккита параллел тугри чизикда жойлашади (З- кургазма):

Бунда C – C боғлари узунлиги 0,154 нм. C – C – C бурчаги катталиги эса 116^0 ни ташкил этади.

Ушбу структура схемасига караб, шуни пайёаш мумкинки кислота молекуласидаги углерод сони биртага ошганда, унинг молекуласи 0,13 нм га узаяди. Углерод атомлари сони одатда жуфт бўлган ва гомологик каторда бир-бирига яқин турдиган тўйинган ёки кислоталари узунлиги эса бир-биридан 0,26 нм га фарк килади.

Шунга кура, тўйинган ёки кислоталарининг иккита ассоциацияланган (кушилган) молекуласи узунлиги (нм) куйидаги формула оркали тасвирланиши мумкин:

$$L = \{(n-1) \cdot 0.13 + 0.1\} \cdot 2 + 0.27,$$

Бунда n – кислота молекуласидаги углерод атомлари сони;

0,13 нм – углерод атоми сони биртага ошганда молекула узунлигининг узгариши;

0,1нм–метил гуруҳлари ҳисобидан молекула узунлигининг узгариши.

0,27нм – молекулалар ассоциациясини қосил қилувчи O-H...O гуруҳлари узунлиги.

Шу формулага асосан кўпгина тўйинган ёки кислоталарининг узунлиги қисобланган, масалан, пальмитин кислотаси – 2,195 нм, стеарин кислотаси – 2,455, арахин кислотаси – 2,715 нм ва х.к.

тўйинмаган ёки кислоталари углерод радикали тузилишини ўрганишда уни ҳаёлан икки қисмга – тўйинган ва тўйинмаган қисмларга бўлиб ўрганиш осон. Чунки уларнинг тўйинган қисмининг структураси худди тўйинган ёки кислоталариникидай ва молекуланинг бу қисми худди 3- кургазмада курсатилгандай тугри чизикли (прямолинейная молекула). Кушбоғ (ёки учбоғ) жойида эса маълум бир фарқлар кузатилади. Олефин кислоталарда тўйинмаган углерод атомлари орасидаги боғланиш узунлиги 0,134 нм ни ташкил этади. Бу тўйинган углеродлар орасидаги боғланиш масофасидан (0,154 нм) кичик. C – C = C орасидаги бурчак 120^0 ни ташкил этади, C – C – C учун эса бу бурчак 116^0 га тенг эди.

Шу билан бирга шуни ҳам назарда тутиш керакки, цис-изомер кислоталарда молекуланинг иккала кисми бу «ўшбо»га нисбатан маълум бурчак остида «айирилган холда жойлашади (4а-кўргазма):

Цис-изомер тўйинмаган ёқ кислоталарининг хар бир «ўшбоги жойида бундай «айрилиш холати кузатилади, шу сабабли цис-изомер холатида кислоталарнинг тўйинмаганлик даражаси «анчалик юқори бўлса, уларнинг молекуласидаги углеводород радикали структурасининг «айрилиш (эгилиш) даражаси ҳам шунчалик катта бўлади.

Лекин транс-изомер холатида структуранинг бундай «айрилиши кузатилмайди ва тўйинган ёқ кислоталари структурасидан жуда кам фарқ илади (4б-кўргазма):

Таркибида ацетилен боқиб бўлган ёқ кислоталарида C-C ва C=C орасидаги бурчаклар 180° га тенг. C=C боқиб структурага эга деса бўлади.

Калит сузлар ва таянч иборалар:

Гексан; Октан; Декан кислоталари; Лаурин ва Миристин кислоталари; Палмитин ва стеарин кислоталари ; Олеин ; Стеарин ; Карбоксил гуруҳи; Гидрооксил; Карбонил :

Назорат Саволлари:

1. Алифатик ёқ кислоталари;
2. Тўйинган ёқ кислоталари;
3. Тўйинмаган ёқ кислоталари;
4. Табиий ўсимлик мойлари ва хайвонлар ёқида «анака формадаги кислоталар кам учрайди;
5. Бир «ўшбогли тўйинган ёқ кислоталари;
6. Икки ва ундан кўп «ўшбогли тўйинган ёқ кислоталари;
7. Ёқ кислоталаридаги карбоксил гуруҳи;
8. Ёқ кислоталарида углеводород радикаллари;

4-мәъруза:
Ёғ кислоталарининг физикавий хоссалари.
Режа:

1. Ёғ кислоталарининг зичлиги.
2. Ёғ кислоталарининг термик хоссалари.
3. Ёғ кислоталарининг эрувчанлиги.
4. Ёғ кислоталарининг оптик хоссалари.
5. Ёғ кислоталарининг сирт таранглиги.
6. Ёғ кислоталарининг ёвуш оғлиги.

Чумоли ва сирка кислоталаридан ташқари бошқа барча ёғ кислоталарининг зичлиги 1000 кг/м^3 дан кичикдир. Тўйинган ёғ кислоталарининг молекуляр массаси ошиши тартибида зичлиги пасая боради. Тўйинган кислоталарнинг метилли эфирлари зичлиги одатда бу кислоталар зичлигидан камдир.

Проф. А. Е. Луцкийнинг таъкидлашича молекуласида n атом углероди бўлган модданинг зичлиги r_n уйидаги формула асосида $r_{\text{лим}}$ исоблаш мумкин:

$$r_n = \frac{b * n}{b * n + 1} * r_{\text{лим}}$$

Бунда: $r_{\text{лим}}$ - ушбу гомологик қатор учун чегараловчи зичлик; ёғ кислоталари учун $0,877$; $b = \text{const}$; ёғ кислоталари учун $b = -4486$.

Бу формулага асосланиб хисоблаган зичлик кўпчилик ҳолларда ҳақиқийсига нисбатан $0,25\%$ гача фарқ қиладиган натижалардир.

Ёғ кислоталарининг тўйинмаганлиги даражаси ошиб бориши билан (углерод атомлари бир хил миқдорда) уларнинг зичлиги ҳам ошиб боради. Углерод атомлари сони бир миқдорда бўлган қолда қўшбоқлари жойи ажралиб турадиган ёғ кислоталари қўшбоқлари бир-бири билан жуда яқин бўлган (соиряженные) позицион изомерларга нисбатан кичикроқ зичликка эга бўлади. Масалан эмостеарин кислотасининг зичлиги линолен кислотасиникига нисбатан анчагина катта.

Гидроксикислоталар зичлиги одатда нормал тузилишдаги тўйинган ёғ кислотасиникидан (углерод атоми бир хил миқдорда) катта бўлади.

Ёғ кислоталари ҳажми киздирилганда ошиб, совутилганда камаяди. Аммо температуранинг узгариши билан уларнинг ҳажми бир маромда узгармайди. Худди шундай зичликнинг узгариши ҳам бир маромда булмайди. Бундай узгаришларни температура 1° га узгарганида зичлик ўзгарришини кўрсатадиган термик кенгайиш коэффициентлари оркали кузатиш

мумкин. Унчалик юлори бўлмаган температураларда латти олдаги ёл кислоталари учун технологик хисоблашларда бу коэффициентни $\pm 0,77 \text{ кг/м}^3$ га тенг деб, суюл (суюлтирилган, эритилган) олдаги кислоталар учун эса $\pm 1,03 \text{ кг/м}^3$ деб хисоблаш мумкин.

Ёл кислоталари хажмининг кескин ошиши ва зичлигининг кескин камайиши хусусан уларнинг суюланишида (термик суюланиш, эриш) кузатилади. Суюлантирилаётганда (плавление) хажм ошишини махсус мослама ёрдамида аниклашга дилатация деб айтилади (дилатометрия). Дилатация ёрдамида ёлар, кислота ва уларнинг эфирларининг суюланиш температурасини анилаш мумкин.

Юлори температураларда ёл кислоталари зичлиги ўзгаришини луйидаги формула асосида лисоблаш мумкин:

$$\text{кайнаштемн ературасид аги} = \frac{\text{малекулярм асса}}{\text{молекулярх ажми}}$$

л айнаш температурасидаги молекуляр хажм V_M Копп формуласига асосан лисобланади:

$$V_M = 11 \cdot C + 5.5 \cdot H + 12.2 \cdot P + 7.8 \cdot O;$$

Бунда: С, Н, Р, О – молекуладаги углерод, водород, фосфор, кислород атомларининг сони;

Суюл холатда ёл кислоталарининг молекуляр хажмини луйидаги формула асосан лисоблаш мумкин:

$$\text{молекулярхажми} = \frac{\text{молекулярмасса}}{\text{зичлик}}$$

Доринсоннинг таъкидлашича мойли (бутан) кислотадан то стеарин кислотасигача тўйинган ёл кислоталарининг 80°C остидаги молекуляр лисоблаш мумкин:

$$V_M = 17.25n + 28.88 ;$$

Бунда: n-молекуладаги углерод атомлари сони.

Шуни айтиш керакки, С, -С₃ кислоталаридан ташкари бошка барча тўйинган ёл кислоталари учун тажрибада аникланган молекуляр хажм курсаткичлари бу формулага асосан хисобланганларига жуда хам мос келади.

Ёл кислоталарини термик хоссалари.

Хар бир индивидуал ёл кислотасининг суюланиш температураси бу шундай температураки, бунда суюлантирилаётган (эритилаётган) ёки котирилаётган кислотанинг суюл ва латти фазалари уртасида маълум

мувозанат юзага келади. Бунда киздирилаётган токи [атти] фазанинг бутунлай суюллангунича, совутилаётганда эса суюлликнинг тула котгунича системанинг температураси узгармай қолади. Хар бир индивидуал ёл кислотаси учун уз суюлланиш (котиш) температураси мавжуд бўлиб, унинг улчами кислота молекуласининг таркиби ва хоссаларига боғлиқдир. Ёл кислотаси таркибида аралашмалар учраб қолса, бу унинг суқланиш температурасининг узгаришига (пасайишига) сезиларли даражада таъсир қурсатади. Одатда амалда ёл кислоталарининг котиш температураси суюлланиш температурасига нисбатан $1-2^{\circ}$ паст бўлади.

Тўйинган ёл кислоталарининг молекуляр массаси ошиши билан бирга уларнинг суюлланиш ва қотиш температуралари ҳам маълум даражагача ошади. Аммо жуфт сонли углерод атоми бўлган хар бир тўйинган ёл кислотасининг суюлланиш ва қотиш температураси углерод атомлари сони ундан биртага қуп ёкибиртага қам бўлган ток сонли углерод атомлиларига нисбатан юқори бўлади. Буни қуйидаги график мисолида тушунтириш мумкин:

Тўйинган ёл кислоталарининг кристаллизацияланиш иссиқлиги (иссиқлик миқдори) уларнинг молекуляр массаси ошиши билан бирга ошади. Амма, ток ва жуфт углеродли кислоталарда кристаллизацияланиш иссиқлиги узгариши ҳам худди суюлланиш ва котиш температуралари узгариши қабил эканлиги қузатилган.

Кристаллизацияланиш иссиқлигини жуфт углерод атомли тўйинган ёл кислоталари учун (углерод атомлари сони 10 дан юқори) қуйидаги формулага асосан ҳисоблаш мумкин:

$$Q=4.31n - 15.11 ;$$

Ток углерод атомли (углерод атоми сони 11дан 25гача) полиморф модификациядаги кислоталар учун эса

$$Q=4.0407n - 18.8 ;$$

Бунда: n – кислота молекуласилаги углерод атомлари сони.

Кристаллизацияланиш иссиқлиги (Q) ва котиш температуралари (T_k) орасида куйидаги боғлиқлик борлиги аниқланган:

Жуфт углерод атомли кислоталар учун

$$\frac{Q}{T_k} = 0,010489 \quad n - 0,296$$

Бунда: T_k – Кельвин градиусларида ($^{\circ}\text{K}$) ифодаланган.

Ушбу формулаларга асосан T_k ни бемалол ҳисобласа бўлади. T_k ни бу формулалар асосида ҳисоблаш шуни курсатадики жуфт углерод атомли тўйинган ёқ кислоталари учун максимал $T_k = 115,5^{\circ}\text{C}$, тоқ углерод атомли кислоталар учун максимал $T_k = 112^{\circ}\text{C}$ бўлиши мумкин.

Углерод занжири тармоқланган ёқ кислоталарининг суюқланиш ва котиш температуралари тармоқланмаган занжирли кислоталарникига нисбатан паст бўлади. Масалан, 10 – метилстеарин ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$) 11°C да суюқланади.

Таркибидаги углерод атомлари сони бир хил бўлган тўйинган ва тўйинмаган ёқ кислоталари (олефин каторидаги) суюқланиш температуралари таққосланиладиган бўлса, бу курсаткич тўйинмаган кислота учун паст бўлади.

Углерод атоми сони бир хил бўлгани ҳолда тўйинмаган боғлар сонининг ошиши ёқ кислоталарининг суюқланиш ва котиш температураларининг суюқланиш ва котиш температураларининг пасайишига олиб келади (масалан, олеин, линол ва линолен кислоталари).

Цис-конфигурациядаги тўйинмаган ёқ кислоталарининг суюқланиш ва котиш температуралари транс-конфигурациядаги тўйинмаган ёқ кислоталариникига нисбатан пастроқ бўлади.

Таркибидаги кушбоғлар сони бир хил ва фазовий конфигурацияси ҳам бир хил бўлган тўйинмаган ёқ кислоталарининг молекуляр массаси ҳам кутарилади.

Кушбоғларнинг молекуладаги жойлашув тартиби ҳам тўйинаган ёқ кислоталарининг суюқланиш температурасига таъсир этади. Кушбоғларнинг карбоксил гуруҳидан узоклашуви тартибида ёқ кислоталарининг суюқланиш температураси ҳам маълум бир тартибда гоҳ ошиб, гоҳ пасайиб боради (умуман олганда суюқланиш температурасининг пасайиши кузатилади). Буни цис- ва транс – олеин кислоталарнинг позицион изомерлари суюқланиш температураларининг узгариши мисолида кузатиш мумкин:

Цис- олеин кислотасидаги кушбоғнинг жойлашуви	Суюқ ланиш температураси, ° С.	Транс – олеин кислотасидаги кушбоғнинг жойлашуви	Суюқ ланиш температураси, ° С.
2-3	50,5	2-3	58,5
3-4	56-57	3-4	56-57
4-5	52,5	4-5	52,5
5-6	42-43	5-6	47,5
6-7	30	6-7	54,0
7-8	12,5-13,1	7-8	44,2-44,5
8-9	22,8-24,2	8-9	50,5-50,7
9-10	13,4	9-10	46,5
10-11	22,5	10-11	52,6
11-12	16,5-12,0	11-12	43,6-44,0
12-13	9,8-10,4	12-13	39,7-40,1

Куриниб турибдики, цис-олеин кислотасининг 12-13- изомери гача суюқ ланиш температураси 9,8-10,4° С гача тушиб кетаяпти, транс-олеин кислотасининг 13-12 изомери гача эса Тс факатгина 39,7 -40,1 С гача тушган холос .

Ёқ кислоталарини котири усулига караб (секин ёки тез совутиш хар-хил поляриikka эга бўлган эритувчилардан кристаллизациялаш ва хок.) уларнинг 2-3, баъзида эса хатто 4 хил модификацияси хосил булиши мумкинки, улар сакланиш темпратураси билан фарк килади (полиморфизм).

Ё-кислоталариннг аралашмалари суюқ ланиш тампратураси катта кизикиш уйготоди. Маълум булишича ёқ кислоталари бирор аралаш

Масининг суюланиш темпратурасчи одатда аралашма компонентларииннг бири ёки хаттоки иккковининг суюқ ланиш темпратураларидан пастрок бўлади. Масалан: силорин кислотасининг суюқ ланиш темпратураси 69,6С, полмитин кислотасининг 62,5С, аммо уларнинг 0,275: 0,725 нисбатдаги аралашмасининг суюқ ланиш темпратураси 53,6 С га тенг.

Ёқ кислоталаридаги углерод атомлари сони ошиши билан уларнинг кайнаш темпратураси хам ортади. Купчилик ёқ кислоталариннг кайнаш темпратураси оддий шароитда шунчалик каттадирки, бу темпратурага хали етмасдан туриб бу кислоталар термик парчаланишга учрайди.

Суюқ холдаги ёқ кислоталарнинг солиштирма исиклик сизими [атти] холдаги кислоталарникига нисбатин юқори бўлади.

Кислоталарининг температураси кутарилаши билан уларнинг солиштирма иссиқлик сизими ҳам ошади. Бу узгариш ёк кислоталарнинг суюқланиши давомида ёккол кузга ташланиди.

Ёк кислоталарининг эрувчанлиги.

Ёк кислоталарининг углеводород радикали- унинг метил, метилен ва метин, гуруқлари- гидрофобдир. таркибида $C=O$ ва $O-H$ боқлари боқланганлиги сабабли карбоксил гуруқининг дипо моменти анчагина каттадир. Карбоксил ва сув диполларнинг ўзаро тортишуви ҳамда улар орасида водород боғларининг ҳосил бўлиши туфайли ёк кислоталари молекуласидаги карбоксил гуруқи сувга тортилади бунда иссиқлик қаракати натижасида ёк кислоталари молекуласи сувга диффузияланишга интилади. Аммо гидрофоблиги сабабли ёк кислоталарининг углеводород радикали бундай диффузияга тусқинлик кўрсатади. Агар ёк кислотасининг углеводород радикали унчалик катта бўлмаса у ҳолда у молекуланинг сувга диффузияланишга тўсқинлик қила олмайди. Айнан шу сабабли чумоли ва сирка кислоталари 20С да сув билан ҳар қандай нисбатда аралашиб кетади.

Ёк кислоталарининг углеводород радикали ўлчами ўсиши билан унинг гидрофоблиги кучли номоён бўла бошлайди ва кислоталарнинг сувда эрувчанлиги камая бошлайди. Шу сабабли юқори молекуляр ёк кислоталари сувда деярли эрмайди.

Юқори молекуляр ёк кислоталари углеводородларда эришида эса карбоксил гуруқининг қарши таъсири деярли сезилмайди. Суюқ тўйинмаган юқори молекуляр ёк кислоталари ва ўрта молекуляр тўйинган ёк кислоталари оддий уй ҳарорати шароитида ҳам углеводородларда бемалол яхши эрийди. Юқори молекуляр тўйинган ёк кислоталари эса суюқланиш температураси юқори бўлганлиги сабабли углеводородларда факат киздирилганда яхши эрийди.

Углеводород радикалида қўшимча гидрофил гуруқлар (масалан гидрооксикислоталардаги гидроксил гуруқи) булса, бу ёк кислоталарининг углеводородда эрувчанлигига салбий таъсир қилади. Ди- ва поли оксикислоталар метанли углеводородларда янада камрок эрийди.

Барча ёк кислоталари бензолда, шунингдек хролоформ, углерод хлориди, дихлор этан каби хлорланган углеводородларда жуда яхши эрийди.

Ёк кислоталарининг спиртларда эришини кислоталарининг карбоксил гуруқи ва спиртларнинг гидроксил гуруқида водород боғларининг ҳосил бўлиши ҳамда кислоталарининг углеводород радикаллари ва спиртлар орасидаги молекулалар аро тортушув кучлари бетгилайди.

Ёк кислоталарининг суюқланиш температураси акнчалик паст булса, уларнинг ҳар хил органик эритувчиларда эрувчанлиги шунча юқори.

Аралашмада ҳар хил ёк кислоталари бир бирининг эрувчанлигига таъсир этишади. Суюқ ёк кислотали аралашмада суюқланиш температураси юқори

бўлган кислоталарнинг эрувчанлигини оширади. Аникланишича ёқ кислоталарининг бинар аралашмалари суюқланиш температурасини алоҳида компонентларга нисбатан пастлиги уларнинг юқори эрувчанлигини белгилаб беради.

Одатда кислоталар аралашмасининг ацетондаги 10% ли эритмасини -20С гача совутиб юқори молекуляр тўйинган ёқ кислоталарини тула ажратиб олиши мумкин. худди шундай эритмада -40 С да деярли тоза олеин кислотаси, -60С да эса линол кислотасини ажратиб олиш мумкин. Ушбу усулда тоза линолеин кислосини ажратиб олишнинг иложи булмаган.

Ёқ кислоталарини эритмадан паст температураларда кристаллизациялаб олиш усулининг жуда катта илмий амалий аҳамияти бор. Бундай кислоталарнинг изомерлари ҳосил бўлмайди.

Ёқ кислоталари бензол билан эвтиктикалар қосил қилади. Улардаги бензол миқдори кислота молекуляр массасининг ошиши билан камаяди. масалан: лаурин кислотаси билан бўлган эвтиктикасида (суюқланиш температураси 4,5С) бензолнинг миқдори 11,2%, стеарин кислотаси билан қосил қилган эвтиктикасида (суюқланиш температураси 5,5С) бензолнинг миқдори бор йўғи 0,0015% .

Ёқ кислоталарининг оптик хоссалари.

Ёқ кислоталари ўз таркиби ва структурасига мувофиқ равишда ёруғлик нуруни синишига сабаб бўлади. Тўйингани ёқ кислоталарининг нуруни синдириш курсатгичи уларнинг молекуляр массаси ошиши билан бирга оқшиди. Тўйинмаган ёқ кислоталарининг тўйинган ёқ кислоталарига нисбатан (углерод атомлари сони бир хил бўлганда) синдириш курсатгичи каттароқдир. Молекуладаги кушбоғлар сони ошиши билан синдириш курсатгичи ҳам усади масалан: 20Сжда олеин кислотаси учун синдириш курсатгичи $a=1,45895$, линол кислотаси учун $a=1,4699$, линолен кислотаси учун $a=1,4800$. Кушбогининг бир бирига яқинлашиб жойлашуви синдириш курсатгичининг усишига олиб келади.

Ёқ кислоталари (рицинол кислотаси ва баъзи циклик ёқ кислоталаридан ташқари) одатда полярланган ёруғлик нуруни айлантириш кобилиятига эга эмас , яъни оптик активликка эга эмас чунки куп ҳолларда улар ассиметрик углерод атомларига эга эмас.

Ёқ кислоталари нур спектрларини ютуш кобилияти ҳам эга. Молекулалари ёки атомлар гуруҳи ядроларининг тебранма ва айланма ҳаракати энергияси инфра кизил нурлар ютушига сабаббўлади. Купгина функционал гуруҳлар шунингдек атомлар орасидаги боғланишлар (масалан $C=C$, $C\equiv C$, ва хк) учун маълум бир частоталарда инфракизиил нурларни ютишига хосдир. Шу сабабли инфракизил нурларининг ютулиш спектрига қараб модда молекулалари ва улардаги атом боғланишлар ҳақида маълум ҳулоса чиқариш мумкин . Тўлқин узунлиги (2-15) *10 куб нм бўлган инфра

кизил нурланиш катта кизиқиш уйғотади, чунки хархил валентли богланишлар , таркиби турлича бўлган хар хил атом гуруҳлари ушбу тулкинглардаги инфракизил нурларни ютади . Олефин кислоталарининг цис изомерлари тулкин узунлиги тахминан

$(6\text{ва } 13,9) * 10 \text{ куб нм}$ бўлган нурланишларни ютади . транс изомерлар томонидан бундай нурланиш жудла кам кучсиз ютилади . аммо амалда бу тулкиндаги нурланишдан фойдаланилса тўйинмаган ён кислоталаридан ташкири бошка функционал бўлган моддалархам бу нурланишни ютади . Шу сабабли амалда тўйинмаган кислоталарини ушбу тулкиндан фойдаланиш ярамайди, аксинча узунлиги $10,3 * 10 \text{ куб нм}$ бўлган тулкиндан амлда фойдаланиш кулай, чунки бундай нурланиш цис изомерлар томорнидан ютулмайди , аммо транс изомерларнинг (одатта ёнларда учрамайдиган а ва в позицион изомерлардан ташкари) деярли барчаси томонидан бундай нурланиш ютулади . шуниси кизикки , бундай нурланишнинг ютулиш интенсивлиги Транс кушбоглар сонига тугри пропорционал экан .

Тўйинган ва тўйинмаган ён кислоталарининг ультрафиолет нурларини ютиши унчалие ахамиятга эга эмас. Аммо бир-бирига якинлашган кушбоглари бўлган тўйинмаган ён кислоталари учун ультрафиолет нурларини ютиш интенсивлиги катта бўлиб, катта амалий ахамиятга эга.

Ён кислоталарининг сирт таранглиги.

Ён кислоталарининг сирт таранглиги температуранинг кутарилиши билан камайиб боради ва кретик температурада 0 га тенг бўлади. Сирт таранглигини аниклашда шуни назарда тутиш керакки хатто озгина сирт актив моддалари ўшилиши хам натижаларга катта таъсир кўрсатади.

Сирт таранглигини парахорга асосан (парахор сирт таранглиги 1 га тенг бўлган суюқликнинг молекуляр хажми) куйидаги формула ёрдамида хисобланади:

$$P = \frac{M}{r - r_1} * d^{0.25}$$

Бунда: М – кислотанинг молекуляр массаси;

Р – кислотанинг сирт ҳолатдаги зичлиги;

Р₁- бугнинг шу температурадаги зичлиги;

В-сирт таранглиги.

Ёғ кислоталарининг ыовуш ыолиги.

Ёғ кислоталарининг уларнинг метил ва этил эфирлари учун маълум бир ыовуш ыолик хосдир. Тўйинган ёғ кислоталарининг ыовуш ыолиги уларнинг молекуляр массаси усиши билан ошади. Температура кутарилиши билан ковушкоклик камаяди. Ковшкокликнинг логарифми билан температура орасида маълум чизикли болилик мавжуд. Ёғ кислоталарига нисбатан уларнинг эфирлари анчагина ыовуш ыоликка эга.

Таянч иборалар ва калит сузлар:

Тўйинган кислоталаринг метилли эфирлари зичлиги одатда бу кислоталар зичлигидан камдир;

Изомерланиш кобилияти;

Эмостеарин кислотаси;

ы айнаш темпратурасидаги зичлик;

ы отиш ва эриш харорати;

Назорат саволлари:

1. Ёғ кислоталарининг зичлиги
2. Ёғ кислоталарининг суюланиш ва ыотиш хоссалари ;
3. Тўйинган ёғ кислоталарининг кристаллизацияланиш иссилиги;
4. Ёғ кислоталарининг суюланиш температураси;
5. Тўйинган ёғ кислоталарининг нур синдириш кўрсатгичи ;
6. Ёғ кислоталарининг сирт таранглиги;
7. Ёғ кислоталарининг ыовуш ыолиги;

5-маъруза:

Ёғ кислоталарининг структураси ва физик кимёвий хоссалари.

Режа:

- 1.Тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталаринг полиморфизми.
- 2.Индивидуал ёғ кислоталарининг тузулиши.
- 3.Ёғ кислоталаридаги турли атом болиларинг ыосил бўлиши.

Ёғ кислоталарининг структураси улар молекуласининг узун углеводород занжири ва поляр карбоксил гуруидан ташкил топганлиги билан белгиланади. Ёғ кислоталари ва уларнинг аралашмаси ыатти холатда асосан кристалли структурага эга. Аввалги маърузаларда айтганимиздек ёғ кислоталари бир неча хил (стабил ва ностабил) полиморф кристаллик структура ыосил ыила олади лекин ёғ кислоталарининг полиморфизми етарлича урганилгани йук. Ток ва жуфт углерод атомли тўйинган ёғ кислоталари полиморфизми бир мунча фарк килади. Жуфт углерод атомли нормал тузилишдаги тўйинган ёғ кислоталари монокотроп полиморфизмни

модификациялар осил олиши мумкин. Бундан иккитаси ностабил ва биттаси стабил. А ва г модификацияларни секин киздирганда улар суюланиш температурасидан 10-15 С паст температурада стабил В-модификацияга айлана бошлайди. Тез киздирилганда эса икки хил суюланиш температураси кузатилади.

Ток углерод атомли тўйинган ёки кислоталарининг полиморфизми бирмунча мураккабдир. Молекуласида 11та гача ток углерод атомлари бўлган кислоталар инантроиотроп полиморфизмни номоён этади (яъни ностабил формадан стабил формага утиши ва аксинча қайтар жараён кузатилиши мумкин). Молекуласида 13 ва ундан куп ток углерод атомлари бўлган кислоталар эса монотроп полиморфизмни номоён этади (яъни ностабил формадан стабил формага утиш қайтмас жараёндир). Бундан ташқари ток углеродли полиморф модификациялар осил оилади.

Тўйинмаган ёки кислоталарининг полиморфизми эса умуман урганилмаган деса ҳам бўлади. Адабиётлар факат олеин кислотасининг монотроп эканлиги қайд этилган.

Индивидуал ёки кислоталари кристалларининг тузилиши схематик тарзда қуйидагича ифодаланиши мумкин:

Бу кристалларни ринген нурлари орқали тадқиқоти олиши мумкин. Чунки метил гуруплари текисликдан рентгерт нурлари кучсизрок тарқаладиган бўлса, карбоксил гуруплари текислигидан кристалнинг бошқа жойларига нисбатан аксинча кучлирок тарқалади. Шу сабабли рентгенограммалардан катта интерваллар D ни осонликча аниқлаш мумкин. Бу катта интерваллар ва В бурчаги турли кислоталарда тузилиши ва таркибига мувофиқ турлича бўлади. Ёки кислотасининг молекуляр массаси ошиши билан катта интервали ҳам ушиб боради.

Катта интервалнинг энг кичик узғаришини I билан белгиладиган бўлсак у ҳолда $\sin v = I/0,13$; бундан v ни ҳисоблаб топиш мумкин ёки кислоталарининг структураси жуда ҳам сийрак. Масалан, стеарин кислотаси кристаллик структурасининг элементар умумий ҳажми $1732 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ундаги углерод ва кислород атомларининг ҳажми эса бор йўғи $272 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ни ташкил этади . элементар ячekanинг қолган ҳажми катта ҳажмли водород атомларининг бемалол жойлашуви ҳамдир. Ёки кислоталари кислоталарининг қушқаторларида метил гуруплари жойлашуви қуйидаги формаларда бўлиши мумкин:

Кристалларнинг куш каторларда карбоксил гуруҳларининг узаро жойлашувининг икки турини кузатиш мумкин: а) симметрик; б) носимметрик. Айнан шу гуруҳлар белгилаб беради. Бу гуруҳлар атомлари орасидаги боғларнинг хосил булиши ва патчаланиши ва энергияси катта ахамиятга эга. Куйида ёл кислоталаридаги турли атом боғларининг хосил булиш ва парчаланиш энергиялари жадваллари келтирилган.

Атомлар орасидаги боғланиш тури	Боғланиш энергияси, дж/кмоль 10^{-6}	Атомлар орасидаги боғланиш тури	Боғланиш энергияси, дж/кмоль 10^{-6}
C-H	358	C=O(альдеги длар)	628
C-C	262	C=O(кетонла рда)	648-657
C=C	419	COOH(карбо ксил)	1510
C≡C	526	COOC(мурак каб эфир гуруҳи)	13
O-H	460		70
C- O(спиртлар ва эфирлар).	314		

Молекула формуласи ва парчаланадиган C-C боғланиш	C-C боғнинг парчаланиш энергияси, дж/кмоль 10^{-6}	Молекула формуласи ва парчаланадиган C-C боғланиш	C-C боғнинг парчаланиш энергияси, дж/кмоль 10^{-6}
CH ₃ – CH ₃	347	CH ₃ – H	422
C ₂ H ₅ – CH ₃	343	C ₂ H ₅ – H	410
C ₂ H ₅ – C ₃ H ₇	330	H C ₃ H ₇ – H	398
H C ₃ H ₇ – CH ₃	330	(CH ₃) ₂ CH – H	372
CH ₂ = CH – CH ₃	377	(CH ₃) ₃ C – H	356
CH ₂ =CH– CH ₂ -CH ₃	251	CH ₂ =CH– CH ₂ -H	322

Углерод занжири узунлигининг ошиши билан C-H боғланишнинг парчаланиш энергияси камая боради. Учламчи углероддаги C-H боғланиш энг осон парчаланеди, кейин иккиламчи углероники, кейин эса бирламчи

углеродники. Кушбог кушни C-C боғланишни мустахкамлайди ва аксинча кушни метил ёки метилен гуруҳидаги C-H боғланишни сусайтиради.

Ёқ кислоталаридаги карбоксил гуруҳи хақиқий кислота формасида бўлиши тузлар ҳосил бўлишига сабаб бўлади:

Псевдокислота формасидаги карбоксил гуруҳи кислоталарнинг мураккаб эфирлар ҳосил бўлишига сабаб бўлади:

Ёқ кислоталарининг углеводород радикали иштирокида метилен гуруҳларидаги водород урнини олиш, кушбоғли жойларида реагентларнинг бириктиши, изомеризация ва углерод атомлари амалга ошириши мумкин.

Таянч иборалар ва калит сузлар:

Поляр карбоксил гуруҳи; Стеарин; Рентгенограмма; Молекуляр масса; Атомлар орасидаги боғланиш тури; Мураккаб эфирлар; Изомеризация :

Назорат саволлари:

1. Тоқ ва жуфт углерод атомли тўйинган ёқ кислоталари полиформизми
2. Индивидуал ёқ кислоталарининг тузулиши.
3. Ёқ кислоталарининг структураси .
4. Ёқ кислоталарининг турли атом боғларининг ҳосил бўлиши.
5. Ёқ кислоталаридаги карбоксил гуруҳи ҳақиқий кислота формасида бўлиши .

6-маъруза: Глицерин, юъори алифатик ва алициклик спиртлар, аминоспиртлар.

Режа:

1. Глицерин, унинг физик-кимёвий хоссалари, синтез ёилиш усуллари.
2. Глицерин ва унинг сувли эритмалари иссиёлик сиёими.
3. Юъори молекуляр алифатик спиртлар.
4. Алициклик спиртлар.
5. Аминоспиртлар.

Глицерин $C_3H_8O_3$ таркибли уч атомли спиртдир. Соддалаштирилган холда унинг структурасини куйидагича кўрсатиш мумкин:



Глицериннинг тахминий фазавий конфигурация куйидагича:

Бунда $C - C$ боғланиш узунлиги 0,154 нм энг чеккадаги углерод атомлари орасидаги масофа 0,252 нм.

Глицериннинг кристаллизацияланиши учун оптимал температура $-7^{\circ}C$ хисобланади. Глицерин кристаллари $17 - 29^{\circ}C$ да саюлади. Кимёвий тоза глицерин тиник, рангсиз, куюк суюёлик. Таъми ширинрок. Глицерин жуда хам гигроскопик ва хаводан 40%га якин намликниётиши мумкин. Сув билан чексиз нисбатларда кушилади ва бунда аралашманинг кизиши ва хажмининг камайиши кузатилади.

$15^{\circ}C$ да 100%-ли глицериннинг зичлиги $1265,57 \text{ кг/м}^3$. $15-30^{\circ}C$ интервалда температуранинг хар $1^{\circ}C$ га узгариши глицерин зичлигининг $\pm 6,7 \text{ кг/м}^3$ га узгаришига олиб келади.

Глицерин метил ва этил эфирлари билан аралашади, ацетонда, хлороформ – метанол (1), спирт – диэтил эфир (2:1) аралашмаларида эрийди.

Купгина ноорганик моддалар – KOH , $NaCl$, Na_2SO_4 , $Ca(OH)_2$, огир метиллар тузи ва х. к. лар глицеринда эрийди.

Глицеринда номал атмосфера босими шароитида турли газлар турли миқдорда эриши мумкин. Бу глицериннинг концентрацияси ва температурасига боёлиё. Газларнинг максимал эрувчанлиги глицериннинг 80%-ли сувли эритмасида кузатилади.

Глицеринда катор органик моддалар, юъори температурада эса шу жумладан ёъ кислоталари ва глицеридлар хам эрийди. Бундай эритмалар совутилганда улардаги глицеридлар деярли тула ажралиб чикади, ёъ кислоталари эса молекуляр массасига боълиъ равишда жуда кам микдорда эриган холда хам колиши мумкин.

Глицериннинг сувли эритмалари совутилганда 0 С дан паст температурада музлайди. Бундай эритмаларнинг музлаш температураси уларнинг концентрациясига боълиъ. Глицериннинг 66,7%- ли эритмаси энг паст мулаш температурасига (-46.5 С) эга.

Тоза глицерин одатда 150-160Сда киздирилганда аста –секинлик билан буглана бошлайди. Агар глицерин ёкилса, у дудламайдиган аланга бълиб ёнади. Глицериннинг алангаланиш температураси 187с, уз-узидан алангаланиш температураси эса 393С. 28,75 С дан паст температурада тоза глицерин бугларининг солиштирма босими нольга тенг. Шу сабабли хона температураси шароитда глицерин бугланиб учиб кета олмайди.

Тоза глицерин нормал атмосфера босими шароитида 290С температура остида кайнаб, парчаланмасдан хайдалиши мумкин. Аммо глицеринда минерал моддалар аралашмаси булса, бу хайдаш давомида глицериннинг маълум даражада парчаланишига сабаб була олади.

Глицериннинг дистилланган сувдаги эритмалари нисбатан пастрок температураларда кайнайди. Кайнаш температурасига караб, маълум маълумотномалар асосида эритманинг концентрациясини аниклаш мумкин.

Глицериннинг сувли эритмалари буглатиганда унинг маълум кисми сув балан бирга бугланади. Глицериннинг сувли эритмаларини 100 С да буглатилганда буг таркибидаги глицерин микдори куйидаги курсатгичлар оркали характерланади (% хисобида):

Эритада.....	75	80	85	90	100
Бугларда.....	0,2	0,3	0,4	0,55	0,85 1,7

Глицерин ва унинг сувли эритмалари иссиклик сигиси куйидагича:

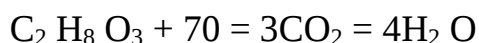
Температура, °С.....14-100 16-179 20 -19

Солиштирма иссиклик сигими,дж/(кг.К)....2474 2704 2784

Глицериннинг сувли эритмалари иссиклик сигими куйидаги формула асосан хисобланиши мумкин:

$$C_p = \frac{C_1 * M + C_2 * m}{M + m}$$

Бунда: C_p - аралашманинг доимий босим остидаги иссиқлик сизими;
 M -эритувчининг массаси;
 m -глицерин массаси;
 C_1 - эритувсининг иссиқлик сизими;
 C_2 - глицериннинг иссиқлик сизими.
 Куйидаги тенгламага асосан:



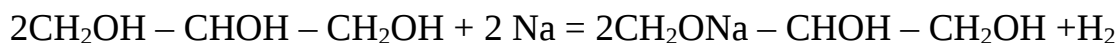
Глицерин ёнишининг солиштирма иссиқлик сизими доимий босим остида $1660 \cdot 10^3$ дж/кг га тенг.

Глицериннинг хосил булиш иссиқлиги $674 \cdot 10^6$ дж/кмоль га тенг.

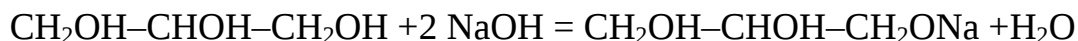
Глицерин ва унинг сувли эритмалари ковушқоклиги хакидаги маълумотлар махсус маълумотномаларда келтирилган.

Глицериннинг гидроксил гуруҳлари унинг бир катор реакцияларда катнашишига сабаб бўлади. Глицериндаги гидроксил гуруҳларининг реакцияон қобилияти бир хил эмас, b -гидроксилнинг реакцияга мойиллиги a - ва a^1 -гидроксилларникига нисбатан паст.

Ишқорий металлар билан глицерин алкоголятлар ҳосил қилиши мумкин, масалан:



Бундай алкоголятларни глицератлар деб аташади. Ишқорий металларнинг моно – ва диглицератлари ҳам хосил булиши мумкин.концентрланган ишқорий эритмалар ва глицерин таъсирлашуви натижасида ҳам глицератлархосил булиши мумкин:



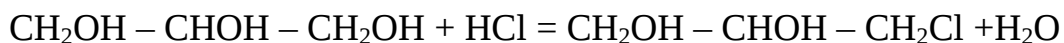
Кальций оксиди билан глицерин кальций глицерати

Кургошин оксиди билан эса кургошин глицерати $C_3 H_6 O_3 Pb$ ҳосил қилади.

Баъзи бир метиллар, масалан, рух, мис, никель, кобальт кабиларнинг гидроксидлари ёки сульфатлари билан глицерин глицератлар деб аталмиш комплекс бирикмалар ҳосил бўлади.

Глицерин уч атомли спирт сифатида моно-, ди-, ва триацилглицеринлар ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, органик кислоталар билан киздирилганда ушбу турдаги глицерин эфирлари ҳосил бўлади.

Глицеринга водород хлориди таъсирида хлоргидринлар ҳосил бўлади:



Худди шу йусинда бромгидринлар ҳосил бўлади.

Фосфор кислотаси таъсирида глицерин моно – ва ди эфирлар ҳосил бўлиши мумкин. Аммо бу эфир тургун эмас ва сув таъсирида осон парчаланади. Бунда моноглицерид – глицеринфосфор кислотаси ҳосил бўлади:

Бу эфирлар сувда яхши эрувчан бўлиб, кимёвий жихатдан анчагина тургун бирикмалардан ҳисобланади. Оддий шароитларда ишкор иштирокида улар совунланади.

Глицеринга азот кислотаси ва нитратлар таъсир этганда азот кислотасининг моно-, ди- ва триэфирлари ҳосил бўлиши мумкин. Уларни баъзан нитроглицеринлар деб ҳам нотугри аташади. Улардан тринитроглицерин $\text{CH}_2 \text{ONO}_2 - \text{CHONO}_2 - \text{CH}_2 \text{ONO}_2$ жуда ҳам бекарор модда бўлиб, озгина туртки ёки зарба натижасида ҳам парчаланиб, жуда катта куч билан портлаш хусусиятига эга. Тринитроглицериннинг кизельгур билан аралашмаси кучли портловчи модда – динамит ҳосил бўлади.

Альдегидлар билан глицерин ацеталлар, кетонлар билан эса кеталлар ҳосил бўлади. Кеталлардан ацетон – глицерин жуда катта аҳамиятга эгадир:

Ацетон – глицерин ёки кислоталарининг α -моноглицеридларини синтез қилишда қўлланилади.

Бошка спиртлар билан глицерин оддий эфирлар $\rightarrow$ осил $\rightarrow$ илади:

Уювчи ишкорлар ва ишкорий металлларнинг оксидли бирикмалари билан киздирилганда полиглицеринлар деб аталувчи оддий эфирлар хосил бўлади:

Олти ва ундан ортик глицерин молекулаларидан ташкил топган полиглицеринлар циклик тузилишга эга булиши мумкин.

Диглицерин глицеринга нисбатан каттарок зичликка эга ва ю $\rightarrow$ орирок температурада кайнайди.

Хавонинг кислороди кимёвий тоза глицеринга таъсир килмайди. Глицерин факат катализаторлар иштирокидагина кисдолрод билан оксидланиши мумкин.

Сувсизлантирувчи моддалар иштирокида (масалан, NaHSO_4) глицерин киздирилганда акролеин хосил бўлади. Бу реакция боскичма – боскич амалга ошади:

Акролеин жуда харакатчан сую $\rightarrow$ лик бўлиб 52,4 $^{\circ}\text{C}$ да кайнайди. Унинг буглари организмнинг шиллик пардаларига жуда кескин таъсир килади ва шу сабабли органолептик тарзда тез аникланиши мумкин. Хаво билан акролеин портловчи аралашмалар $\rightarrow$ осил $\rightarrow$ илади.

Концентрланган глицерин сувни жуда кескин ютиш қобилияти туфайли микроорганизмлар фаолиятини тухтатади. Аммо 20 – 25% гача концентрацияли глицерин эритмаларида микроорганизмлар яхши ривожланади ва глицеринни яхши бижгитади. Бунда триметиленгликоль, акролеин, бутил спирти, сут кислотаси, углерод оксиди. Водород ва х. к. лар хосил бўлади.

Глицеринни синтез қилишнинг жуда қуп усуллари мавжуд. Аммо бу усулларнинг қупчилиги хар хил сабабларга қура факат тажрибавий ахамиятга эга.

Ишлаб чиқаришда глицеринни синтез қилиш учун пропилен хом ашё хисобланади. Пропилендан глицеринни турли усуллар билан синтез қилиш мумкин. Шу усуллардан бирида пропилен 400 $^{\circ}\text{C}$ гача киздирилади ва хлор билан аралаштирилади жараён жуда тез амалга ошади. Натижада тўйинган ва тўйинмаган дихлоридлар, бошка баъзи моддалар ва водород хлориди билан биргаликда хлорли аллил хосил бўлади.

Хосил бўлган аралашмадан дистиляциялаб аллил хлориди (хлорли аллил) ажратиб олинади. Уз навбатида хлорли аллилга $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ харарат ва $14 \cdot 10^5\text{ Па}$ босим остида ишкорнинг сувли эритмаси ёрдамида ишлов берилиб аллил спирти о осил илинади:

Бу аллил спирти дистиляцияланиб тозаланади ва сунгра сувнинг хлорли эритмаси ёрдамида ишлов берилади. Натижада глицериннинг монохлоргидрини хосил бўлади:

Монохлоргидринлар бикарбонат таъсирида глицеринга айлантиради:

Глицериннинг синтезига яна бир мисол жараён пропиленнинг кислород таъсирида оксидаланиши ва унинг акролеинга айланиши билан бошланади:

Водород таъсирида акролеин аллил спиртига айлантиради:

Хосил бўлган аллил спирти водород пероксиди таъсирида глицеринга айлантиради:

Юкори молекуляр алифатик спиртлар

Юкори молекуляр алифатик спиртлар мумлар таркибига кирганлиги сабабли уларни купинча мум спиртлари деб хам аташади. Усимликларда асосан нормал тузилишга эга бўлган бир атомли бирламчи тўйинган спиртлар учратилади. Баъзи пайтларда мумлар таркибида тўйинмаган спиртлар хам учратилади. Бу спиртларнинг зичлиги сув зичлигига нисбатан

кичик бўлиб, тўйинган $C_{12} - C_{18}$ спиртлари учун 20 С да $\rho = 830.9 - 810,0$ кг/м³ ни ташкил этади. Спиртлар молекуляр массаси ошиши таркибида уларнинг зичлиги камаяди.

Юшори молекуляр тўйинган спиртлар хидсиз ок кристаллик модалардир. Улар водород боглари ёрдамида узига хос полимер занжирлар шосил шиладиб

Вакуумда юшори молекуляр спиртлар парчаланмасдан хайдалиши мумкин.

Юшори молекуляр спиртлар сувда эритмайди, диэтил эфирида, ацетонда ва бази бошка эритувчиларда эрийди. Киздирилганда эрувчанлиги ошади.

Юшори молекуляр спиртларга алифатик спиртлар учун характерли бўлган барча реакциялар – гидроксил ва углеводород радикали гурушлари билан бошлик барча реакциялар хосдир. Масалан, улар калий, натрий металлари билан алкоголятлар хосил килиши мумкин, ишкор иштирокида 240-250 С гача киздирилганда ёш кислоталарининг тузлари хосил бўлади ва бунда водород ажралиб чиқади, 350 с да водороднинг $202 \cdot 10^5$ Па босим остида актив никел иштироаида углеводородларги айланади.

Бу спиртлар учун минерал ва органик кислоталар таъсирида мураккаб эфирлар шосил шилиш жуда хам характерлидир.

Турли организмларда инозитлар деб аталувчи олти атомли алициклик спиртлар ($C_6H_{12}O_6$) учдайди. улар циклогексаннинг хосилалари бўлиб, стереоизомер холатида була олади. Улардан бири икки хил оптик актив антиподлар аралашмасидан иборат бўлиб, колган изомерлар мезо-формада учрайди.

Масалан инозитгексафосфор кислотаси $C_6H_6(OPO_3H_2)_6$ куйидаги структурага эга:

АМИНОСПИРТЛАР.

Баъзи бир липидлар таркибида спиртларнинг аминли хосилалари – холин, коламин, сфингозинлар учрайди.

Холин усимликлар дунёсида жуда кам кенг тарқалган брикма. Формуласи $[\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$

Холин жуда ҳам гигроскопик, шу сабабли унинг кристаллари хаво билан таъсирлашганда кимё симон суюқликга айланади. Холин кучли ишқорийлик намоён этади ва унинг сувли эритмалари хаводан CO_2 ни ютади. Сув ва спирт билан қушилади, бензин, бензол ва эфирда эримади.

Кислоталар билан холин тузлар қосил қилади.

Холин трик организмлар ҳаётида жуда муҳим рол уйнайди. Моддалар алмашинувида иштирок этади, жигарда ортиқча ёқ тупланишини олдини олади, шу сабабли жигар циррози касалини даволашда ёқланилади. Холин барча тирик организмлар ва микроорганизмлар усиши учун зарур модда ҳисобланади. Метионин биосинтезида иштирок этади. Ацетил холин $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSCOCH}_3$ муҳим нейрого르몬 ҳисобланади.

Коламин – этаноламин $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ сув билан қушилувчан қуюқ суюқликдир. Ундан аммиак хиди келиб туради ва анчагина кучли асос хусусиятларини намоён этади. Лигроин, бензол, диэтил эфирларида жуда кам эрийди. Кислоталар билан тузлар қосил қилади.

Сфингозин – таркиби қуйидаги формулага мувофиқ келади $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2$, структурасига эга:



Сувда эримади, метил ва этил спиртларда ацетонда эрийди. Суюқлантирилганда парчаланади. Кислоталар билан тузлар қосил қилади. Масалан сульфат $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ва диацетат $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Таянч иборалар ва қалит сузлар:

Глицерин; Кристаллизацияланиш; Метил ва этил эфирлари; Бензол; Хлороформ;

Назорат саволлари:

1. Глицериннинг таркиби ва структуравий қўриниши.
2. Глицериннинг физикавий хоссалари.
3. Глицериннинг асосий қурсатгичлари.
4. Глицериннинг хусусиятлари ва бошқа моддаларни қосил қилиши.
5. Глицеринни кимёвий хосслари.
6. Юқори молекуляр алифатик спиртлар.
7. Алифатик спиртлар ва уларнинг хосилалари.
8. Аминосипртлар уларнинг хосилалари.

Маъруза № 7

Ацилглицеринлар структураси, физик-кимёвий хоссалари. Ацилглицеринларни синтез қилиш усуллари.

Режа:

1. Ацилглицеринлар молекуласи структураси.
2. Қаттиқ ва суюқ қолатлардаги глицеридлар структураси.
3. Триацилглицеридларнинг кристаллик модификацияси.
4. Ацилглицеринларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари.
5. Ацилглицеринлар таркибидаги мураккаб эфир гуруҳлари иштирокида борадиган реакциялар.
6. Глицеринлар гидрогенизацияси.
7. Ацилглицеринларнинг оксидланиши.
8. Ацилглицеринларни синтез қилиш усуллари.

Озиқ-овқат саноатида ишлатиладиган асосий ёлмасулотлари – бу ўсимлик липидлари ва уларни қайта ишлаш натижасида қилинган ёлмасулотлар қандай айвон ёллариدير. Умуман ёллар оддий липидлар жумласига кириб кимё тилида уларни ацилглицеринлар (глицеридлар) деб аташади.

Ацилглицеринлар, яъни ёллар глицерин ҳамда юзори молекулали карбон кислоталари (ёл кислоталари) нинг мураккаб эфирлариدير. Умуман, липидларнинг 95-96%ни мойлар ва ёллар ташкил этади.

Мой ва ёллар асосан триацилглицеринлардан иборат бўлиб, уларнинг таркибига ди- ва моноацилглицеринлар ҳамда бошқа йўлдош бирикмалар (пигментлар, фосфолипидлар, бошқа мураккаб липидлар) кириши мумкин:

Куришиб турибдики, ёлларнинг структура компонентларидан бири глицерин бўлиб, ёлларнинг маълум хоссалари улардаги ёл кислоталари таркиби ва бу ёл кислоталари қолдиқларининг (ацилларнинг) 1-, 2- ва 3-холоатларда (sn-1, sn-2 ва sn-3 холоатларда) қайси тартибда жойлашганлиги билан белгиланади.

Мойлар ва ёллар таркибида 300 дан ортиқ карбон (ёл) кислоталари аниқланган. Лекин бу ёл кислоталарининг кўпчилиги жуда кам миқдорда ёл (ёки мой) таркибида бўлади. Энг кўп тарқалган ёл кислоталари 12 тадан 18

тагача углерод атомига эга бўлиб, жуфт сонли углерод атомларидан иборат бўлган тармокланмаган углерод – углерод занжирларидан иборатдир. (1-кургазма).

Деярли барча табиий мой ва ёллар таркибига стеарин ва пальмитин кислоталари киради, рапс мойи таркибига эса эрук кислотаси (C_{22}^{11}) ҳам киради. Энг кенг таркалган мойлар таркибига 1-3 та кушбогли тўйинмаган ёл кислоталари – олеин, линол ва линолеин ёл кислоталари киради. 4 та кушбогли арахидон кислотаси эса хайвонлар ёлида учрайди. Балик ва сув хайвонлари ёлида 5-6 та кушбогли ёл кислоталари борлиги ҳам аникланган. Шунини таъкидлаб утиш керакки, деярли барча табиий мой ва ёллар таркибидаги тўйинмаган ёл кислоталари цис – конфигурацияли изомер ҳолатида бўлади.

Табиий ёллар асосан триацилглицеринлардан ташкил топган, бу триацилглицеринлар таркибига эса хар хил тўйинган ва тўйинмаган ёл кислоталари олдилари (ациллар) киради.

Табиий ўсимлик мойларида триацилглицеринларнинг sn-1 ва sn-3 ҳолатларида асосан тўйинган ёл кислоталари олдилари, sn-2 ҳолатида эса асосан тўйинмаган ёл кислоталари колдилари учрайди. Хайвон ёларининг sn-1, sn-2 ва sn-3 ҳолати таркиби эса аксинча бўлади. sn-1, sn-2 ва sn-3 ҳолатлардаги ацилларнинг жойлашуви тартиби ацилглицеринларнинг физико – кимёвий хоссаларига катта таъсир кўрсатади.

Ацилглицеринлар – кайнаш температураси жуда юкори ва суюланиш температураси паст (40 Сгача) бўлган, етар даражада ковушоло (мойсимон), рангсиз, хидсиз, учувчан булмаган, сувдан енгил суюл ва атти моддалардир. Ёларнинг кайнаш температураси ковуриш имконини яратади, уларнинг учувчанмаслиги сабабли ковуриш пайтида товадан учиб бугланиб кетмайди. Ёларнинг суюланиш температурасининг пастлиги уларни конитер масулотларида ишлатишга (шоколад, холвалар ва х.к.) имкон яратади, бунда тайёр масулотлар таркибидаги ёлар истемол пайтида огизда эриб (суюланиб) ажойиб таъм-маза хиссиёти уйғотади. атти ҳолдаги триацилглицеринлар одатда бир неча хил кристаллик ҳолатда булиши мумкин (полиморфизм).

Ёли хом-ашёдан ажратиб олинган мойлар таркибида ацилглицеринлардан ташкири йулдош ёда эрувчан бошка моддалар ҳам бўлади. Бу моддалар – стероидлар, пигментлар, ёда эрувчан витаминлар ва бошка бирикмалардир. Бу йулдош моддалар озик-овкат технологиясида катта роль уйнайди, масулотларнинг озукавийлик кийматига катта таъсир курсатади. Масалан, витамин А, В – каратин каби моддаларнинг организмга фойдаси хакида гапирилса, хомсериннинг зарари хакида гапириш мумкин.

Ёлардан ажратиб олинадиган мураккаб липидлардан бири – фосфолипидлар озик-овкат саноатида (нон-кандолат, маргарин маноатларида) ажойиб эмульгаторлар сифатида ўлланилади.

Липидли маъсулотларни меъёри билан истеъмол қилиб туриш шарт. Чунки улар организм учун пластик-структура материали ва энергия манбаи (1г ё оксидланганда 37,66 кдж ёки 9 ккал энергия ажралади) бўлиб хизмат қилади. Липидларнинг бир суткалик истеъмол нормаси ўртача 90 – 100г ни ташкил этади. Липидларни кам истеъмол қилиш ёки бутунлай истеъмол қилмаслик одам организмнинг иммунитетни бузилишига, нерв системаси фаолияти бузилишига ва умрининг қисқаришига сабаб бўлади. Лекин липидларни маъёрдан ортиқ истеъмол қилиш ҳам хаддан ташқари семириб кетишга, юрак-томир касалликларига олиб келиши мумкин.

Шуни таъкидлаб ўтиш керакки озиқланишда липидларнинг факатгина миқдори эмас, балки кимёвий таркиби ҳам катта аҳамиятга эга, хусусан улардаги ўта тўйинмаган ёқ кислоталари (линол C_{18}^2 , линолен C_{18}^3 ва арахидон C_{20}^4) қанда алоқанда тўхталиб ўтиш лозим. Чунки бу ёқ кислоталари эссенциал (яъни алмашиб бўлмайдиган, организмда синтез бўлмайдиган) кислоталари қисобланади. Бу кислоталар одам организмдаги қўжайралар мембранасининг тузилишида, простогландилар (қўжайраларидаги модда алмашинуви, қон босимининг ва тромбоцитлар агрегациясини бошқарувчи мураккаб органик бирикмалар) синтезида, организмдаги ортиқча холестеринни чиқариб ташлашда иштирок этишади. Лекин бу функцияларнинг фақатгина цис-изомер озиқланишда кўпроқ табиий ўсимлик мойларини ўллаш маъсадга мувофиқдир.

Лекин, озиқ-овқат саноатида маълум бир технологик талабларга мувофиқ қаттиқ ёқларга бўлган эҳтиёж кундан-кунга ўсиб бораётир (маргарин, кондитер маъсулотлари ишлаб чиқариш учун). Аммо, қайвон ёқлари ва бошқа табиий қаттиқ ёқлар (какос, пальмоядро ёқлари) запаси камлиги туфайли, ҳозирги пайтда суюқ ўсимлик мойларини қайта ишлаб (гидрогенлаш ва переэтерификациялаш усуллари билан) қаттиқ (маълум қаттиқликка, суюқланиш температурасига эга бўлган) ёқлар олиш технологиялари ўлланилади.

Гидрогенлашда тўйинмаган ёқ кислоталари қолдиқларининг катализаторлар иштирокида водород билан тўйиниши натижасида мойнинг ёқ кислоталари таркиби ва ацилглицерин (ТАГ) таркиби ўзгаради. Бунда унинг қаттиқлиги, суюқланиш температураси, пластиклиги ва бошқа физика-кимёвий хоссалари ўзгаради. Бундан ташқари гидрогенлаштирилган ёқлар оксидланиш таъсирига чидамли бўлади, тез бузилмайди.

Переэтерификациялашда маълум катализаторлар (натрий метилат, натрий этлат, натрий оксиди) таъсирида ацилларнинг жой алмашинуви натижасида ацилглицеринларнинг таркиби ўзгаради ва бу ҳам ёқларнинг физик-кимёвий хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Лекин бунда ёқларнинг ёқ кислоталари таркиби ўзгармайди. Шу билан бирга переэтерификацияланган ёқлардан транс-изомерлар гидрогенланган ёқлардан

кўра кам ўосил бўлади. Бу эса ёлларнинг озуқавийлик кийматини белгилаб беради.

Ёлларни гидрогенлаш, переэтерификациялаш ва фракцияларга ажратиб ўллаш, улардан озиқ-овқат саноатида қар хил тайёр маҳсулотлар олиш имконини яратади. (кондитер маҳсулотлари, нон маҳсулотлари, маргарин маҳсулотлари ва х. к.).

Ацилглицеринлар молекуласи структураси.

Триаилглицеринлар (триглицеридлар) молекулаларининг структураси уларни текшириш шийинлиги сабабли қали унчалик яхши аниқланмаган деб ўисобланади. Фақатгина охирги ўн-йигирма йилликларда текширишларнинг физикавий усуларини ўллаш натижасида баъзи бир хона температураси шароитида қаттиқ бўлган триглицеридлар молекуласи структураси қанда бирмунча аниқроқ маълумотлар олинган.

Қаттиқ триглицеридлар – кристаллик массади. Глицеридлар (ацилглицеринлар) кристалларини рентгено – структура усулида текширишлар шуни кўрсатадики, бир хил кислотали тўйинган триглицерид молекуласи структураси «камертон» ёки «вилка» нинг деярли бир текисликда жойлашган икки тиши ва бир дастаги тартибида мой кислоталарининг ациллари жойлашган.

Ушбу кўргазмада икки карра узунликдаги (бу термин тафсилоти қуйида берилади) триглицерид молекуласи занжири кўрсатилган. Бунда штрихланган айланалар углерод атомлари, катта оқ айланалар кислород атомлари, кичкина оқ айланалар – водород атомлари.

Қаттик ва суюқ шолатлардаги глицеридлар структураси.

Тўйинган бир хил кислотали триглицеридлар молекулаларининг жуфтликлари кристалл ўосил шилишда бир-бирига нисбатан параллел жойлашган шаторлар ўосил шилади.

Бунда қар бир шундай молекула жуфтларининг «тишлари» ва «дастаклари» фазовий бир-бирига қарама – қарши шолатда, глицерид молекуласи ацилларининг метил гуруҳлари эса умумий (четдаги) текисликларда жойлашган. Кристалларда молекулаларнинг бундай шаторлари «кўп шаватли конструкциялар» ўосил шилиб, қам текисликларда, қам вертикал бўйича жойлашган.

Кристалларда глицерид молекулаларининг бундай жойлашиши шуни кўрсатадики, бир кислотали тўйинган глицеридларнинг четдан метил гуруҳлари текисликлари орасидаги масофа (d_{001}) иккита мой кислотасининг узунлигига тенг. Шунинг учун глицеридларнинг бундай структураси «занжирнинг икки карра узунликдаги структураси» деб аталади.

Бундай глицерид молекулалари жойлашув текислиги кристалл молекуласининг полиморф модификациясига боғлиқ равишда метил гуруҳлари текислигига нисбатан вертикал ёки кия жойлашиши мумкин. Ўзиялик даражаси кристалнинг полиморф модификацияси ва глицериднинг молекуляр массасига боғлиқдир.

Худди шундай тузилишга эга бўлган глицеридлар яна қуйидагилардир:

- икки хил кислотали тўйинган глицеридлар кристаллари, фаҳатгина уларнинг ациллари таркибидаги углерод атомлари сони фарқи иккитадан ортиқ бўлмаган тақдирда;

- таркибида транс-конфигурациядаги C_{18} кислоталари бўлган бир хил ва икки хил тўйинмаган кислотали глицеридлар.

Бошқа хил триглицеридларда рентгенограмманинг катта интерваллари (d_{001}) бир хил кислотали тўйинган триглицеридларникига нисбатан катта бўлиб, занжирнинг уч карра узунликдаги структураси деб аталади:

Суюқ ҳолатдаги глицеридлар структураси жуда кам ўрганилган. Глицерид қиздириб суюлтирилганда температурага боғлиқ равишда ундаги молекулалар озми-кўпми ассоциацияланган ҳолда бўлади. Бу ассоциатлар асосан Ван – дер – Вавльс кучлари ёрдамида қосил бўлади. Котиш температурасига яқин температураларда эса глицерид молекулаларининг кристаллик структура қосил қилиш учун ўзига хос жойлашуви бошланади.

Табиатдаги маҳсулотларда одатда триглицеридларнинг аралашмалари учрайди. Афсуски бундай аралашмалар структураси қали етарли даражада ўрганилгани йўқ. Фаҳатгина бинар аралашмалар (икки турдаги глицеридлар аралашма структураси жуда оз тадқиқот этилган. Бу муаммолар қозирги пайтда ёллар кимёсидан қали ечилмаган долзарб муаммолардан қисобланади.

Триглицеринларнинг (триглицеридларнинг) кристаллик модификациялари (полиморфизми).

Ацилглицеринлар полиморф бирикмаларидир. Уларнинг полиморфизми монотрон бўлиб, қали унчалик яхши ўрганилмаган.

Т. Малкин рентгеноструктура анализларига асосан триглицеридларнинг, жумладан, тристеарининг g – , a – , b – gab – полиморф модификацияларда

бўлиши мумкинлигини аниқлади. Булардан суюлтирилган триглицеринни тез совутилганда шишасимон β -модификацияси оқсил бўлади. Унинг рентинограммасида катта интервал (d_{001}) кўринмайди, оқилган учта модификациянинг эса катта интервали мавжуд бўлиб, улар кристаллик тузилишга эга. Аммо бу уч модификациядан оқилган α - β -модификациялар ностабилдир (турбулент эмас). Турбулент β -модификациянинг суюлганиш температураси энг юқоридир.

Турли полиморф модификациялардаги триглицеридларнинг кристаллари бир-биридан ёқ кислоталари ацилларининг чекка гуруҳлар текислигига нисбатан оқилиги бурчаги фарқ оқилади. β -ва β -модификациядаги кристалларда бу бурчак одатда $\theta = 65^\circ$ С ни ташкил этади. Суюлганиш температураси паст бўлган α -модификациядаги кристалларда ёқ кислоталари ациллар чекка гуруҳлар текислигига нисбатан перпендикуляр жойлашган бўлади.

Оқилган уш сонли углерод атомларидан ташкил топган ёқ кислоталари бўлган триглицеридлар учта полиморф модификация оқил оқила олади, тоқ сонли углерод атомларидан ташкил топганлари эса тўртта полиморф модификациядаги триглицеридларда кислота ациллар вертикал ўқ атрофига эркин айлана олади. β -модификацияда эса ациллар маълум тартибда (фиксацияланган) жойлашган.

Суюлтирилган триглицеринларни совутиб оқилганда, совутиш темпига оқараб, биринчи навбатда турли модификациялар оқил бўлади. Тез совутилганда одатда биринчи навбатда α -модификация оқил бўлади. Жуда секинлик билан совутилганда эса биринчи навбатда β -модификацияси оқил оқил бўлиши мумкин. β -модификация эса асосан α -модификациядан оқил бўлади. V^1 модификациянинг β -модификацияга айланиши жуда тез содир бўлади. Бундан ташқари β -модификация глицеридларни эритувчилардан кристаллизациялаб олишда оқил оқил бўлади.

α -модификациянинг β -модификацияга айланиши оқиздирилганда тез амалга ошади.

Тоқ сонли углерод атомларидан иборат ёқ кислоталаридан ташкил топган глицеридларга полиморф ўзгаришлар жуфт сонлиларига нисбатан секинроқ амалга ошади.

α -модификациянинг турбулентлиги (стабиллиги) глицеридларда ёқ кислоталари молекуляр массаси оқиши билан бирга ошади. Шиша капиллярларда глицеридларни жуда тез совутишганда оқилган α -модификация оқил бўлади.

Адабиётларда кўрсатилишича моноглицеридлар учта полиморф модификация оқил оқилади. Унчалик юқори молекуляр бўлмаган

диглицеридлар ҳам учта полиморф модификацияга эга бўлади. Юқори молекуляр ёқ кислоталаридан иборат диглицеридлар эса фақат **a**- ва **b** – полиморф модификацияларга эга бўлади.

Ацилглицеринларнинг (глицеридларнинг) физикавий хоссалари.

Глицеридларнинг физикавий хоссалари энг аввало ёқ кислоталарининг таркиби ва структурасига боғлиқ бўлади. Ҳар бир ёқ кислоталаридан ташкил топган глицеридларнинг физикавий хоссаларига яна бу ёқ кислоталари қолдиқларининг (ацилларнинг) молекуладаги жойлашув тартиби ҳам таъсир кўрсатади.

Консистенция. Суюқ ёқ кислоталари глицеридлари суюқ консистенцияга, қаттиқ ёқ кислоталари глицеридлари эса қаттиқ консистенцияга эгадир. Ҳар хил кислотали глицеридлар консистенцияси ёқ кислоталари тақибига боғлиқ равишда қаттиқ, суюқ ёки малъамсимон (мазеобразная) бўлиши мумкин. Глицеридлар консистенциясига эга бўладиган кристаллар ўлчами ва уларнинг полиморф модификациялари таъсир кўрсатади. Кристаллар ўлчами ошиши билан глицеридларнинг қаттиқлиги камаяди. Ностабил полиморф формалардаги глицеридлар стабил формадагиларига нисбатан қаттиқроқдир. Юқорида зикр этилган икки сабаб туфайли совутилган глицеридларнинг қаттиқлик даражаси секин тезликда совутилган глицеридларникига нисбатан юқорироқдир.

Зичлик. Бир хил кислотали триглицеридлар зичлик ёқ кислоталари зичлиги бўйсунадиган қонунларга асосан ўзгаради. Уларнинг зичлиги сувниқидан кам бўлиб, температура кўтарилиши билан камая бошлайди. Глицеридлар зичлиги ўзгаришининг температура коэффициентининг тахминан $\pm 0,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$.

Индивидуал глицеридларнинг суюқланиш температураси уларнинг ёқ кислоталари таркиби ва полиморф ҳолатига боғлиқ. Одатда бир хил кислотали қаттиқ кислоталар триглицеридлар стабил суюқланиш температурасидан бирмунча юқорироқ суюқланиш температураларини номоеън этади.

Глицеридлар полиморф формалари суюқланиш температураси қуйидаги тартибда фарқ бўлади:

$$t_b^0 > t_b^0 > t_a^0 > t_g^0$$

Ҳар хил кислотали триглицеридлар полиморфизми монотропдир.

Глицеридларнинг ётиш температураси уларнинг суюқланиш температурасига нисбатан уларнинг суюқланиш температурасига нисбатан бирмунча пастрокдир.

Эрувчанлик. Барча глицеридлар перол эфирида, бензин, хлороформ, углерод-(IV) хлорида, бензолда, диэтил эфирида ва ацетонда яхши эрийди. Суюқланиш температураси юқори бўлган глицеридлар киздирилганда яхши эрийди ва совутилганда эритмадан кристаллизацияланиб ажрала бошлайди. Глицеридларни эритмалардан кристаллизациялаб олиш усули шунга асосланган. Аммо бу усул жуда куп меҳнат ва вақт талаб қилади. Масалан, 1 кг глицеридлар аралашмасини 20-30 марта қайта кристаллизациялаб бор-йўли бир неча грамм керакли глицеридни ажратиб олиш мумкин.

Метанол ва этинолда (хусусан киздирилганда) диглицеридлар ва моноглицеридларнинг эрувчанлиги триглицеридларникига нисбатан анчагина юқорироқдир. Аммо шуни ҳам таъкидлаш керакки ушбу эритувчиларда ўрта ва юқори молекуляр тўйинган ва тўйинмаган кислотали триглицеридларнинг эрувчанлиги деярли нолга тенг. Бу спиртларда қайнатилганла ҳам ушбу триглицеридлар эрувчанлиги жуда паст.

Ковушқоқлик: Глицеридлар ковушқоқлик фаолияти баъзи бир узил кислотали триглицеридлар учунгина ўрганилган ҳолда. Уларнинг ковушқоқлиги уларни ташкил этадиган ё-кислоталари ковушқоқлигидан анчагина юқори бўлиб уларнинг молекуляр массаси пасайиши билан бирга камаяди. Тўйинмаган ё-кислоталарига эга бўлган глицеридлар таркибидаги углерод атомлари бир хил бўлган ҳолда қўшбоқлар сони ошиши билан бирга пастрок ковушқоқлик намоён эта бошлайди. Глицеридлар таркибидаги уларнинг ковушқоқлиги камая бошлайди.

Оптик хусусиятлар Кимёвий тоза глицеридлар аслида рангсиздир. Ё-ларнинг таркиби одатда уларнинг таркибидаги ранг берувчи моддалар билан белгиланади. Суюқ ҳолатда глицеридлар тиникдир.

Нур синдириш қўрсаткичи Глицериннинг нур синдириш қўрсаткичи уларнинг ё-кислоталари таркиби ва структураси билан белгиланади. Худди эркин ё-кислоталарига ўхшаб, ҳар-хил глицеридлар аралашмасининг ўртача тўйинмаганлик даражаси қанда ҳам нур синдириш қўрсаткичи орталиқ ҳулоса чиқариш мумкин.

Оптик активлик. Одамда глицеридлар оптик актив кислоталарга эга бўлмаганлиги сабабли оптик активликни намоён этмайди. Баъзи ҳолларда, масалан таркибида оптик актив рационал ёки чалмугур кислоталари учрайдиган глицеридларгина оптик активлик намоён этиши мумкин.

Глицеридларнинг электр токи ўтказувчанлиги эркин ё-кислоталариникига нисбатан ҳам янада пастрокдир. Глицеридларнинг бошқа физикавий хоссалари уларнинг ё-кислоталари таркибига боғлиқдир.

Жумладан бу тўйинган ва тўйинмаган глицеридларнинг инфра кизил (И.К) – ва ултра фиолет (У.Ф) –нурларни ютиш қобилиятига тегишлидир .

Ацилглицеринларнинг кимёвий хоссалари ва уларнинг синтез ёки олиш усуллари

Ацилглицеринларнинг кимёвий хоссалари

Ёқларнинг кимёвий хоссалари улар таркибидаги глицеридлар (ацилглицеринлар) кимёвий хоссалари орқали белгиланади .Глицеридларнинг реакция қобилияти улар молекуласи таркибидаги ёқ кислоталари ациллари ва мураккаб зарур гуруҳлари билан боғлиқлар.Шу сабабли глицеридларнинг кимёвий ўзгаришларини қуйидаги турдаги реакцияларга бўлиш мумкин:1)Факат глицеридларнинг мураккаб эфир гуруҳлар иштирок берадиган реакциялар;2)Факат кислоталарнинг углеводород радикаллар иштирокида берадиган;3) Ёқ КИСЛОТАЛАПРИНИНГ УГЛЕВОДОРОД РАДИКАЛИ ВА МУРАККАБ ЭФИР ГУРУҲИ И ИШТИРОКИДА БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

Глицеридларни эритмалардан кристаллизациялар олиш усули шунга асосланган. Аммо бу усул жуда қimmatли ва вақт талаб қилади. Масалан 1 кг глицеридлар аралашмасини 20-30 марта қайта кристаллизациялаб боришга бир неча грамм қimmatли глицеридни ажратиш олиш мумкин.

Метанол ва этанолда (хусусан қиздирилганда) триглицеридлар ва моноглицеридларнинг эрувчанлиги триглицеридларникига нисбатан анчагина юқорироқдир тўйинган ва тўйинмаган кислотали триглицеридларнинг эрувчанлиги деярли нольга тенг. Бу спиртларда қайнатирилганда ҳам Ушбу триглицеридлар эрувчанлиги паст.

ёки олиш ёки олиш.

Глицеридлар ёки олиш ёки олиш факатгина баъзи бир хил кислотали триглицеридлар учунгина урганилган ҳолда. Уларнинг қовушқоклиги уларни ташкил этадиган ёқ кислоталари ёки олиш ёки олишдан анчагина юқори бўлиб, уларнинг молекуляр массаси пасайиши билан бирга қамаяди.

Тўйинмаган ёқ кислоталарига эга бўлган глицеридлар таркибидаги углерод атомлари бир хил бўлган ҳолда ёқшбоқлар сони ошиши билан бирга пастроқ ёки олиш ёки олиш намоён эта бошлайди.

Глицеридлар қиздирилганда уларнинг ёки олиш ёки олиш қамая бошлайди.

Оптик хусусиятлар.

Кимёвий тоза глицеридлар аслида рақсиздир. Ёқларнинг рақси одатда улар таркибидаги рақс берувчи моддалар билан белгиланади. Суюқ ҳолатда глицеридлар рақсиздир.

Нур синдириш қўрсаткичи.

Глицеридларнинг нур синдириш қўрсаткичи уларнинг ёқ кислоталари таркиби ва структураси билан белгиланади. Ҳудди эркин ёқ кислоталарига

ухшаб, ҳар хил глицеридлар аралашмасининг уртача тўйинмаганлик даражаси хақида ҳам нур синдириш курсаткичи орқали ҳулоса чиқариш мумкин.

Бир хил кислотали тўйинган триглицеридлар нур синдириш курсаткичи уларнинг молекуляр массаси ошиши билан бирга усади.

Оптик активлик.

Одатда глицеридлар оптик актив кислоталарга эга бўлмаганлиги сабабли оптик активликни намоён этмайди. Баъзи ҳолларда, масалан таркибида оптик актив рицинол ёки чалмугур кислоталари учрайдиган глицеридларгина оптик активлик намоён этиши мумкин.

Глицеридларнинг электр токи ўтказувчанлиги эркин ёки кислоталариникига нисбатан ҳам янада пастроқдир. Глицеридларнинг бошқа физикавий хоссалари уларнинг ёки кислоталари таркибига боғлиқдир. Жумладан бу тўйинган ва тўйинмаган глицеридларнинг инфрақизил ва ультрафиолет нурларини ютиш қобилиятига тегишлидир.

Ацилглицеринларнинг кимёвий хоссалари.

Ёларнинг кимёвий хоссалари улар таркибидаги глицеридлар (ацилглицеринлар) кимёвий хоссалари орқали белгиланади. Глицеридларнинг реакция қобилияти улар молекуласи таркибидаги ё кислоталари ациллари ва мураккаб эфир гуруҳлари билан боғлиқдир. Шу сабабли глицеридларнинг кимёвий ўзгаришларини қуйидаги турдаги реакцияларга бўлиш мумкин: 1) фақат глицеридларнинг мураккаб эфир гуруҳлари иштирокида борадиган реакциялар; 2) фақат кислоталарнинг углеводород радикал ива мураккаб эфир гуруҳи иштирокида борадиган реакциялар.

Ацилглицеринлар таркибидаги мураккаб эфир гуруҳлари иштирокида борадиган реакциялар.

Гидролиз:

Мураккаб эфирлар учун (шу жумладан глицеридлар учун) гидролиз жараёни этерификацияга қайтар тенг қучли (мувозанатли) реакция ҳисобланади:

Ацилглицеринларнинг гидролиз жараёни уруғларни саклашда уларни қайта ишлаб ё олишда (технологик жараёнлар давомида йулдош жараёнлар сифатида), ёларни саклашда қўзғатилади.

Гидролизнинг амалга ошиши учун асосий шароит-бу глицеридларнинг сув билан таъсирлашувидир.

Триглицеридлар гидролизи бир атомли спиртларнинг эфирлари гидролизига нисбатан бирмунча мураккаб жараёндир. Бу жараённинг охириги натижаси қуйидаги қуринишга эга:

¶ а¶ и¶ атда эса триглицеридлар гидролизи уч боскичда амалга ошади, хар бир бос¶ ич реакцияси бимолекула ¶ айтар реакциялардир:

Шу тарика триглицеридлар гидролизида ди – ва моноглицеридлар хосил бўлиш тартиби ё¶ кислоталарининг глицерин Билан этерификацияланишига тескари жараён эканлиги кузатилади.

Глицеридлар гидролизи тезлигига водород ионлари концентрацияси хам ката таъсир курсатади. Чунки водород ионлари хам худди гидроксил ионларидек бу реакция катализаторлари хисобланади. Шунингдек гидролиз жараёнида иштирок этувчи сув таркибида диссацияланганда водород ва гидроксил ионлари хосил булишига олиб келадиган моддалар булса, бу хам гидролиз тезлигини ошишига олиб келади. Ферментлар хам глицеридлар гидролизининг жуда актив катализаторлари хисобланади.

Алкоголиз

Ё¶ кислоталарининг глицеридлари нейтрал метил ёки спиртлари билан киздирилганда, хаттоки кайнатиладиганда хам таркиби узгармайди. Аммо 80 С гача киздирилган ё¶ 2 хажм метил спиртида эритилган калий гидроксид билан яхшилаб аралаштирилса, бир неча дакикадан сунг аралашма таркибидаги глицериннинг алохида фаза бўлиб ажралиб чиқишини кузатиш мумкин. Текширишлар шуни курсатадики спиртли эритмада глицерин катлами ва бирмунча глицеридлар хосил бўлади. Бу реакция хам боскичли бўлиб, унинг умумий натижасини куйидаги тенглама оркали тасвирлаш мумкин:

Куришиб турибдики, бу реакция натижасида ё¶ кислоталари глицеридларидан метил эфирлари хосил бўлади. Мураккаб эфирлардаги бундай спиртлар алмашинувига алкоголиз, ёки ¶ўлланилган спирт номига мос килиб метанолиз ёхуд этанолиз деб аташади. Умуман олганда алкоголиз ё¶лар гидролизига аналогик жараён бўлиб, фарқи фақат шундаки, бу ерда сув урнига таъсирлашувчи агент бўлиб спирт хизмат килади.

Алкоголиз жараёни катализаторлар иштирокида амалга оширилади (калий алкоголяти) катализаторсиз бу жараён хатто 250 С да ҳам кийин кечади.

Спиртларнинг мураккаб эфирлари орасидаги переэтерификацияни куйидагича умумий схема билан тасвирлаш мумкин:

Куп атомли спирт (глицерин) ва бир атомли спирт (метанол) мураккаб эфирлари орасидаги переэтерификацияни куйидагича тасвирлаш мумкин:

Шунингдек хар хил таркибли триглицеридлар орасидаги переэтерификация:

Молекуляр переэтерификацияга куйидаги мисолларни келтиришимиз мумкин:

Куруниб турибдики переэтерификациялашда глицеридлардаги ёки кислоталари таркиби узгармайди, балки уларнинг жойлашув тартиби узгаради.

Катализаторларсиз переэтерификация сезиларли тезликда 250 С дан юзори температурадагина амалга ошиши мумкин.

Баъзи металлар, масалан, Рух, калий, ва уларнинг совунлари катализатор сифатида ёйлланилганда переэтерификация 210 – 230 С да ҳам ката тезликда амалга Оша бошлайди. Аммо ишкорий металларнинг алкоголятлари (0,1-

0,25% микдорида) бу реакция тезлигига жуда кучли таъсир курсатиши аниқланган.

Баъзи ҳолларда бундай катализаторларни куллаб, переэтерификация эритмаларда олиб борилса, бу жараён ҳатто 0 С да ҳам ката тезликда амалга ошиши мумкин.

Переэтерификация жараёни ёлларнинг сифатини узгартириш (суюқ ланиш температураси, котиш температураси, пластик хусусиятлари) учун ката имкониятлар яратиб беради.

Аммонолиз.

Глицеридлар босим остида суюқ аммиак билан ишлов берилганда аммонолиз жараёни амалга ошади. Бу жараён натижасида ёқ кислоталари амидлари ва эркин глицерин ҳосил бўлади:

Бу жараён тезлиги глицеридларнинг ёқ кислоталари таркиби ва температурага, шунингдек катализаторлар иштирокига боғлиқдир.

Аналогик жараён глицеридларни анилен билан киздириш натижасида ҳам содир булиши мумкин, фақат бунда кислоталарнинг анилидлари ҳосил бўлади:

Углеводород радикалари ўзгариши билан борадиган реакциялар. Мураккаб эфир гуруҳлари ва углеводород радикалари иштирокида борадиган реакциялар. Глицеридлар гидрогенизацияси.

Ёқ ва мойларни гидрогенизациялашдан асосий мақсад - катализаторлар иштирокида ацилглицеринлар таркибидаги тўйинмаган ёқ кислоталарини водород билан тўйинтириб, ёқ кислоталари таркибини узгартириш ва демак ацилглицеринлар таркиби ва хоссаларини узгартиришдир. Бу жараёндан асосан суюқ моддаларни маълум даражада котиришда фойдаланилади. Ҳосил бўлган мақсулотлар (саломаслар) гидрогенлашдан олдинги мақсулотлардан суюқ ланиш температураси, қаттиқлиги, оксидланиш таъсирига чидамлилиги (тургунлиги) билан фарқ қилади.

Ишлаб чиқаришда асосан гидрогенизация никель ва мисс-никель катализаторлари иштирокида, 180-240 С ҳарорат остида атмосфера босими ёки юқори босим $(3/5) \cdot 1,01 \cdot 10$, баъзан ҳатто $(20/25) \cdot 1,01 \cdot 10$ Па босим остида амалга оширилади.

Гидрогенлашда асосий реакция, яъни тўйинмаган ацилларнинг водород билан тўйиниши билан бирга куйидаги йулдош реакциялар ҳам руй бериши мумкин: ациллардаги кушбоглар миграцияси; транс-изомеризация; кисман переэтерификация. Бу йулдош жараёнлар хосил бўладиган саломаслаларнинг суюқланиш температураси ва η аттиқлигига сезиларли таъсир этиб, купинча улар таркибида озикланиш учун тавсия этилмайдиган баъзи моддалар хосил булишига ҳам сабаб булиши мумкин. Демак, ёллар гидрогенизацияси – бу водород ва катализатор реакцияларни узига мужассам этувчи жараёндир. Бу реакцияларнинг асосийлари:

1. ацилглицеринлар молекуласига кирадиган ацилларнинг кушбогини тўйинтириш:

бу жараён боскичма-боскич маълум тартибда (селектив жараён) ёки тартибсиз (носелектив жараён) амалга ошади. Бунда ёл кислоталарининг тўйинмаганлик даражаси камая боради.

Гидрогенизация селективлигига катализаторлар табиати (тури) ва температура ката таъсир курсатади.

2. ацилглицеринлар таркибига кирувчи ёл кислоталари η олдиқларининг фазавий конфигурацияси узгариши (цис-трансизомеризация):

тажриба шуни курсатадики, саломасларда монотўйинмаган кислоталарнинг 60% гачаси транс-формада булиши мумкин. Бу эса озикланиш хакидаги замонавий талабларга умуман мос келмайди. Чунки, транс-изомерлар гидрогенлаштирилган ёлларнинг η аттиқлигини ва суюқланиш температурасини оширишда ижобий ахамият касб этсада, маълумотларнинг озикавийлигига ва зарарсизлигини таъминлашга салбий таъсир курсатиши аниқланган.

Ацилглицеринларнинг оксидланиши.

Ацилглицеринлар кислород билан таъсирлашганда оксидланади. Баъзи холларда бу маълумот сифатига салбий таъсир курсатса (ёларнинг булиниши), бошқа холларда ижобий аҳамиятга эга (ёларнинг куриши натижасида коррозияга Карши Катлам хосил булиши). Бу жараённинг кинетикаси узига хосдир.

Бу жараён уз-уздан тезланадиган жараён бўлганлиги сабабли автокаталитик деб аталади(автооксидланиш).

Ацилглицеринларнинг оксидланиши тезлиги улардаги ацилларнинг таркибига боғлиқ. Тўйинмаган ацилли ацилглицеринлар тўйинмаганларга Караганда тезроқ оксидланади. Полиалкен кислоталар моноалкен кислоталарга нисбатан тезроқ оксидланади.

Температура кутарилганда, нур таъсирида, хусусан киска тулкинли нурлар таъсирида (куёш нури, ультрафиолет нури) ёларнинг оксидланиш тезлиги ошади.

Баъзи моддалар ацилглицеринлар оксидланишини тезлаштирса, бошқалари секинлаштиради. Масалан, азот диоксиди, озон, турли валентликларни намоён этувчи металлларнинг (кобальт, марганец ва х.к) бирикмалари оксидланиши тезлаштирувчи моддалардир. Феноллар, нафтолар, ароматик аминлар, хинонлар, нитробирикмалар ва а.х.к.лар ацилтриглицеринлар оксидланишини секинлаштирувчи моддалар хисобланади.

Ацилглицеринларнинг кислород билан оксидланишида хосил бўладиган моддалар таркиби жуда мураккабдир. Уларни умумий характерлаш учун учта асосий гуруҳга булиш мумкин:

1. оксидланиш натижасида хосил бўладиган деструкция маълумотлари. Бунда тўйинмаган ациллар деструкцияси тўйинганларига нисбатан тезроқ содир бўлади;
2. кислородли кушимча функционал гуруҳлари бор бўлган бирикмалар (уларда атомлари сони оксидланган ацилглицерин углерод атомлари сонига тенг бўлади), шунингдек, ацилларнинг изомеризацияси маълумотлари;
3. полимеризация ёки поликонденсация маълумотлари (бу бирикмаларда кислородли янги функционал гуруҳлар ҳам учрайди).

Бундан ташқари ацилглицеринларнинг оксидланиши натижасида хосил бўладиган моддалар термостабил ёки термолабиллик намоён этиши мумкин.

Термолабил бирикмаларга пероксидлар ва бир оз камрок даражада гидроксил ва карбонил гуруҳлари киради.

Ацилглицеринларнинг оксидланиш жараёни гидролиз жараёни билан бир каторда ёқмай маҳсулотларининг саклаш давомида тахирланиб бузилишига сабаб бўладиган омиллардан ҳисобланади. Шунингдек ёқларнинг тахирланишида ферментатив оксидланишнинг ҳам таъсири каттадир. Бу жараён липаза ва липоксигеназа ферментлари иштирокида амалга ошади.

Ферментатив тахирланиш ёқнинг липаза таъсирида гидролизланишидан бошланади.

Бунинг натижасида ҳосил бўлган линол кислотаси липоксигеназа таъсирида оксидланади.

Ҳосил бўлган пероксидлар ва гидропероксидлар кейинчалик янада узгаришларга учраб, оксидланишнинг иккиламчи маҳсулотларини (альдегидлар, кетонлар ва бошқа моддалар) ҳосил қилиши мумкин.

Баъзи бир ёқмай маҳсулотлари ҳаво билан узок муддат таъсирлашуви натижаси куриш хусусиятига эга (высыхание масель). Бунда куриган ёқмайнинг юупка пардаси ҳосил бўлади. Бу курук пардани ҳосил қиладиган модданинг номини оксин деб аташади. Бу жараён механизми занжирли эркин радикалли реакциялар асосида амалга ошади.

Баъзи бир таркибида куп полиалкен кислоталари учрайдиган майлар 250-300 С да ишлов бериш натижаси термик зичланиш (куюкланиш) хусусиятига ҳам эгадир.

Ацилглицеринларни синтез қилиш усуллари

Бир хил кислотали триациглицеринларни глицеринга ёқ кислоталари таъсир эттириб этерификациялаш усули билан ёқ унга маълум кислоталарнинг ангидридлари, галоген ангидридлари таъсир эттириб синтез қилиб олиш мумкинлиги ҳақида юқорида Суз юритилган эди.

Амалда ҳар хил кислотали ди, три, моноацилглицеринлар ҳамда ацилларда маълум тартибда жойлашган бир хил кислотали диациглицеринлар олиш муаммоси жуда мураккабдир. Маълум тузилишдаги индивидуал ҳар хил кислотали триациглицерини олишга реакциянинг

оралик маъсулотлари сифатида хосил бўладиган туликсиз ацилглицеринларнинг ациллари миграцияси, туликсиз ацилглицеринлар диспропорцияси ва тирацилглицеринларнинг малекуляр ва малекулалараро переэтерификацияси сезиларли даражада халакит беради. Шу сабабли маълум тузилишдаги ва таркибдаги ацилглицеринларни синтез қилиш учун шундай махсус усуллар ўйланган, бунда керакли индивидуал бирикмалар олишга тускинлик қиладиган факторлар ё бартараф этилади, ёки жуда секинлаштирилади. Булар Фишер-Бергман-Беруинд усули, тритил усули, хлорангидридлар таъсирида 1-моноацилглицеринларни ацилантириш усули ва х.к.лар. бу ва бошқа махсус усулларнинг батафсил тавсифи махсус адабиётларда келтирилган.

Таянч иборалар ва қалит сузлар:

Глицерин; Кристаллизацияланиш; Матил ва этил эфирлари; Бензол; Хлороформ;

Назорат саволлари:

1. Ацилглицеринлар молекулаларининг структуралари.
2. Атом ва суюқ ҳолатлардаги глицеринлар .
3. Триацилглицеринларнинг бирикмалари ва атомияти .
4. Триацилглицеринларнинг модификациялари .
5. Глицеринларнинг ҳолати ҳолати ва атомияти .
6. Ацилглицеринларнинг кимёвий хоссалари .
7. Алкоголиз ёки кислоталарининг глицеридлари .
8. Аммонализми ҳосил бўлиши ва ҳосиллари .
9. Глицеринларни гидрогенланиши .
10. Ацилглицеринларнинг оксидланиши ва атомияти .
11. Ацилглицеринларни гуруҳларга бўлиниши ва гидролиз жараёни .
12. Ацилглицеринларни синтез қилиш усуллари.

Маъруза №8

Ёғлар, уларнинг классификацияси, таркиби ва характеристикаси.

Режа:

1. Ёғлар уларнинг таркиби ва классификацияси ;
2. Ишлаб чиқариш атомиятига эга асосий ёғлар ;
3. Ёғлар таркибидаги йўлдош моддалар ;
4. Госсипол ва унинг аналоглари ;

Ёғлар, уларнинг ёқ кислоталари таркиби, атомияти ҳолатидаги асосий тушунчалар юзорида ацилглицеринлар ҳолатидаги асосий тушунчаларга бошланғич маърузада тавсил этилган эди.

Ёлларнинг бир неча хил классификациялари маълумдир. Бу классификациялардан бирида асос җилиб ё олинадиган хом-ашёнинг табиати ва келиб чиқиши олинган. Бу классификацияга асосан ёлар җайвон ва ўсимлик ё-мойларига бўлинади.

Ўз навбатида җайвон ёлари җуйидагиларга бўлинади: җуруҗликда яшовчи җайвонларнинг захира (жамгарма) ёлари, сут ёлари, җуш ёлари, сув җайвонлари ва балиҗлар ёлари в ах.к.

Ўсимлик ёлари эса уруглардан ва мевалар маъзидан олинадиган ё-мойларга бўлинади.

Бундан ташкари ё-мойлар таркибидаги асосий ё кислоталари (20%дан ортик бўлганлари) номига җараб ҳам классификацияланади. Масалан, зайтун мойини олеинли мойлар (80-90% олеин кислотаси), кунгабокар мойини линол-олеинли мойлар (50-60% линол ва 35-40% олеин кислотаси), мол ёини омино-пальмито-стеаринли ёлар жумласига киритиш мумкин.

Аммо бу классификация җам мукамал эмас, чунки бунда ёларнинг физик-кимёвий хоссаларининг ацилглицеринлар структураси билан боғлиқлиги җисобга олинмайди.

Ёлар хона харорати шароитида җатти ва суюё ёларга бўлинади. Суюё ёларга мойлар деб айтилади. Ўз навбатида җатти ўсимлик ёлари икки гуруҗга бўлинади: таркибида учувчан ё кислоталари билан бирга анчагина миристин ва лаурин кислотаси бўлган ва бу кислоталари деярли бўлмаган ёлар.

Ўсимлик мойлари җуриб юзасида парда җосил җила олиш кобилиятига караб беш гуруҗга бўлинади:

1. таркибида учта кетма-кет кушбоги бўлган (три сопряженные двойные связи) мойлар (тунговое масло).
2. таркибида жуда куп миқдорда линолен кислотаси бўлган мойлар (лён).
3. таркибида жуда куп миқдорда линол кислотаси бўлган мойлар (кукнор уруги мойи). Бундай мойлар таркибида линолен кислотаси умуман йук, ёки жуда кам миқдорда.
4. зайтун мойига ухшаган таркибида олеин кислотаси (бошка тўйинмаган кислоталар билан биргаликда) куп бўлган мойлар.
5. таркибида куп миқдорда рицинол кислотаси булаган кастор мойи.

Ёларда ацилглицеринларнинг таркиби.

Ёларнинг ё кислоталари таркиби жуда муқим ахамиятга эга ва бу хакида юрида батафсил тухталиб утилган эди. Аммо ёлардаги ацилглицеринлар таркиби ва тузилиши ҳам уларнинг хоссаларига ката таъсир курсатади. Лекин ацилглицеринлар таркиби хакида Тўла маълумотга эга булиш амалда жуда мураккаб тажрибалар ўтказишни ва кўп вақтни талаб

йиладди. Масалан, триацилглицеринларни этерификациялашда ёқ массасида N турдаги ёқ кислоталари иштирок этаётган бўлса, хосил бўладиган триацилглицеринлар сони (эхтимоллиги) позицион изомерларни ҳисобга олган ҳолда ҳуидагича бўлиши мумкин:

Масалан, ёқ таркибида 5 та ёқ кислотаси бўлса, 75 турдаги структураси ва таркиби билан фарк қиладиган триацилглицеринлар хосил бўлиши мумкин.

Шунинг учун баъзан ацилглицеринлардаги тўйинган ва тўйинмаган ёқ кислоталари таркиби ва стереоспецифик тузилишини аниқлаш осонроқ ва қифоя бўлиб қолади.

Ёқлардаги тўрт гуруҳдаги ацилглицеринларни аниқлашга имкон берувчи тажриба усуллари мавжуд. Булар – тритўйинган, дитўйинган – монотўйинмаган, монотўйинган – дитўйинмаган ва тритўйинмаган ацилглицеринлардир.

Биринчи навбатда ёқларда тўйинган ва тўйинмаган ацилларнинг тақсимланиш тартиби ката ақамиятга эга. Тақсимланиш тартиби 2 хил бўлиши мумкин: 1) тақсимланиш эхтимоллиги ҳонунига асосан статистик тақсимланиш; 2) тенг тақсимланиш (равномерное распроеление). Статистик тақсимланиш глицериннинг эквивалент миқдориддаги ёқ кислоталари билан этерификацияланиши билан триацилглицеринлар хосил бўлишида кузатилади. Бундай тақсимланишда триацилглицеринлардаги тўйинган (П) ва ёқ кислоталари таркиби ҳуидаги формула асосида ҳисобланиши мумкин:

Кўпгина тажрибавий материалларга асосан триацилглицеринларнинг стереоспецифик тузилиши тақсимоти ҳақида ҳуидаги ҳулосаларни ҳилиш мумкин:

Таркибида куп полиалкен кислоталари (40-50% ва ундан куп) бўлган усимлик мойларида шунингдек, таркибида куп тўйинган кислоталари (65% дан куп) бўлган усимлик уруглари ва мевалари ёқларида ацилглицеринлардаги ёқ кислоталари тақсимоти статистик тақсимотга яқиндир, масалан, кунгабокар, пахта мойи, қакос ва пальма ёқларда, жумладан сув хайвонлари ёқларида ҳам кам булса ацилглицеринлардаги ёқ кислоталари тақсимоти тенг тақсимланган бўлади. Купгина хайвонлар ёқида ҳам ацилглицеринлардаги ёқ кислоталари тенг тақсимланган бўлади. Ут-уланлар билан озикланадиган хайвонлар ёқи ва стеарин кислотасига бой ёқлардаги айиллар тақсимоти статистик тақсимотга яқиндир.

Тажрибалар шуни курсатадики, ёллардаги ацилларнинг sn-1, sn-2 ва sn-3 ҳолатларда жойлашув тартиби ҳам узига хосдир. Купгина усимлик мойларида углерод атоми сони 18 га тенг бўлган тўйинмаган ёл кислоталарининг 95-99% гачаси sn-2 ҳолатда жойлашган бўлади. Масалан, пахта мойида бу 89% ни, кунгабокар мойида 93-95% ни, масхар (соя) мойида 97-99% ни ташкил этади.

Пальмитин, стеарин ва эрук кислоталари ациллари усимлик мойларида деярли доимо sn-1 ва sn-3 ҳолатларда учрайди. Какао мойининг узига хослиги шундан иборатки, унинг молекуласи тўйинган ва тўйинмаган ациллар симметрик жойлашган бўлади.

айвон ёларидаги ацилглицеринларнинг sn-2 ҳолатида асосан тўйинган ёл кислоталари жойлашган бўлади.

Ёллар таркибидаги йўлдош моддалар.

Ёллар таркибидаги йўлдош моддалар кўп турли. Аммо ёллар таркибида уларнинг миқдори кўп бўлмайди, одатда 3-4% гача. Баъзи сув хайвонлари ёларида бир оз купрок учраши мумкин. Баъзи ўсимлик мойлари фақат ўзига хос йўлдош моддаларга эга бўлганлиги сабабли (масалан, пахта мойида – гассипол, зиги мойида – сезамин ва х.к.), бу йўлдош моддалар бор-йўлигига араб мой турини ҳам аниқлаш мумкин.

Мумлар химоя ролини ўйнайдиган йўлдош моддалардир. Ўсимлик ва хайвон организмлари мумлари мавжуддир. Кимёвий табиати бўйича табиий мумлар юқори молекуляр спиртлар ва ёл кислоталарининг эфирларидир.

Кўпгина мумлар хона температурасида қаттиқ ёки куюк-ковушқок моддалардир. Улар сувда эримайди ва улардан ҳосил бўладиган катламлар сувни ўтказмайди. Уларнинг айнан шу хусусияти усимлик ва хайвонлар физиологиясида ва ишлаб чиқаришда жуда ката аҳамият касб этади.

Мумлар маълум температурадаги зичлиги, нур синдириш кўрсаткичи, суююкланиш ва қотиш температуралари, совунланиш сони, иод сони каби кўрсаткичлари билан характерланади.

Йўлдош моддаларнинг энг кенг тарқалган ва муҳим гуруҳларидан бири бу фосфолипидлардир. Фосфолипидлар молекуласини фосфор кислотасининг носиммеирик диэфирлари сифатида тасвирлаш мумкин:

Бунда R-глицерин, диоллар аминодиолларнинг ацилли, алкилли ва алкенил-эфирли ҳосилалари.

R'-азотли асослар, аминокислоталар, миоинозит, глицерин ва х.к.лар.

Хозирга қадар фосфолипидларнинг умумлашган классификацияси мавжуд эмас. Амалда таркибидаги фосфор кислотаси билан

этерификацияланган спирт таркибига караб фосфолипидларни гуруҳларга булиш кулайдир. Шунга асосан табиий фосфолипидларни иккита ката гуруҳга булиш мумкин: глицерофосфотидлар ва сфингозинфосфотидлар (хайвон организми таркибида). Глицерофосфотидлар кенгрок таркалган ва кўпроқ ўрганилган.

Фосфолипидлар хужайраларида албатта учрайдиган компонент, улар оксиллар ва углеводлар билан биргаликда хужайра мембраналари тузилишида иштирок этади. Фосфолипидлар дифилликни намоён этади ва яхши эмульгаторлар хисобланади.

Биз юқорида ацилглицеринларни рангсиз бирикмалар сифатида тавсифладик. Аммо ёшларнинг рангига сабаб бўладиган шундай йулдош моддалар борки, булар каротиноидлар, хлорофиллар, госсипол ва унинг хосилалари, аналоглари кабилардир.

Каротиноидлар ўзигиш – сарик ранг берувчи табиий пигментлардир. Уларнинг углеводородли таркиби СН, шунингдек кислородли бирикмалари ҳам булиши мумкин (ксантофиллар). Каротиноидларнинг яккол номояндаси (жами 100 га якин каротиноидлар маълум) в-каротиндир:

Каротиноидлар ранг беришига сабаб бўладиган гуруҳ бу узун ўшбоғлар занжири (хромофор гуруҳ) бўлиб, маълум сабабларга кўра бу занжир узилиш ранг йўқотилишига олиб келади (масалан гидрогенизацияда).

Каротиноидлар ранг бериш қобилиятидан ташкари провитамин хусусиятига ҳам эгадир (организмда витамин А қосил қилади). Каротиноидлардан олинган табиий бўёқлар мухит реакцияси узгаришига чидамли, аммо ёруқлик нури хаво кислороди ва бошқа оксидловчилар таъсирида осонликча оксидланади.

Хлорофиллар ҳам табиий пигментлар бўлиб яшил ранг бериш хусусиятига эга (масалан каноп, рапс, масхар мойларида). Хлорофилл икки турдаги қаттиқ моддалар аралашмасидир. Улардан бири а-хлорофил – кукимтир-яшил ранг берувчи (суюқланиш температураси 117 С), иккинчиси эса в-хлорофилл – очик-яшил ранг берувчи (суюқланиш температураси 120 С). Усимликларнинг яшил баргларида 3 барабар ортик эканлиги аниқланган.

Госсипол ва унинг аналоглари. Пахта чигити ядросида сариқ рангдан то тук қўнғир ранггача тусга эга бўлган госсипол деб аталадиган йўлдош

мода ва унинг аналоглари учрайди. Унинг умумий формуласи . Бу таркибида икки карбонил гуруҳи бўлган полифенол малекуласидир. Бу модда уч турдаги таутомер формаларда учрайди:

Госсипол кристаллари ўайси полиморф модификацияда эканлигига ўараб 184, 199 ва 214 С да суюқланади. Госсипол метанол, этанол, диэтил эфири, ацетон, хлороформ, пиридинда эрийди. Глицеринда, бензолда, петрол эфирида (60-110 С да) ёмон эрийди. 30-60 с даги петрол эфирида, сувда умуман эримайди.

Ультрафиолет нурлари спекторида госсиполнинг учта ютиш максимумлари бор: 237, 290 ва 366 нм.даги тулкин узунликларида.

Госсипол узини кучли дикарбон кислотаси сифатида намоён қилади ва ишқорий металлларнинг гидроксидлари билан госсипоятлар деб аталувчи фенолятлар ўосил ўилади. Ишқорий металлларнинг госсиполятлари сувда эрувчан. Улар Фелинг эритмасини, қумуш оксидининг аммиакли эритмасини қайтаради, актив антиоксидант ҳисобланади.

Киздирилганда госсипол амин гуруҳига эга бўлган бирикмалар, масалан анилин, пиридин билан реакцияга киришади ва бу реакциялардан госсипол миқдорини тажрибада аниқлашда фойдаланилади.

Госсипол антранил кислотаси билан мойда эримайдиган бирикма ўосил ўилади:

Бу реакциядан пахта мойидан госсиполни ажратиб олишда фойдаланишади.

Госсипол оксиллар билан ҳам таъсирлашиб, мойда эримайдиган бирикмалар ўосил ўилиши мумкин.

Госсипол кучсиз токсик мода, унинг металл дозаси 2250-3340 мг/кг.

Госсипол аналоглари жумласига госсипурпурин, госсикаэруин ва госсифульвин қабилар қиради.

Ёшларнинг хиди ва таъмига сабаб бўладиган йулдош моддалар қуйидагилардир: тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар (жумладан терпенлар), тўйинган ва тўйинмаган альдегидлар, кетонлар, спиртлар,

учувчан ёш кислоталари, мураккаб эфирлар, таркибида азот ва олтингутурти бор баъзи бошқа моддалар.

Одам организми физиологиясида катта рол уйнайдиган липовитаминлар (Д, А, Е, К, Г) ҳам ёшларнинг йулдош моддалари жумласига киради. Бу витаминлар ҳақида озик-овқат маъсулотлари хом-ашёси ва материаллари курсидан етарлича маълумот берилган.

Стероидлар ҳақида қисқача тухталиб утамиз. Улар табиатда кенг тарқалган ва организмда турли функцияларни бажаришади. Барча стероидлар циклопентапергидрофенантринг ҳосилаларидир. Уларнинг умумий тузилишини куйидагиса тасвирлаш мумкин:

Стероидлардан юшори молекуляр циклик спиртлар- стеринлар ва уларнинг мураккаб эфирларини алоҳида курсатиб утамиз. Одатда стеринлар молекуласининг 3 – атомида - ОН группа, 17-атомида эса тармоқланган углерод – углеродли занжир жойлашган бўлади(штрихли айланалар билан белгиланган). Стеринлар сувда эримайди, ёшларда жуда яхши эрийди.

Жуда кенг тарқалган ва катта физиологик аҳамиятга эга бўлган стеринлардан бири бу холестериндир:

Бу модда ҳақида ҳам озик-овқат маъсулотлари хом-ашёси ва материаллари курсидан етарлича маълумот берилган.

Ишлаб чиқариш аҳамиятига эга бўлган деярли барча ёш ва мойлар таркибида озми-купми бу йулдош моддалар учрайди. Ишлаб чиқариш аҳамиятига эга бўлган ёш ва мойлар характеристикасига алоҳида тухталиб утмаймиз, чунки бу ҳақда озик-овқат маъсулотлари хом-ашёси ва материаллари курсидан етарлича маълумот берилган. Уларнинг кимёвий таркиби эса малумотномаларда ва тегишли адабиётларда келтирилган.

Қалит сузлар ва таянч иборалар:

Ёшлар асосан триацилглицеринлардан ташкил топган; Липидлар; Глицеридлар; Ацилглицеринлар; алдегидлар; Кетонлар; Углеводородлар; Ёшларнинг физиологик аҳамияти:

Назорат Саволлари:

1. Ёшлар уларнинг классификацияси;
2. Ёшлар уларнинг умумий тавсифи ва таркиби;
3. Ўсимлик мойлари хусусиятлари ва ғшурушларга бўлиниши ;

4. Ёшлар ва мойлар таркибидаги шамро моддалар ;
5. Ёшларнинг рангига сабаб бўладиган йўлдош моддалар;
6. Госсипол ва унинг шосилалар

Маъруза№9

Ёшларнинг таркиби ва сифатини анализ килиш.

Режа:

1. Ёш ва ёш кислоталари таркиби ва сифатининг физикавий кўрсаткичлари.
2. Ёш ва ёш кислоталари таркиби ва сифатининг кимёвий кўрсаткичлари .
3. Баъзи ёш кислоталарининг таркиби ва сифат кўрсаткичлари .

Ёшлар ва ёш кислоталари ўз таркиб ва сифат кўрсаткичларига эга бўлиб, бу кўрсаткичлар ёшларнинг шандай ацилглицеринлардан, ёш кислоталаридан ташкил топганлиги, уларнинг структураси, шунингдек ёшлар таркибига кирган асосий йўлдош моддалар билан бошлиқдир. Бу кўрсаткичларнинг баъзиларига «сонлар» деб ном берилган бўлиб, улар ёш кислоталари таркиби ва миқдори билан боғлиқдир (масалан, совунланиш сони, эфир сони, иод сони, гидроксил сони, кислота сони, ва х.к.). бошқа баъзи кўрсаткичларнинг эса махсус номи йўш (зичлик, котиш ва суюқланиш температураси, оптик хоссалари ва х.к.). ацилглицеринларга шамро бўлувчи бир шатор йўлдош моддалар миқдори ёш массасига нисбатан фоизларда берилади, баъзан эса тегишли модда молекуласи таркибидаги специфик атомлар функционал гуруҳларига нисбатан фоизлар миқдори шайта шисобланади.

Ушбу кўрсаткичларнинг кўпчилиги стандартларга киритилган бўлиб, экспериментал тарзда аниқланган кўрсаткичларни стандарт кўрсаткичлар билан солиштириш ёшлар сифатини тақослаш ва идентификациялаш имконини беради.

Ёшлар ва ёш кислоталари таркиби ва сифатининг кимёвий кўрсаткичлари.

Рафинация, совунланиш, ёшлар гидролизи, сунъий ёш кислоталари (сжк) ишлаб чиқариш жараёнларини амалга оширишда кислота сони (к.с.), нейтрализация сони (н.с.), совунланиш сони (с.с.), эфир сони (э.с.) каби кўрсаткичларни аниқлашга тўғри келиб қолади. Бу сонларни аниқлашда кўпинча кимёвий усуллардан фойдаланилади. Бу усуллар калий гидроксидининг ацилглицеринлар, ёш кислоталари ёки уларнинг мураккаб эфирлари билан ўзаро таъсирлашувида асосланган.

Кислота сони - ёндаги эркин кислоталар характерлайди. Бу кўрсаткичдан масалан рафинациялашда ўллаш лозим бўлган ишор миқдорини исоблашда фойдаланилади.

Нейтрализация сони – ёлардан ёки сунъий ё кислоталаридан ажратиб олинган ё кислоталарини характерловчи кўрсаткич.

Совунланиш сони – ёларни идентификациялашда ўлланиладиган ва совунлашда зарур бўлган ишор миқдорини исоблаш учун керакли кўрсаткич.

Эфир сони – совунланиш сони ва кислота сони айирмаси асосида исобланади:

$$\text{Э.с.} = \text{С.с.} - \text{К.с.}$$

масалан, гидрогенизация каби технологик жараёнларни амалга ошириш учун ёлар ва ё кислоталарининг тўйинмаганлик (тўйинганлик) даражасини билиш талаб этилади. Бу эса йод сони курсаткичи оркали характерланади. Бу максатда родан сони курсаткичидан жуда кам холларда фойдаланилади.

Йид сонини аниклашда кўпинча кимёвий усуллар ўлланилади. Бу усуллар ўшбоғлар хисобига бириктириладиган галоген миқдорини аниклашга асосланган бўлиб, бунда махсус галогенреагентлардан фойдаланилади ва шундай шароитлар яратиладики, углеводород занжиридаги метилен ва метил гуруларарида ўрин олиш реакцияларининг олди олинади. Асосан бу Гюбл, Ганус ва Кауфман усуллариدير. Ацилларида кетма-кет кушбоғлари бўлган (сопряженные двойные связи) ёлар учунгина Вобурн ёки Маргошес усуллари ўлланилади.

Баъзан йод сонини тез ва тахминий (етарли даражада аниклик билан) аниклаш учун рефрактометрик усулдан фойдаланиш мумкин, чунки нур синиш кўрсаткичи ва йод сони орасида ўйидаги эмпирик болилик борлиги аниланган:

Бу усулнинг аниклик даражаси бирмунча паст бўлиб, кислота сони 2,25 дан юори булмаган, таркибида гидрокислоталар, циклик кислоталари ва кетма-кет кушбоғли кислоталари булмаган очик рангдаги табиий мойлар учун куллашга ярайди.

Ёларни текширишда гидроксил ва карбоксил сонлари жуда кам холларда аниланади, чунки одатда табиий эфирлар ацилглицеринларининг углеводород занжирида бу функционал гурулар учрамайди (кастор мойи, ойтисик мойи бундан мустасно). Аммо оксидланган ёлар ва сунъий ё кислоталари таркибида гидроксид ва карбонил бирикмалар учрайди. Сунъий

ювиш моддалари ишлаб чиқаришда ўлланадиган юри молекуляр спиртларни характерлашда гидроксил сони кўрсаткичидан фойдаланилади.

Гидроксил сонини аниқлашнинг турли кимёвий усуллари асосига пиридин иштирокида гидроксил гуруҳларининг этерификация реакцияси ўйилган.

Юри молекуляр спиртларни инфракизил спектроскопия ёрдамида CCl эритмасидаги оптик зичликни $V=3630-3640$ см узунликдаги тўлқинда ўлчаш йўли билан аниқлаш мумкин.

Карбонил бирикмаларни ҳам спектрофотометрик усулда $V=1730$ см узунликдаги тўлқинда CCl эритмасидаги оптик зичликни ўлчаш йўли билан аниқлаш мумкин.

Ёлар ва ё кислоталари таркиби ва сифатининг физикавий кўрсаткичлари.

Физикавий кўрсаткичлардан асосан (кўпинча) зичлик, рефракция, суюланиш ва ўтиш температуралари, овуш оқлик аниқланади.

Зичлик солиштирма оқирлик орқали аниқланади. Солиштирма оқирлик сувнинг 4°C даги оқирлигига нисбатан олинади. Бу олдаги зичлик солиштирма оқирликка тенг бўлади.

Ёлар ва ё кислоталари асосан молори суюланиш температурасини аниқлашда уюрнинг полеморфизми маълум шийинчиликлар тудиради. Шу сабабли суюланиш температурасини аниқлаш кўпчилик оларда усул ва аниқлаш шароитларига боғлиқ бўлади.

Одатда суюланиш температурасини 2 усулда аниқлайдилар: очиқ ва ёпиқ. Капиллярларда 1 усул кенг тарқалган.

Оаттик ёлар ва ё кислоталарининг котиш температурасини аниқлаш учун Жуков мосламасидан фойдаланилади.

Ёдан ажратиб олинган ё кислоталари аралашмаларининг ўтиш температурасига ёнинг титри ўйилади ва ёларни характерлаш учун кенг ўлланади.

Ёлар ва ё кислоталарнинг идентификациялашда ўлланадиган мухим физикавий кўрсаткичларидан бири бу синиш кўрсаткичи орқали рефракцияни аниқлашдир.

Овуш оқлик вискозиметрлар деб аталадиган мосламалар орқали аниқланади. Динамик овуш оқлик тепплер вискозиметр ёрдамида ё билан тўлдирилган шиша трипка ичидаги шарнинг тушиш вақтига қараб аниқланади.

Нисбий овуш оқлик энглер вискозиметрида аниқланади ва энглер градусларида белгиланади.

Баъзи ёларнинг таркибий ва сифат кўрсаткичлари (т.с.к.)

Одатда номаълум ё масулотини идентификациялаш учун уларнинг органолептик кўрсаткичлари, зичлиги, рефракцияси, совуланиш сони ва йод

сонлари аниқланиб сўнгра т.с.к. жадваллари (иловада берилган) ёки маълумотномалардан т.с.к.си текширилатган ёлга ўхшаш бўлган ёлар топилади.

Ёлар таркиби ва уларнинг компонентларини аниқлаш.

Ёларнинг компонентлари деганда ацилглицеринлар гидролизидан осил бўладиган ё кислоталари ва глицерин эркин ё кислоталари шунингдек совула ёки илдирилганда ишлорий металлларнинг гидроксидлари билан таъсирлашмайдиган бирикмалар (совунланмайдиган моддалар) тушунилади.

Ёларнинг миқдорий таркибини жумладан ё кислоталари, глицерин чиқилишини фоизлардаги миқдорини билиш латор технологик жараёнлари масалан совунланиш ё кислоталари ва глицерин олиш жараёнини амалга оширишда мухим аламият касб этади. Бундан ташкари Ушбу анализлар тадиқлотлар учун лам ката аламиятга эга.

Ёларнинг таркибини ва улардаги асосий компонентларни характерлаш учун совунланмайдиган моддалар ё кислоталарининг умумий миқдори, эркин ё кислоталари миқдори, ацилглицеринлар, глицерин миқдорларини аниқлаш усуллари ўлланилади. Одатда анализ совунланмайдиган моддалар ва ё кислоталарининг умумий миқдорини аниқлашдан бошланади.

Ёлар NaOH ёки KOH гидроксидининг спиртли эритмалари ёрдамида совунлантирилади ва совунланмайдиган моддалар 50 С ли спиртли эритмадан петрол эфири ёрдамида экстракцияланиб ажратилади.

Совунли эритмадан спирт хайдалгандан кейин менирол кислоталар ёрдамида ё кислоталари ажратиб олинадил сунгра петрол ёки диэтил эфири ёрдамида экстракцияланади. Бунда ёлдаги ё кислоталари умумий миқдори яъни ҳам эркак ҳам боғланган ё кислоталари аниқланади.

Эркин ё кислоталарини аниқлашда ё совунлантирилмайди балки гидроксиднинг спиртли эритмаси ёрдамида нейтрализатирланади.

Ё кислоталари миқдорини кислота сонига лараб ва текширилатган ёнинг тахминий ё кислоталари таркибини билиб туриб луйидаги формула ёрдамида хисоблаш мумкин:

Калит сузлар ва таянч иборалар:

Ёлар асосан триаилглицеринлардан ташкил топган; Липидлар; Глицеридлар; Ацилглицеринлар; алдегидлар; Кетонлар; Углеводородлар; Ёларнинг физиологик ахамияти:

Назорат саволлари :

1. Ё кислоталари таркиби ва сифатини кимёвий кўрсаткичи .
2. Ё кислоталарининг таркиби ва сифатининг физик кўрсаткичи .
3. Ёларни текширишда гидроксил ва карбонил сонлари .
4. Ёларни гидрогенизациялаш .

5. Ёшларнинг ёд сонини аниқлаш нима.
6. Ёшларнинг кислота сони аниқлаш нима.
7. Ёшларнинг нейтрализация сони аниқлаш нима.
8. Ёшларнинг совунланиш сони аниқлаш нима .
9. Ёшларнинг эфир сонини аниқлаш нима.