

Mundarija

Suz boshi.....	3
Kirish.....	5

I KISM

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH ASOSLARI VA REAKTsION KOBILIYATI

I BOB

Organik birikmalarning tasnifi va nomlanishi

1.1.Organik birikmalarning tasnifi.....	10
1.2.IYuPAK nomlanishdagi asosiy koidalari.....	12
1.3. Sistematik nomlashning asosiy printsiplari.....	15
1.3.1.Atsiklik uglevodorodlar.....	16
1.3.2.Tsiklik uglevodorodlar.....	18
1.3.3.Galogen xosilalari.....	21
1.3.4. Spirtlar, fenollar va ularning tuzlari.....	22
1.3.5. Oddiy efirlar.....	23
1.3.6.Oltinugurt saklovchi birikmalar.....	24
1.3.7.Aminlar, nitro- va nitrozo-birikmalar.....	26
1.3.8.Azobirikmalar.....	28
1.3.9.Aldegidlar, ketonlar, atsetallar.....	28
1.3.1.Karbon kislotalar.....	32
1.3.1.Karbon kislotalarning xosilalari.....	32

II BOB

Delokallangan kimyoviy bog va organik birikmalardagi atomlarning uzaro ta'siri

2.1.Delokallangan kimyoviy bog.....	36
2.1.1.Ochik zanjirli ta'sirlangan sistemalar.....	36
2.1.2.Yopik zanjirli ta'sirlangan sistemalar.....	39
2.2.Molekuladagi atomlarning uzaro ta'siri va uni uzatish usullari.....	42
2.2.1.Induktiv effekt.....	42
2.2.2.Mezomer effekt.....	44

III BOB

Organik reaksiyalarning tasnifi

3.1.Organik reaksiyalarning turlari va reagentlar.....	45
3.1.1.Substrat va reagentdagi boglarni uzgarish xarakteri.....	45
3.1.2.Reaksiyalarni yunalishi buyicha.....	47

IV BOB

Organik molekullarning fazoviy izomeriyasi

4.1.Molekulaning fazoviy tuzilishini kursatish usullari.....	49
4.2.Konfiguratsion fazoviy izomerlar.....	51
4.2.1.Xirallik.....	51
4.2.2.Nisbiy va absolyut konfiguratsiya.....	53
4.2.3.Ratsemlarni enantiomerlarga ajratish.....	55
4.2.4.(-Diastereomerlar)	56
4.3.Konformatsiyalar.....	58
4.3.1.Atsiklik birikmalarning konformatsiyalari.....	58
4.3.2.Xalkali birikmalarning konformatsiyasi.....	61
4.4.Birikmalarning fazoviy tuzilishi bilan ularning biologik faolligi orasidagi boglilik.....	63

V BOB

Organik birikmalarning kislota va asosli xossalari

5.1.Brensted kislotalari	65
5.2.Brensted asoslari.....	68
5.3.Lyuis kislotalari va asoslari.....	70
5.4.Kattik va yumshok kislota xamda asoslar.....	71

II KISM UGLEVODORODLAR

VI BOB

Alkanlar. Sikloalkanlar.....	73
6.1.Umumiy tavsif.....	74
6.2.Alkanlarni olinish usullari.....	75
6.3.Fizikaviy xossalari.....	78
6.4.Kimeviy xossalari.....	
6.4.1.Galogenlanish reaksiyasi.....	
6.4.2.Nitrollash reaksiyasi.....	80
6.4.3.Sulfolash reaksiyasi.....	80
6.4.4.Alkenlarning krekingi.....	82
6.5.Biologik axamiyatga ega bulgan uglevodorodlar va ularning xosilalari.....	83

VII BOB

Alkenlar.....	84
7.1.Umumiy tavsif.....	84
7.2.Olinish usullari.....	85
7.3.Fizikaviy xossalari.....	86
7.4.Kimyoviy xossalari.....	87
7.4.1.Birikish reaksiyalari.....	87
7.4.2.Polimerlanish reaksiyalari.....	92
7.4.3.Oksidlanish reaksiyalari.....	94
7.5.Ayrim vakillari.....	94

VIII BOB

Aromatik uglevodorodlar(arenlar).....	95
8.1.Umumiy tavsif.....	95
8.2.Olinish usullari.....	96
8.3.Fizikaviy xossalari.....	97
8.4.Kimyoviy xossalari.....	97
8.4.1.Elektrofil urin olish reaksiyalari SE.....	98
8.4.2.Galogenlanish reaksiyasi.....	99
8.4.3.Nitrollash reaksiyasi.....	100
8.4.4.Sulfolash reaksiyasi.....	100
8.4.5.Akillash va atsillash reaksiyalari.....	100
8.5.Benzol xalkasidagi yunaltirish koidalari.....	102
8.6.Aromatik kup xalkali kondensirlangan uglevodorodlar.....	105
8.7.Ayrim vakillari.....	109

III KISM

ORGANIK BIRIKMALARNING MUXIM SINFLARI. GOMOFUNKTsIONAL BIRIKMALAR

IX BOB

Uglevodorodlarning galogenli xosilalari.....	
9.1.Umumiy tavsif.....	111
9.2.Tuzilishi, izomeriyasi va nomlar majmui.....	111
9.3.Olinish usullari.....	113
9.4.Fizikaviy xossalari.....	114
9.5.Kimyoviy xossalari.....	114
9.5.1.Nukleofil urin olish reaksiyalari.....	115
9.5.2.Ajralish reaksiyalari.....	118
9.6.Ayrim vakillari.....	

X BOB

Bir atomli spirtlar.....	
10.1.Umumiy tavsif.....	123
10.2.Nomlar majmui va izomeriyasi.....	124
10.3.Olinish usullari.....	125
10.4.Fizikaviy xossalari.....	127

10.5.Kimyoviy xossalari.....	127
10.5.1.Gidrosildagi vodorod atomi buyicha boradigan reaksiyalar.....	
10.5.2.Degidratlanish reaksiyasi.....	130
10.6.Biologik axamiyatli spirtlar va ularning xosilalari.....	
10.7.Kup atomli spirtlar	132
10.8.Fizikaviy xossalari.....	132
10.9.Kimyoviy xossalari.....	132
10.9.1.Ichki kompleks birikmalarni xosil bulish reaksiyasi.....	
10.9.2.Degidratlanish reaksiyasi.....	
10.9.3.Efirlarni xosil bulish reaksiyasi.....	
10.10.Fenollar.....	135
10.11.Olinish usullari.....	135
10.12.Fizikaviy xossalari.....	
10.13.Kimeviy xossalari.....	
10.14.Biologik axamiyatli fenollar va ularning xosilalari.....	
Tiollar va ularning xosilalari.....	139
10.15.Tuzilishi,izomeriya va nomlar majmuasi,.....	139
10.16.Olinish usullari.....	140
10.17.Fizikaviy xossalari.....	141
10.18.Kimyoviy xossalari.....	141
10.18.1.Merkaptidlarni xosil bulish reaksiyasi.....	142
10.18.2.Tioefirlarni xosil bulish reaksiyasi.....	143
10.18.3.Tioefirlarni oksidlanishi.....	144
Aminlar.....	
10.19.Tuzilishi,izomeriya va nomlanishi.....	
10.20.Olinish usullari.....	
10.21.Fizikaviy xossalari.....	145
10.22.Kimyoviy xossalari.....	146
10.22.1.Asosli xossalari.....	
10.22.2.Tuz xosil kilish reaksiyasi.....	
10.22.3.Atsillanish va alkillanish reaksiyasi.....	
10.22.4.Nitrit kislotla bilan reaksiyasi.....	
10.22.5.Izonitril xosil bulish reaksiyasi.....	
10.22.6.Almashinish reaksiyasi.....	
10.23.Poliaminlar.....	149
 XI BOB	
Karbonil birikmalar	
Aldegid va ketonlar.....	151
11.1.Nomlar majmui.....	153
11.2.Olinish usullari.....	154
11.3.Fizikaviy xossalari.....	155
11.4.Kimyoviy xossalari.....	155
11.4.1.Nukleofil birikish reaksiyalari.....	157
11.4.2.Radikaldagi (- vodorod atomlarining xarakatchanligiga asoslangan reaksiyalar.....	163
11.4.3.Oksidlanish reaksiyalari.....	166
11.4.4.Aromatik aldegidlardagi elektrofil urin olish reaksiyasi.....	167
11.5.Bir asosli karbon kislotalar va ularning xosilalari.....	168
11.6.Tuzilishi,izomeriya va nomlar majmui	169
11.7.Olinish usullari.....	170
11.8.Fizikaviy xossalari.....	171
11.9.Kimyoviy xossalari.....	171
11.9.1.Kislotali xossalari.....	172
11.9.2.Nukleofil urin olish reaksiyalari.....	
11.10.Biologik axamiyatli karbon kislotalar va ularning xosilalari.....	182
11.11.Tuyinmagan bir asosli karbon kislotalar.....	183
11.12.Ikki asosli karbon kislotalar.....	187
11.13.Tuyinmagan ikki asosli ochik zanjirli kislotalar.....	192
11.14.Ikki asosli aromatik kislotalar.....	193
11.15.Karbonat kislotalar va ularning xosilalari.....	195

IV KISM
ASOSIY METABOLITLAR VA DORIVOR VOSITALARNING MUXIM GURUHLARI

XII BOB

Xayotiy jarayonlarda ishtirok etadigan geterofunksional birikmalar

12.1.Aminospirtlar.....	200
12.2.Gidroksi- va aminokislotalar.....	203
12.3.Olinish usullari.....	204
12.4 Fizikaviy xossalari.....	205
12.5.Kimyoviy xossalari.....	205
12.5.1.Uziga xoc xossalari.....	206
12.6.Biologik azamiyatga ega bulgan vakillari.....	208
12.7.Ikki va uch asosli oksikislotalar.....	210
12.4.Oksokislotalar.....	214
12.9.Nomlar majmui.....	214
12.10.Olinish usullari.....	215
12.11.Kimyoviy xossalari.....	216
12.11.1.(-oksokislotalar.....	217
12.11.2.(-oksokislotalar.....	219

XIII BOB

Benzol katoridagi geterofunksional birikmalar

13.1.Salitsil kislota va ularning xosilalari.....	222
13.2.n-Aminobenzoy kislota va uning xosilalari.....	225
13.3.Sulfanil kislota va uning xosilalari.....	227
13.4.n-Aminofenol va uning xosilalari.....	230

XIV BOB

Biologik muxim geterokalkali birikmalar.

14.1.Geterokalkali birikmalarning tasnifi va umumiy ta'rifi.....	231
14.2.Besh a'zoli geterokalkali birikmalar.....	235
14.2.1.Bitta geteroatomli besh a'zoli geterokalkali birikmalar.....	235
14.2.2.Ikki va undan ortik geteroatomli besh a'zoli geterokalkalar.....	244
14.3.Olti a'zoli geterokalkali birikmalar.....	250
14.3.1.Olti a'zoli azot atomi saklagan geterokalkalar.....	250
14.3.2.Ikki va undan ortik geteroatomli olti a'zoli geterokalkali birikmalar.....	258
14.4.Geterokalkalardan tashkil topgan kondensirlangan sistemalar.....	261
14.5.Alkaloidlar.....	264

V KISM

XAYOTIY MUXIM BULGAN BIOPOLIMERLAR.

XV BOB.

Peptidlar va oksillar

15.1.(-aminokislotalar.....	271
15.2.Nomlar majmui, tasnifi va izomeriyasi	272
15.3.Olinish usullari.....	274
15.4.Fizikaviy xossalari.....	276
15.5.Kimyoviy xossalari.....	277
15.6.Peptid va oksillarning birlamchi tuzilishi.....	282
15.7.Oksillarning ikkilamchi, uchlamchi va turtlamchi tuzilishi.....	287
15.8.Proteinlar.....	290
15.9.Proteidlar.....	291

XVI BOB.

Uglevodlar

16.1.Monosaxaridlar. Monozalar.Oddiy uglevodorodlar.....	294
16.2.Monosaxaridlarning fazoviy izomeriyasi.....	295
16.3.Tabiatda uchrashi va olinish usullari.	303
16.4.Kimyoviy xossalari.	303
16.4.1.Glikozidlarni xosil bulish reaksiyasi.....	
16.4.2.Efirlarni xosil bulish reaksiyasi.....	
16.4.3.Oksidlanish reaksiyalari.....	
16.4.4.Kaytarilish reaksiyalari.....	
16.4.5.Epimerlanish reaksiyalari.....	
16.4.6.Degidratlanish reaksiyasi.....	
16.5.Ayrim vakillari.....	310
16.6.Oligosaxaridlar.....	316
16.7.Polisaxaridlar.....	321
16.7.1.Gomopolisaxaridlar.....	322
16.7.2.Geteropolisaxaridlar.....	326
16.8.Aralash biopolimerlar xakida tushuncha. Glikoproteinlar.Proteoglikanlar.....	328

XVII BOB.

Nuklein kislotalar

17.1.Nuklein asoslari.....	329
17.1.1.Pirimidin asoslari.....	329
17.1.2.Purin asoslari.....	331
17.2.Nukleozidlar.....	332
17.3.Nukleotidlar.....	335
17.4.Nuklein kislotalarning tuzilishi.....	337
17.5.DNK ning ikkilamchi tuzilishlari.....	338
17.6.Kofermentlar.....	341

XVIII BOB.

Sovunlanadigan lipidlar

18.1.Oddiy lipidlar.....	344
18.2.Fizikaviy xossalari.....	346
18.3.Kimyoviy xossalari.....	346
18.4.Mumlar.....	350
18.5.Murakkab lipidlar.....	350
18.5.1.Fosfolipidlar.....	350
18.5.2.Letsitinlar.....	352
18.5.3.Sfingolipidlar.....	353
18.5.4.Glikolipidlar.....	354

XIX BOB.

Sovunlanmaydigan lipidlar

19.1.Terpenlar.....	355
19.2.Ochik zanjirli terpenlar.....	356
19.3.Bir xalkali terpenlar.....	357
19.4.Bitiklik terpenlar.....	359
19.5.Steroidlar.....	363
19.6.Sterinlar	364
19.7.Ut kislotalari.....	367
19.8.Kortikosteroidlar.....	368
19.9.Gormonlar.....	369
19.9.1.Erkaklarning jinsiy gormonlari.....	369
19.9.2.Ayollarning jinsiy gormonlari.....	370
19.9.3.Polipeptid gormoni.....	372
19.9.4.Odamni buyini ustiruvchi gormon.....	373
19.10.Yurak glikozidlari.....	

Suz boshi

Tibbiyot fanining yanada rivojlanishi, shifokorlarning kasbkorlik mutaxassisligiga bulgan xozirgi zamon talablarining oshishi tibbiyot ta'limi sistemasida organik kimyodan bioorganik kimyoga utishga sababchi buldi, binobarin bioorganik kimyo yukori malakali shifokorlarni tayerlash extiyojiga javob beradi.

Tibbiet institutlarida bioorganik kimedan avval organik kimening umumiy kursi ukitilmaydi, shu sababli ushbu darslikda bioorganik kime materiallaridan oldin organik birikmalar tuzilishining nazariy asoslari va reaksion kobilyatlari izchillik bilan baen etilgan. Tibbiet institutlarida bioorganik kime kursining ukitilishidan kuzda tutilgan maksad tabbiy organik birikmalar asosiy sinflarining kimeviy xossalaridagi konuniyatlarni ularning tuzilishi bilan boglik xolda urganish va bu bilimlarni tirik organizmda boradigan jaraenlarning moxiyatini urganishda kullashdan iborat. Bioorganik kime bulajak shifokorlarni xaetiy jaraenlarning molekulyar asosi bilan tanishtirishi, ularga kimeviy tafakkur kilish kobilyatini va dorivor vositalar vazifasini bajaruvchi kup sonli organik birikmalarning tasnifi, tuzilishi, xossalarini, ularni tibbiytdagi axamiyatini urgatishi lozim.

Tibbiet institutlari uchun bioorganik kime buyicha tasdiklangan yangi dasturda talabalarga nazariy tushunchalarni anchagina chukurrok tushuntirish, organik birikmalarning xossalari ularning elektron va fazoviy tuzilishiga boglikligi xakidagi goyani kurs davomida eritib borish kuzda tutilgan. Ammo tibbiet institutlari uchun lotin tilida nashr etilgan darslikning yukligi bu fanning ukitilishini va talabalarining uzlashtirishini ancha kiyinlashtirishi mumkin.

Mazkur darslik mana shu kamchilikni ma'lum darajada bartaraf kilish maksadida tibbiet oliygoxlarida ukitiladigan bioorganik kime kursi dasturga muvofik ezilgan. Darslikda muxim reaksiyalar mexanizmiga katta e'tibor kilingan, atomlar eki atomlar guruxi uzaro ta'sirining elektron mexanizmlari xakida tushunchalar keltirilgan, organik kimening konuniyatlari, asosan biologik axamiyatga ega bulgan moddalar va tabbiy dorilar misolida baen kilingan.

Mazkur darslik xozirgi zamon talablariga muvofik ezilgan bulib unda tibbiet soxalarida kullaniladigan zamonaviy dorivor moddalar tugrisida tuxtalib utilgan, ularni organizmga ta'siri xakida axborotlar berilgan.

Bu darslik lotin tilida birinchi marta chop etilaetganligi sababli kamchiliklardan xoli emas. Darslikda uchragan kamchiliklarni kursatib, uzlarining fikr-muloxazalarini aytgan mutaxassislarga mualliflar chukur minnatdorchilik bildiradilar.

Mualliflar

Kirish

Bioorganik kimyo – xayotiy jarayonlarning asosida yotadigan moddalarni ularning biologik funksiyalari bilan bevosita boglik xolda urganadigan fandır. Bioorganik kime mustakil fan sifatida XX asrning ikkinchi yarmida shakllandi. Bu fan urganadigan asosiy ob'ektlar – biologik polimerlar (biopolimerlar) va bioregulyatorlardir.

Biopolimerlar – xamma tirik organizmlar tuzilishining asosi bulgan va xayotiy jarayonlarda ma'lum vazifani utaydigan yukori molekulyar birikmalardir. Biopolimerlarga peptidlar va oksillar, polisaxaridlar, nuklein kislotalar kiradi. Kupincha lipidlprni xam biopolimerlarga kiritiladi. Buning sababi shuki, lipidlarning uzi yukori molekulyar birikmalar bulmasa xam, ular organizmda odatda boshka biopolimerlar bilan boglangan buladi.

Bioregulyatorlar – modda almashinuvini kimyoviy boshkaradigan birikmalardir. Ularga darmondorilar, gormonlar, kupchilik sun'iy biologik faol birikmalar, jumladan dorivor moddalar kiradi.

Bioorganik kimyo biologik kimyo, molekulyar biologiya, molekulyar farmakologiya, biofizika va boshka tibbiy – biologik fanlar bilan uzviy boglangan. Bu fanlarning xammasi xam organizmdagi xayotiy jarayonlar asosida yotadigan muxim moddalarning u yoki bu xossalarini urganadi. Bioorganik kimyo organik kimyo bilan bevosita boglangan. Bioorganik kimyo organik kimyoning nazariyalari, atamalari va usullariga asoslangan. Shuning uchun biz dastlab organik kimyoning kiskacha tarixi va organik birikmalarning tuzilish nazariyasi bilan tanishib chikamiz.

Juda kadim zamonlardaek odamlar organik moddalarni olish va ishlatish buyicha ba'zi amaliy tajribalarga ega bulganlar. Ular uzum sharbatini bijgitib sirka xosil kilishni, usimliklardan shakar, moy olishni, eglarni ishkorlar bilan kaynatib sovun xosil kilishni bilganlar. Birok, odamlar tabiat maxsulotlaridan ajratib olib foydalangan birikmalarning kupchiligi aralashmalardan iborat bulgan. Sof xoldagi organik moddalarni dastlab 900 – yillarda arab alximiklari xosil kildilar. Ular sirkadan sirka kislotani, musallas ichimligidan etil spirtni sof xolda ajratib olishga muvaffak buldilar. XVIII asrga kelib kator organik moddalar (mochevina, vino, olma, limon, gall kislotalari) sof xolda ajratib olindi.

Kimyoning dastlabki rivojlanish davrida organik va anorganik moddalar tafovut kilinmas edi. 1675 yili kimedan birinchi kitobni ezgan frantsuz olimi Lemer tabiatda uchraydigan moddalarni ma'lum bir sinflarga tuplab, ularni uch turga buldi:

Usimliklardan olinadigan moddalar

Xayvonlardan olinadigan moddalar

Mineral moddalar

Keyinchalik usimlik va xayvonlardan olinadigan moddalarni birlashtirib organik moddalar deb ata rasm buldi (Bertselius, 1806).

Kimening ana shu organik moddalarni urganadigan kismini esa organik kimyo deb ataldi.

Bu davrda kimyoda vitalistik (lotincha vita suzi «xayot», lis esa «kuch» demakdir) nazariya xukm surar edi. Bu nazariyaga binoan organik birikmalar usimlik

va xayvon organizmida kandaydir «xayotiy kuch» ta'sirida vujudga keladi, shunday ekan organik moddalarni sun'iy usullar bilan olish mumkin emas deb targ'ib kilinar edi. Bu idealistik ta'limot organik kimyo fanining rivojlanishiga tuskinlik kildi. Ammo kup utmay bu notug'ri nazariyaga zarba berildi. 1824 yili Bertseliusning shogirdi, nemis shifokori va kimegari Vyoler laboratoriya sharoitida ditsian (CqN)₂ gazidan usimlik organizmida kup uchraydigan oksalat kislotani, 1828 yili esa oddiy anorganik tuz – ammoniy izotsianatdan xayvon organizmida xosil buladigan mochevinani xosil kilishga muvaffak buldi. Vyollarning bu kashfieti uz ustozni Bertseliusning vitalistik nazariyasiga kakshatkich zarba bulib tushdi.

Keyinrok yanada murakkabrok organik birikmalar sintez kilib olindi. Masalan, 1845 yili nemis kimyogari Kolbe sirka kislotani, 1854 yili frantsuz kimegari Bertlo egni, 1861 yili rus olimi A.M. Butlerov oddiy chumoli aldegididan shakarsimon moddani xosil kildi. Bu sintezlar «xayotiy kuch» xakidagi reaksion idealistik ta'limotga xal kiluvchi zarba berdi va shu bilan organik kime fanining rivojlanishiga katta yul ochildi.

Shu vaktga keliborganik moddalarni taxlil kilish uslubi xam rivojlandi (Libix, 1830), bu kuppina organik birikmalarni taxlil kilishga imkon berdi. Bunday birikmalarning xammasida uglerod borligi aniklandi. Shu tarika kulga kiritilgan yutuklar «organik kime – uglerod birikmalarining kimesidir» deb ta'rif berishga asos buldi.

Ammo erishilgan bu yutuklarni, dalillarni umumlashtirib tushuntirib beradigan va keyingi tadvikotlar uchun nazariy asos bulib xizmat kiladigan goya xali yuk edi. Organik birikmalarning kimeviy tuzilish nazariyasi deb ataluvchi bunday nazariyani Kozon dorilfununining professori A.M. Butlerov yaratdi (1861). Tuzilish nazarisning yaratilishi zamonaviy organik kimega asos soldi. Xozirgi zamon organik kimesining rivojlanishi tadvikotlarda fizik-kimeviy usullarning keng kullanilishi bilan xarakterlanadi. Bu tadvikotlarning fakat keskin tezlashishigagina olib kelmay, balki moddalarning xossalari va tuzilishi xakida chukur va sifatli yangi ma'lumotlar olishga imkon berdi.

Xozirgi organik kimedada kator mustakil yunalishlar, masalan element-organik, yukori molekulyar, geteroxalkali, tabiiy birikmalar kimesi shakllandi. Ular ichida tabiiy birikmalar kimesi asosida vujudga keldi va biologik faol moddalar sintezi bilan boyidi.

Tarkibida propargil kismni saklovchi organik moddalar biologik faol moddalar bulib, ular bakteritsid, gerbitsid, rentgenokonstrast, zamburug'larga karshi, shamollashga karshi, kamkonlikka karshi, aritmiklikka karshi, sklerotiklikka karshi xamda gipolepidimik xossalarni namoen kiladi. Bunday birikmalar Toshkent Davlat tibbiet oliygoxining bioorganik kime kafedrasida xosil kilinib, amaliyega tatbik etilmokda.

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH NAZARIYASI

XIX asrning urtalariga kelib amaliy kimening rivojlanishi natijasida kup tajriba ma'lumotlarituplanib koldi. Binobarin ularni birlashtiradigan, umumlashtiradigan va

kimening kelajak rivojlanishiga yul ochib beradigan nazariya kerak edi. Bu nazariyani, yukorida aytib utganimizdek, rus olimi A.M. Butlerov yaratib, birinchi marta 1861 yili tabiatshunoslarning Germaniyada bulib utgan s'ezdida ma'lum kildi.

Mazkur nazariya atom va molekular moddalarning xakikiy mavjud bulgan kismidir, atomlar molekulada uzaro ma'lum tartibda birikkan va ularning birikish tartibini kimeviy usullar erdamida isbotlash mumkin, degan xulosalarga asoslandi. A.M. Butlerovning organik birikmalarning kimeviy tuzilish nazariyasi kuyidagicha ta'riflanadi: «Murakkab zarrachaning tabiati uning tarkibiga kiruvchi zarrachalarning tabiatiga, ularning mikdori va kimeviy tuzilishiga boglik». Ushbu nazariyadan kelib chikadigan xulosalar kuyidagilardan iborat:

Oganik moddalar molekulasidagi xamma atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda boglangan, bunda ularning bir-biri bilan birikishi valentlik asosida buladi.

Molekulada atomlarning birikish tartibini va ular boglarining tabiatini A.M. Butlerov kimeviy tuzilish deb atadi.

Uglerod atomlarining zanjirlari ochik eki xalkali xolda bulishi, bir-biri bilan birikaetganda esa bittadan, ikkitadan va uchtadan moyillik birligi sarflanishi mumkin.

Moddalarning kimeviy xossalari molekulaning tarkibiga va kimeviy tuzilishiga boglik. Kimeviy tuzilishning bu koidasi izomeriya xodisasini tushuntirib beradi.

reaktsiyalarda molekulaning xamma kismi emas, balki ma'lum kismi uzgarganligi tufayli moddaning kimeviy uzgarishini urganish yuli bilan uning kimeviy tuzilishini aniklash mumkin.

moddaning xossasini urganib uning tuzilishini aniklash va ushbu modda tuzilishini xamda, ma'lum darajada uning xossasini xam aks ettiradigan formula bilan ifodalash mumkin.

Molekula tarkibiga kirgan funktsional guruxning xossasi uzgarmas bulmasdan, balki shu gurux birikkan atom eki atomlar guruxining ta'sirida uzgaradi.

A.M. Butlerovning organik birikmalarning kimeviy tuzilish nazariyasi organik kimeni rivojlantirishda katta axamiyatga ega buldi. Chunki mazkur nazariya bilan butun dunening organik kimegarlari xozirga kadar keng foydalanib kelmokdalar.

Bu nazariyaning rivojlanishi va boyishida A.M. Butlerovning shogirdlari va izdoshlari V.V. Markovnikov, A.M. Zaytsev, E.E. Vagner, A.E. Arbutov va boshkalar katta xissa kushdilar.

Organik birikmalarning xossasi ularning elektron va fazoviy tuzilishiga xam boglik ekanligi endi bizga ma'lum. Shunga kura A.M. Butlerovning kimeviy tuzilish nazariyasining xozirgi zamon ta'rifini kuyidagicha ifodalash mumkin: «Murakkab zarrachaning tabiati uning tarkibiga хамда кимевий, электрон ва фазовий тузилишига боглик».

BIOORGANIK KIMENING BIOLOGIYA VA TIBBIET UChUN AXAMIYATI

Bioorganik kime tibbiy-biologik mutaxassislikdagi xamma fanlarning rivojiga kuchli ta'sir kursatadi va soglikni saklashdagi muxim amaliy masalalarning echimi

bilan chambarchas boglangan.

Biopolimerlar va bioregulyatorlarning tuzilishi va xossalarini bilmay turib biologik jaraenlarning mohiyatini tushunish mumkin emas. Bu fikrimizning tasdigi sifatida oksil va nuklein kislotalar kabi biopolimerlar tuzilishining aniklanishi, oksillar biosintezi va nuklein kislotalarning genetik ma'lumotlarning uzatilishi xakidagi tassavurlarning rivojlanishiga kursatgan ta'sirini keltirish mumkin.

Tabiiy birikmalarga uxshash moddalarni sintetik usul bilan olish imkoniyatining tugilishi kimeviy birikmaning ta'sir mexanizmini xujayradan aniklash yullarini ochib berdi. Shuning uchun bioorganik kime fermentlar, dorilar ta'sirining mexanizmi, immunitetning molekulyar mexanizmi, kurish, nafas olish, eslab kolish jaraenining mexanizmlari kabi muxim vazifalarni aniklashda goyat katta rol uynaydi.

Birikma tuzilishi bilan biologik funktsiyasi orasidagi uzaro bogliklikni aniklash bioorganik kimening asosiy muammosi xisoblanadi. Bu muammo umumilmiy axamiyatga ega, ayniksa u biologiya va tibbiet uchun muximdir. Bioorganik kime boshka ilmiy fanlar bilan birgalikda biologiya va tibbietning bundan keyingi rivojiga xam katta xissa kushadi.

Darslikda biologik kime va boshka fanlardan olingan kator atamalar bor. Kuyida biz ularning kiskacha mazmuni ustida tuxtab utamiz.

in vitro – organizmdan tashkarida deb tarjima kilinib organizmdan tashkarida boradigan kimeviy jaraenlarni anglatadi.

in vivo – organizmda deb tarjima kilinib, organizmda boradigan kimeviy jaraenlarni bildiradi.

Metabolizm – tirik xujayrada boradigan organizmni modda xamda energiya bilan ta'minlaydigan kimeviy reaksiyalarning majmuidir. Kupincha bu atama modda almashinuvi va energiya ma'nosida xam kullaniladi. Metabolizm jaraenida usimlik va xayvonlar xujayralari, tukimalari xamda organlarida xosil buladigan moddalar metabolitlar deyiladi. Metabolitlar organizmga xos bulgan tabiiy moddalardir. Shu bilan birga antimetabolitlar deb ataladigan birikmalar xam mavjud. Antimetabolitlarga tuzilishi jixatdan metabolitlarga yakin bulgan va biokimeviy jaraenlarda ular bilan rakobat kiladigan tabiiy eki sun'iy biologik faol moddalara kiradi. Antimetabolitlar tuzilishi jixatdan metabolitlarga uxshashligi tufayli biokimeviy reaksiyalarda metabolitlar urnida ishtirok etishi mumkin. Uz-uzida tushunarliki, bu xolda natijalar metabolitlar ishtirokida boradigan reaksiyalar natijalariga nisbatan boshkacha buladi.

Metabolitik jaraenlar fermentlar ishtirokida boradi.

Fermentlar – bu maxsus oksillar bulib, ular organizm xujayralarida buladi va biokimeviy jaraenlarda katalizatorlik vazifasini utaydi. Kupincha ularni biokatalizatorlar deb xam ataladi.

Insulin-polipeptid gormon bulib, oshkozon osti bezining (-tukimalari tomonidan ishlab chikariladi.

Insulin oksilli tabiatga ega ekanligi 1928y aniklangan bulib, uning birlamchi tuzilishi birinchi marta 1955 yili Sanger laboratoriyasida bo`la rasshifrovana. Uning molekulasi kovalent disulfid kuprigi bilan boglangan sistein koldikli ikkita zanjirdan tuzilgan. Insulinning A zanjiri 21-ta aminokislota koldigi, V zanjiri esa 30-ta aminokislota koldigidan tuzilgan.

Xozirgi vaktida xayvonlarning 25 turida insulinning birlamchi tuzilishi aniklangan. Kuprok odam, chuchka va molnkilarning insulin molekulari bir-biriga yakinligi aniklangan. Odam insulinida treonin, chuchkada – alanin, molda esa alanin va valin borligi aniklangan.

Insulinni biosintez jaraenida birinchi navbatda 84-ta aminokislota koldigidan iborat bulgan poli-peptid – proinsulin molekulasi xosil buladi. Bundan esa proteaza fermenti ta'sirida insulin molekulasi xosil buladi (rasm). Insulin kandning mikdorini kamaytiruvchi vosita. Karbon suvlarning almashinishini nazorat kiladi, tukimalar tomonidan glyukozani uzlashtirishini kuchaytiradi, tukimalarga glyukozani utishini engillashtiradi, glyukozaning uzgarish maxsulotlarini xosil bulishini xamda mushaklardagi glikogenni sintezini tezlashtiradi, oksillarni sintezini stimullashtiradi. Proinsulin esa bunday xossaga ega emas.

Insulinni biosintezi va uning sekretyasi kon plazmadagi glyukozaning mikdori bilan nazorat kilinadi.

Kandli diabet kasalligi bilan ogrigan bemorlarda insulin etishmovchiligi kuzatib boriladi. Bunday bemorlarning soni yildan-yilga kupayib bormokda. Agarda 2000 yilda 150mln diabetchiklar bulgan bulsa, 2025 yilda bularning soni ikki martaga ortishi kutilmokda.

Xozirgi kunda kandli diabet kasalligi davolashda ishlatiladigan insulin yagona dorivor vosita bulib xisoblanadi.

I Qism

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH ASOSLARI VA REAKTSION QOBILİYATI

1 Bob

ORGANIK BIRIKMALARNING TASNIFI VA NOMLANISHI

Organik kimyoda organik obektlari sifatida millionlab birikmalar bo'lgani uchun ularni tasnifi va nomlanishi aktual deb xisoblanadi.

Barcha dunyodagi mutaxassislar molekulani nomlanishida birikmalarni tuzilishini aks ettirish va aksincha nomi bo'yicha tuzilishini ko'rsatish uchun hozirgi zamon nomlanish sistemati va xalqaro bo'lishi kerak shuningdek, hozirgi zamon nomlanish kompyuter analiziga xam qulay bo'lishi kerak.

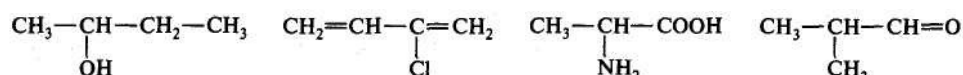
1.1. Organik birikmalarning tasnifi

Organik birikmalarning hozirgi zamon tasnifida ikkita asosiy tomonlari jamlangan:

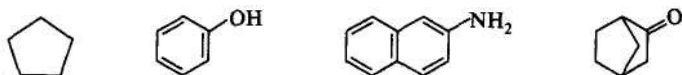
- molekulaning uglerod skeletini tuzilishi bo'yicha;
- molekuladagi funktsional guruxlar bo'yicha.

Uglerod skeletini tuzilishi bo'yicha organik birikmalar qo'yidagi guruxlarga bo'linadi.

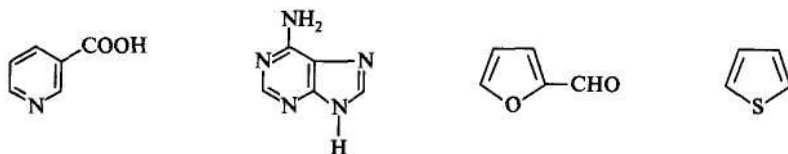
Atsiklik (alifatik) birikmalar, ularda uglerod atomlaridan to'zilgan zanjir tarmoqlangan yoki tarmoqlanmagan bo'lishi mumkin:






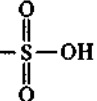
Karbotsik birikmalar. Ularda uglerod atomlardan to'zilgan zanjir xalqa xosil qilgan xolda bo'ladi:



Geteroxalkali birikmalar. Bunday birikmalar xalqali tuzilishga ega bo'lib xalqa tarkibida uglerod atomlardan tashqari, bitta yoki bir nechta geteroatomlarni (kislrod, azot, oltingugurt, fosfor va boshqa) saqlaydilar:



Jadval 1.1. Ayrim funktsional guruxlar va tegishli organic birikmalarning sinflari

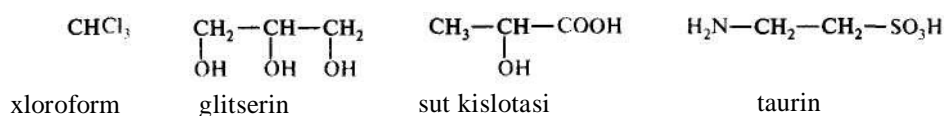
Funksional guruxlar formulasi	Nomi	Sinfning nomi	Sinfning umumiy formulasi
—Ch		Uglevodorodlar	R—H
F, — Cl, —Br, (—Hal) —	Galogenlar	Galogen xosilalar	R—Hal
OH	Gidroksil	Spirtlar	R—OH
—O—	Oksi	Fenollar	Ar—OH
—SH	Merkapto	Tiollar	R—SH
—NH ₂	Amino	Aminlar (birlamchi)	R—NH ₂
	Nitro	Nitrobirikmalar	R—NO ₂
	Karbonil	Aldegidlar Ketonlar	R—CHO R—CO—R
	Karboksil	Karbon kislotalar	R—COOH
	Sulfo'	Sulfon kislotalar**	R—SO ₃ H

* R uglevodorod radikal , Ag — aromatik radikal. *Sulfokislotalar deb xam ataladi.

Ko'pchilik organik birikmalarning molekulasida funktsional guruxlar bo'ladi, ya'ni birikmalarning kimyoviy xossalarini va ma'lum bir sinfga taalluqligini belgilab beruvchi atomlar yoki atom guruxlari funktsional guruxlar tarkibiga geteroatomlar kiradi. Molekuladagi funktsional guruxlar bo'yicha organik birikmalar 1.1 jadvalda ko'rsatilgan sinflarga bo'linadi.

Molekulasida bitta funktsional gurux saqlagan birikmalar monofunktsional: agarda molekulada bir nechta bir xil funktsional guruxlar bo'lsa – polifunktsional deyiladi, masalan xloroform, glitserin. Geterofunktsional birikmalarning molekulasida bir nechta funktsional guruxlar bo'ladi. Ular bir vaqtini o'zida bir nechta sinflarga taalluqli bo'lishi mumkin.

Masalan, sut kislotani karbon kislota xamda spirt deb qarash mumkin, taurin, sulfon kislota yoki amin deb qarash mumkin.



Bitta sinfdan ikkinchi sinfga utish uchun uglerod skeletini o'zgartirmasdan funktsional guruxlar ishtirokida amalga oshiriladi. Shuning uchun organik

birikmalarning reaksiyon qobiliyatini bilish uchun birikmalarning xossalarini o'rganish katta ahamiyatga ega. Bundan tashqari, tasnifiy belgilar organik birikmalarning nomlanishining asosida jamlangan.

Tarixiy nom bu moddalarning trivial manba'dan olinganligini (kofein, mochevina), yoki moddalarning xossalarini ko'rsatadigan edi (glitserin glyukoza, grek so'zidan *glykys* — shirin). Shu bilan birga sotuv nomlari xam keng tarqalgan bo'lib ularning asosida nomlanish asosi va farmakologik tasnifi yotadi (analgin, sarkolizin) yoki tuzilishini ayrim qismlari (paratsetamol, bromural). Bunday nomlar o'zining aniqligi bilan qulay, ammo birikmaning tuzilishi xaqida ma'lumot bermaydi va shuning uchun yagona sistemaga jamlanishi mumkin emas. Shu bilan bir qatorda vaqt utishi bilan ayrim trivial nomlar hozirgi vaqtda qullanilmayapti.

Sistematik nomlanishni dorivor moddalarga qullash farmatsiyada katta ahamiyatga ega, chunki ko'pgina dorilar turli sotuv nomlari bilan ishlab chiqarilmoqda. Bu nomlarni sistematik nomlanishga utkazilganda dorivor vositalarning ta'sirlanish asosini bir xil modda tashkil etishiga ishonch xosil qilish mumkin. Masalan, paratsetamolni va shuningdek keng tarqalgan panadol, taylenol, efferalgamlarning ta'sir etishining asosida n-gidroksiatsetanilid yoki n-atsetaminofenol yotadi. Paratsetamolning 60 dan ortiq, atsetil salitsil kislotani esa undan xam ko'p sinonim nomlari mavjud.

Organik kimyoni rivojlanishida turli xil nomlanish majmuasi vujudga keldi (Jeneva, 1892; Lej, 1930). Bular takomillangandan so'ng hozirgi zamon sistematik nomlanishning asosini tashkil etdi (IYuPAK (IRAS – nazariy va prikladniy kimyolarning xalqaro kengashi).

1.2. IYuPAK nomlanishdagi asosiy qoidalari

Organik birikmalarni nomlanishi – bu moddalarni tuzilishini va molekuladagi atomlarning fazoviy tuzilishini belgilovchi terminlarning majmuasidir.

Nomlanishning asosiy printsiplariga utishdan avval, birikmalarni nomlashda ishlatiladigan asosiy terminlarning mohiyati to'grisida to'xtalib utamiz.

Sistematik nom - bu maxsus to'zilgan yoki tanlab olingan so'zlardan iborat bo'lgan nom, masalan, pentan, tiazol.

Trivial nom — bu sistematik ma'noda ishlatilmaydigan so'zlardan iborat bo'lgan nom, masalan, mochevina, furan.

Boshlang'ich nom – bu nomning asosiy qismi to'ziladigan nomlanishning ma'lum qismi. Masalan, «etanol» nomining asosini «etan» nomi tashkil etadi.

Boshlang'ich nom sistematik (masalan, «geksan» undan «geksanal»), shuningdek trivial (masalan, «benzol» undan «nitrobenzol») bo'lishi mumkin.

O'rinbosar – boshlang'ich moddalardagi vodород atomlarni o'rnini oluvchi atom yoki atom guruxlar.

Charakteristik gurux — bu nom IYuPAK nomlanishidagi «funktional gurux» tushunchasiga amaliy jixatdan ekvivalent, masalan: aminogurux - NH_2 , galogenlar -, gidroksil gurux – ON , karboksil gurux – SOON , karbonil gurux $>\text{S}=\text{O}$, oksogurux $\text{S}=\text{O}$, nitrogurux — NO_2 , tsianogurux — $\text{C}=\text{N}$.

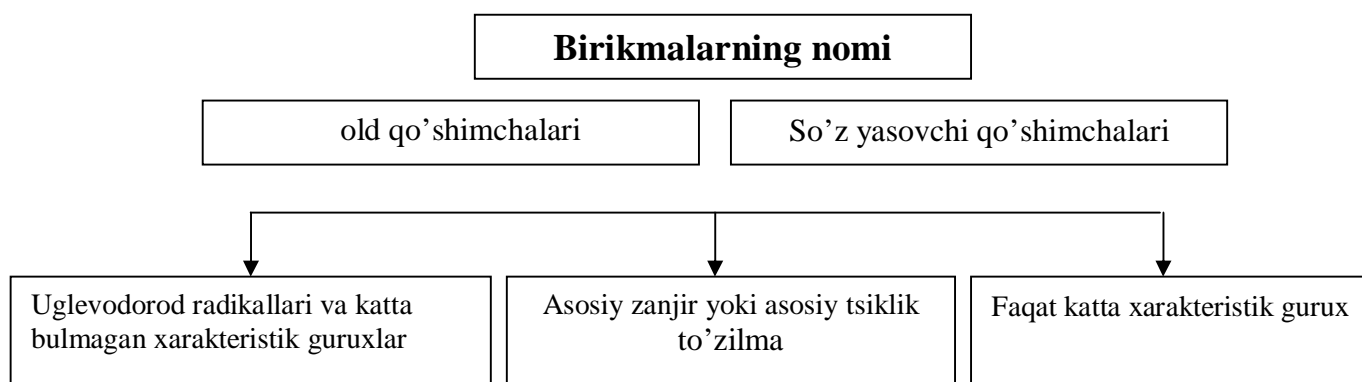
Katta (asosiy) gurux — old qo'shimchalari bilan kursatilgan xarakteristik gurux.

Bir xil o'rinbosarlarni yoki qo'sh bog'larni sonini ko'rsatuvchi qo'shimchalar di-, tri-, tetra- va x.k.

Lokant — boshlangich nomlanishdagi o'rinbosarlarni yoki qo'sh bog'larni ko'rsatuvchi raqam yoki xarif.

IYUPAK qoidalaridagi sakkizta turdagi nomlanishdan eng universal va keng tarqalgani bu o'rinbosarlarni nomlanishdir. Radikal-funksional nomlanish esa kamroq ishlatiladi.

O'rinbosarli nomlanish. Moddaning nomi murakkab so'z bo'lib, u boshlangich to'zilishning nomi, to'yinmaganlik darajasini ifodalaydigan so'z yasovchi qo'shimchalardan, o'rinbosarlarning tabiatini, sonini, o'rni (lokant) ko'rsatadigan old qo'shimcha va so'z yasovchi qo'shimchalardan iborat bo'ladi. Qo'yida organik birikmalarni IYuPAK o'rinbosarli nomlanish bo'yicha nomlashning sxemasi keltirilgan:



Charakteristik guruxlar ikkita turga bo'linadi. Ayrimlari faqat old qo'shimchalari (jadval 1,2), boshqalari esa shartli ravishda qabul qilingan kattaligiga qarab old qo'shimcha yoki so'z yasovchi qo'shimcha bilan nomga kiritiladi (jadval 1,3). Agarda birikmada bir xil xarakteristik guruxdan bir nechta bo'lsa u xolda katta gurux deb 1,3 jadvalda boshqa guruxlardan yuqori joylashgan gurux tanlab olinadi. Boshqa xarakteristik guruxlar esa old qo'shimchalar sifatida belgilanadi. Kerak bo'lgan vaqtda karrali old qo'shimchalar va lokantlar ishlatiladi.

Jadval 1.2. O'rinbosarli nomlanishda old qo'shimchalari bilan beliglanadigan xarakteristik guruxlar

Birikmalar sinfi	Charakteristik gurux	Old qo'shimcha
Galogenxosilalar	—Vg, —Ch, —F, —S1	bromo-, iodo-, ftoro-, xloro-
Oddiy efirlar	—OR	R-oksi-
Sulfidlar	—SR	R-tio-
Nitrobirikmalar	—NO ₂	nitro-
Nitrozobirikmalar	—NO	nitrozo-
Azobirikmalar	—N=N—	azo-

Jadval 1.3. Charakteristik guruxlarni belgilashda ishlatiladigan old qo'shimchalari va so'z yasovchi qo'shimchalar (guruxlarni kattaligini kamayishi bo'yicha)

Birikmalar sinfi	Formula	Charakteristik gurux	
		Nomi	
		Old qo'shimcha	So'z yasovchi
Kationlar:			
N ⁺ , O ⁺ , S ⁺		-onio-	-oniy
S ⁺		-onia-	-iliy
Karbon kislotalar	—SOON	—	- kislota
Sulfon kislotalar	—SOON	karboksi-	-karbon kislota
	—SO ₃ H	sulfo-	-sulfon kislota
Karbon kislotalarning to'zi	—SOOM	—	-oat kation M ⁺
	—COOM	—	-karboksilat kation M ⁺
Kislotalarning anhidridi	—CO—O—	—	-anidrid
Murakkab efirlar	—COOR	—	-oat***
	—COOR	R-oksikarbonil-	-karboksilat***
Kislota anhidridlari (xloranidridlar misolida)	—SOSl	—	-oilxlorid
	—SOSl	xloroformil-	-karbonilxlorid
Amidlar	—CONH ₂	—	-amid
	—CONH ₂	karbamoil-	-karboksamid
Nitrillar	—S≡M	—	-nitril
	—C≡N	tsiano-	-karbonitril
Aldegidlar	—CH=O	okso-	-al
	—CH=O	formil-	-karbaldegid
Ketonlar	>C=O	okso-	-on
Spirtlar, fenollar	—OH	gidroksi-**	-ol
Tiollar	—SH	merkpto-	-tiol
Aminlar	—NH ₂	amino-	-amin
Iminlar	=NH	imino-	-imin

* Guruxlardagi uglerod atomi boshlangich to'zilasiga kiradi.

** Avval bu gurux «oksi» gurux deb atalgan

*** (boshlangich to'zilis) oldida radikalning R nomi keltiriladi.

Radikal-funksional nomlanish. Bunda urinbosarli nomlanishda ishlatiladigan printsiplar ishlatilib, faqat katta xarakteristik guruxlarni nomini ko'rsatishda so'z yasovchi qo'shimchalar ishlatilmaydi. Buni o'rniga bir so'z bilan funksional sinfni nomi ko'rsatiladi. (jadval 1,4), nomning qolgan qismi esa tegishli radikal bilan ko'rsatiladi. Ikki valentli xarakteristik guruxlarda esa, shu guruxlar bilan bog'langan ikkita radikal ko'rsatiladi. Agarda birikmada bir nechta turdagi xarakteristik guruxlar bo'lsa, u xolda funksional sinfnii nomiga 1.4 jadvaldagi boshqa guruxlardan yuqori joylashgan gurux qabul qilinadi. Qolgan barcha guruxlar old qo'shimcha sifatida belgilanadi.

Jadval 1.4. Radikal-funksional nomlanishdagi ayrim funksional sinflarning nomi (kattalikni kamayishiga qarab)

Gurux	Funksional sinfni nomi
Kislota xosilalardagi Ch	X guruxi buyicha:
RCO—X i RSO ₂ —X	ftorid, xlorid, bromid, iodid, tsianid, azid i t. d.
—CN, —NC	Tsianid, izotsianid
>S=O	Keton
—OH	Spirt
—SH	Gidrosulfid
—O—OH	Gidroperoksid
—O—	Efir (oddiy) eki oksid
—S—, >SO, >SO ₂	Sulfid, sulfoksid, sulfon
—F, —Cl, —Br, —Ch	Ftorid, xlorid, bromid, iodid
—N ₃	Azid

1.3. Sistematik nomlashning asosiy printsiplari.

Birikmalarni nomlash quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

1. Tegishli birikmaga kerakli bo'lgan nomlanishning turi aniqlanadi.
2. Katta xarakteristik gurux aniqlanadi. Tanlangan gurux boshlangich to'zilmani aniqlashda va uni raqamlashda belgilovchi rol uynaydi.
3. Boshlangich to'zilma aniqlanadi – ya'ni katta guruxlarni maksimal sonini saqlagan asosiy uglerod zanjiri yoki asosiy tsiklik sistema aniqlanadi. Atsiklik birikmalar uchun asosiy uglerod zanjiri quyida keltirilgan mezonlar buyicha aniqlanadi:
 - a) katta guruxlarning maksimal soni;
 - b) qo'sh va uch bog'larning maksimal soni;
 - v) maksimal o'zun zanjir;
 - g) o'rinbosarlarning maksimal soni.
4. Boshlangich to'zilma va katta xarakteristik gurux nomlanadi.
5. O'rinbosarlar aniqlanadi va nomlanadi.
6. Katta gurux eng kichik raqamga ea bo'lgan xolda boshlangich to'zilmadagi atomlar raqamlanadi. Agarda raqamlash tanlovchi qulay bo'lmasa, u xolda kam lokantlar printsiipi qullaniladi – ya'ni zanjirni yoki xalqani shunday raqamlash kerak bo'ladi-ki,

o'rinbosarlar kichik raqamlarga ega bo'lishi kerak bo'ladi.

Agarda ketma-ketlikda raqamlar soni kichik bo'lsa, u xolda bunday lokant ketma-ketligi kichik xisoblanadi, ya'ni 1,2,7-«kichik» 1,3, ga qaraganda.

7. Nomlanishning ayrim bndlari (4 va 5) umumlashtiriladi. Lokant-raqamlar old qo'shimcha va so'z yasovchi qo'shimchalardan kichik xarflardan defis erdamida ajratilib quyiladi.

1.3.1. Atsiklik uglevodorodlar

To'yingan atsiklik uglevodorodlar boshlangich nomi-alkanlar. Ularning birinchi turtta vakili yarim sitematik nomiga ega metan, etan, propan, butan. Qolganlarning nomi esa o'zagidan va so'z yasovchi qo'shimchalardan to'ziladi. (jadval 1.5).

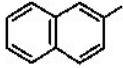



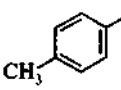


Jadval 1.5 To'yingan tarmoqlanmagan uglevodorodlarning nomi

Formula	Nomi	Formula	Nomi
CH_4	Metan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Undekan
C_2H_6	Etan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodekan
C_3H_8	Propan	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Tridekan
C_4H_{10}	Butan	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Tetradekan
C_5H_{12}	Pentan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Geksadekan
C_6H_{14}	Geksan	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Oktadekan
C_7H_{16}	Geptan	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Eykozan
C_8H_{18}	Oktan	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	Triaqontan
C_9H_{20}	Nonan	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	Tetraqontan
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Dekan	$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	Gektan

To'yingan tarmoqlangan uglevodorodlarning oxirgi uglerod atomlaridan vodorod atomini ajratishdan xosil bo'lgan bir valentli radikallarni nomlashda boshlangich uglevodorodlarning «an» so'z yasovchi qo'shimchasi «il» ga almashtiriladi, masalan SN_3 ,-metil, CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -pentil. Oddiy tarmoqlangan radikallar esa quyidagicha nomlanadi: izopropil, izobutil, ikkilamchi butil, uchlamchi butil (jadval 1.6).

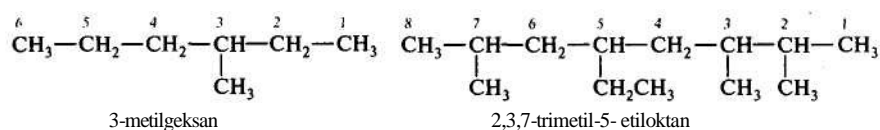
Bitta uglerod atomidan ikkita vodorod atomi ajratib olishdan xosil bo'lgan ikki valentli radikallarni nomlashda «iliden» so'z yasovchi qo'shimcha kiritiladi, masalan SN_2 metilen. Agarda ikkita vodorod atomi xar xil uglerod atomlaridan ajratib olinsa, u xolda xosil bo'lgan radikallar deyiladi: etilen, trimetilen, tetrametilen va x.k. Propilen bundan mustasno (jadval 1.6).

Jadval 1.6. Asosiy uglevodorod radikalarni nomi

Radikal	Nomi	Radikal	Nomi
Bir valentli			
CH_3-	Metil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	Benzil
CH_3CH_2-	Etil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Fenetil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Propil	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$	Tritil
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	Izopropil		Naftil (2-izomer keltirilgan)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Butil		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	Izobutil		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-$ CH_3	<i>Ikkilam-Butip</i>		
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	<i>Uchlanchi-Butip</i>		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Pentil		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	Izopentil		
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$	Neopentil		
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Vinil		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	Prinen-1-il		
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Allil		
$\text{CH}\equiv\text{C}-$	Etil		
	Tsiklopentil		
	Tsiklogeksil		
	Fenil*		
	Tolil (para-izomer Keltirilgan)		
		Иккивалентли	
		$-\text{CH}_2-$	Metilen
		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Etilen
		$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	Etiliden
		$\text{CH}_2=\text{C} <$	Vinil idei
		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Trimetilen
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$	Propiliden
		$-\text{CHCH}_2-$ CH_3	Propilen
		$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	Izopropiliden
			Tsiklogeksiliden
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	Benziliden
			Fenilen (orto-izomer kursatilgan)

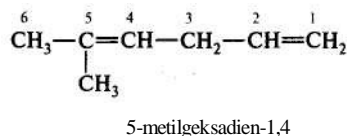
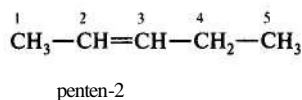
* keyinchalik belgilanishi S_6N_5 .

Tarmoqlangan alkanlar eng o'zun uglerod zanjiriga asoslanib old qo'shimcha qo'shib nomlanadi. (jadval 1.6). Zanjir raqamlanganida o'rinbosarlarning lokantlari kichik raqamga ega bo'lishi kerak:



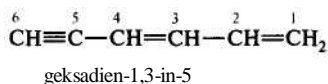
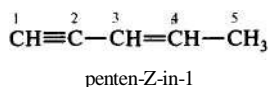
Almashmagan izoto'zilmaga ega bo'lgan uglevodorodlar quyidagi nosistematik nomlanishi mumkin bo'ladi: izobutan $(\text{SN}_3)_2\text{SNSNz}$, izopentan $(\text{SNz})_2\text{SNSN}_2\text{SNz}$, neopentan $(\text{SN}_3)_4\text{S}$, izogeksan $(\text{SN}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Bitta qo'sh bogli to'yinmagan atsiklik uglevodorodlar alken degan boshlangich nomga ega. Ularning nomida «an» so'z yasovchi qo'shimcha «en» ga almashtiriladi. Agarda ikkita va undn ortiq qo'sh bog'lar bo'lsa, u xolda-adien, arien va x.k. so'z yasovchi qo'shimchalar ishlatiladi. Uglerod zanjiri raqamlanganida, qo'sh bog eng kichik lokantga ega bo'lishi kerak:



Bitta uch bog saqlagan uglevodorodlar alkinlar degan boshlangich nomga ega. Uch bogni borligi –in soʻz yasovchi qoʻshimcha bilan koʻrsatiladi.

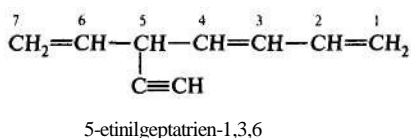
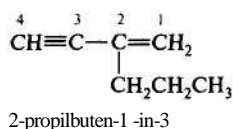
Qoʻsh bog va uch bog saqlaydigan toʻyinmagan tarmoqlanmagan atsiklik uglevodorodlar –enin, adienin va x.k. kabi soʻz yasovchi qoʻshimcha ega boʻladi. Zanjir raqamlanganida qoʻsh bogʻlar kichik raqamga ega boʻlishi kerak.



Toʻyinmagan birikmalarning quyidagi nosistematik nomlanish saqlanib qoladi: etilen $\text{SN}_2=\text{SN}_2$, atsetilen $\text{SN}=\text{SN}$, alley $\text{SN}_2=\text{S}=\text{SN}_2$, izopren $\text{SN}_2=\text{S}(\text{SN}_3)\text{SN}=\text{SN}_2$.

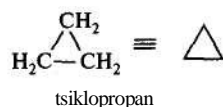
Toʻyinmagan birikmalardan xosil boʻlgan bir valentli radikallarni nomlash qoidasi toʻyinganlarga oʻxshash, faqat zanjirni raqamlash qoʻsh yoki uch bog yaqin joylashgan uglerod zanjiridan tomon boshlanadi, masalan buten-3-il $\text{SN}_2=\text{SNSN}_2\text{SN}_2$ —.

Tarmoqlangan toʻyinmagan atsiklik uglevodorodlar tarmoqlanmagan uglevodorodlarning nomidan nomlanib, zanjirida qoʻsh va uch bogʻlar soni koʻp boʻlishi kerak boʻladi. Agarda bunday xolatlar bir nechta boʻlsa, u xolda eng oʻzun zanjir tanlanadi, zanjirlar teng boʻlgan xolatda esa, qoʻsh bogʻlar soni koʻp boʻlgan zanjir tanlanadi.

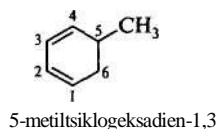


1.3.2. Tsiklik uglevodorodlar

Monotsiklik uglevodorodlar toʻyingan atsiklik uglevodorodning nomiga tsiklo-soʻzi qoʻshib nomlanadi. Bunday uglevodorodlarning boshlangich nomi – tsikloalkanlar deyiladi. Tsiklik tuzilishini yozishda uglerod va vodorod atomlari yozilmaydi:



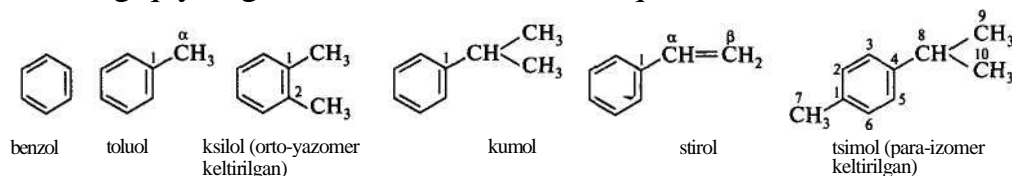
Toʻyinmagan tsiklik uglevodorodlarni nomlaganida Soʻz yasovchi qoʻshimcha «an» -en, -in, -adien va x.k. almashtiriladi.



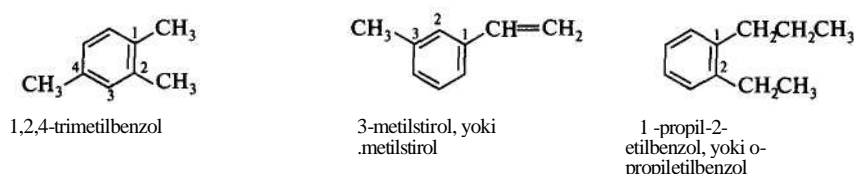
Tsiklik uglevodorodlardan xosil boʻlgan bir va ikkivalentli radikallar

atsiklik tsglevodorodlarning radikallari singari nomlanadi (jadval 1.6)

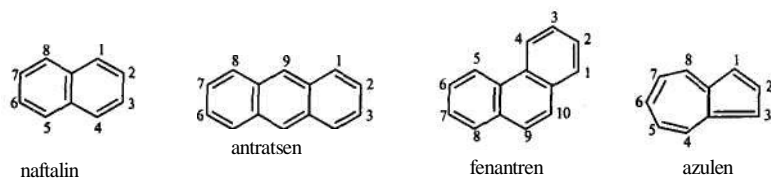
Aromatik qatoridagi uglevodorodlarning boshlangich nomi –*arenlar* deyilib, ularning quyidagi nosistematik nomlari saqlanadi:



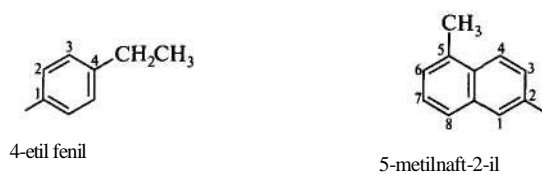
Qolgan almashgan monotsiklik arenlar benzol xosilalari deb nomlanadi. O'rinbosarlarning xolati kichik raqamlar yoki *o*-(orto), *m*-(meta), va *n*-(para) xolat bilan belgilanadi:



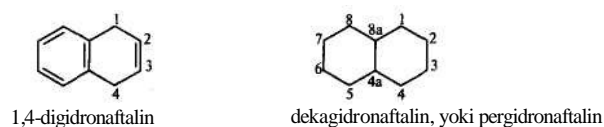
Qondensirlangan arenlarning 30 boshlangich to'zilmasidan keng tarqalgani turta:



Benzoldan xosil bo'lgan bir valentli radikal «fenil» deb nomlanadi. Almashgan arenlarning radikali almashgan fenil, naftil va boshqalar deb nomlanadi (jadval 1.6) fenil radikalida raqamlanish boshlanadi, qondensirlangan arenlarning radikalida esa boshlangich raqamlanish xisobiga erkin valentli uglerod atomiga kichik raqam beriladi:



Aromatik sistemalarga qaraganda kam to'yinmagan qondensirlangan uglevodorodlarga tegishli aromatik uglevodorodlarning digidro-, tetragidra va x.k. old qo'shimcha qo'shib nomlari aytiladi: *pergidro*- old qo'shimcha tuliq to'yinmaganligini bildiradi:

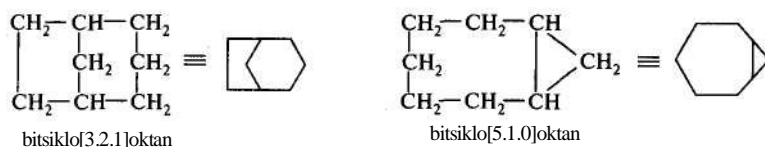


Bunda additiv nomlanish ishlatiladi.

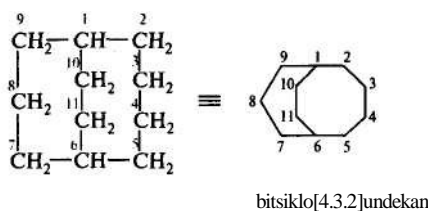
Ko'priqli bitsiklik uglevodorodlar. Bunday birikmalarga ikkita xalqali ikkita yoki undan ko'p umumiy atomlarni saqlagan birikmalar kiradi. Ko'priq bo'lib molekulaning ikki qismi boglovchi valent bogi, atom yoki tarmoqlanmagan uglerod atomlarning zanjiri bo'lishi mumkin. Ko'priq bilan boglangan ikkita uchlamchi

uglerod atomlari «ko'prik boshi» deb ataladi.

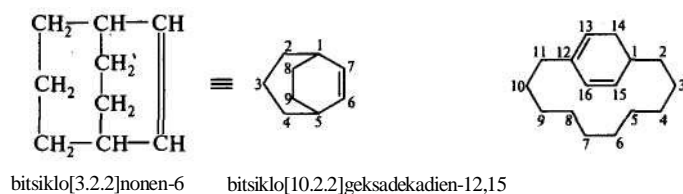
Ko'prikli sistema bo'lganida ochiq zanjirli uglevodorodning nomiga bitsiklo-old qo'shimcha qo'shiladi. Ko'prik boshini boglovchi uchta ko'prikning xar qaysisidagi uglerod atomlarning soni kamayib borish tartibda katta qavisda nuqta orqali ko'rsatiladi:



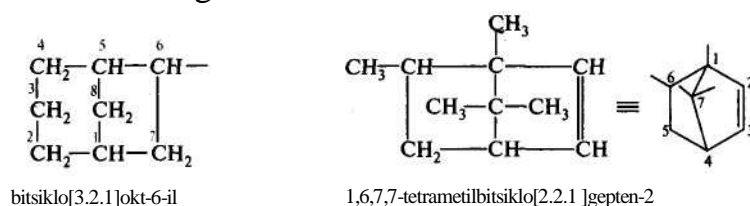
Raqamlash ko'prik boshidagi atomdan boshlanadi va ko'prikni ikkinchi boshiga eng o'zun yul bilan boriladi. Keyinchalik esa o'zun yul bilan raqamlanmagan birinchi atomigacha davom ettiriladi va kalta yul bilan yaqinlashadi. Boshqacha qilib aytganida, birinchi navbatda katta xalqa, keyin esa ko'prikni o'zi raqamlanadi:



To'yinmagan bitsiklik uglevodorodlar nomlanishni umumiy qoidalarga binoan nomlanadi.

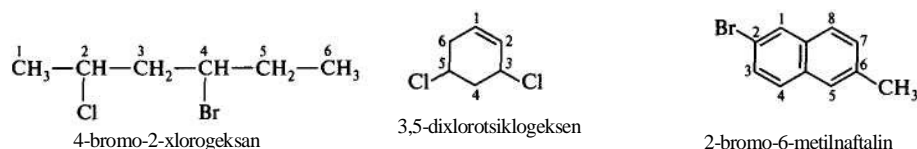


Radikallar va alkil almashgan ko'prikli uglevodorodlarning nomi yuqoridagi qoidaga asosan amalga oshiriladi:



1.3.3. Galogen xosilalari

Uglevodorodlar galogen xosilalarning nomlashda boshlangich uglevodorodlarning nomiga galogeno-(bromo-, xloro-, va x.k.) kabi old qo'shimchasini qo'shib uqiladi. Zanjir yoki xalqa raqamlanganda galogenga kichik raqam beriladi. To'yinmagan uglevodorodlarda raqamlash qo'sh bogdan boshlanadi. Qondensirlangan uglevodorodlarning galogenli xosilalarda qondensirlangan



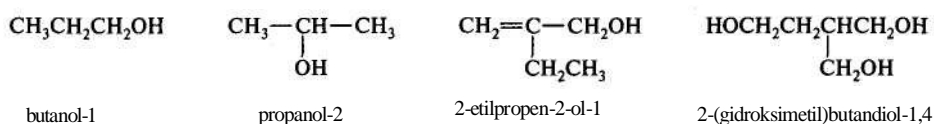
sistemalar kabi raqamlanadi.

Vodorod atomlarning barchasi xar xil galogen atomlari bilan almashgan birikmalarni nomiga perftoro, perxloro va x.k. old qo'shimcha qo'shib nomlanadi, masalan, perxloropropan $SSl_3-CH_2-CCl_3$, perftoroetilen $CF_2=CF_2$. Quyidagi trivial nomlar esa saqlanib qoladi: xloroform $CHCl_3$, bromoform $CHBr_3$, yodoform CHI_3 .

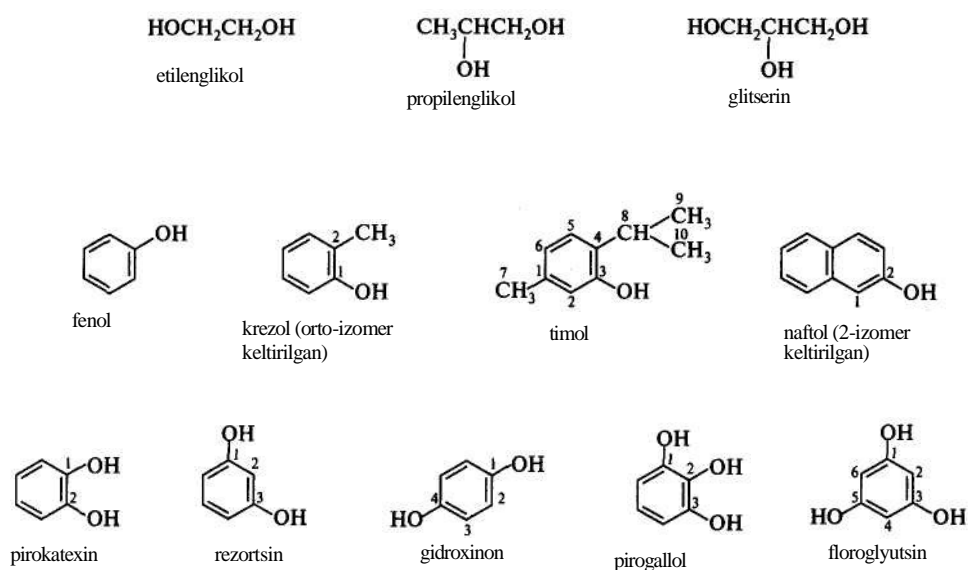
Murakkab bulmagan galogen xosilalarning ayrimlari radikal-funksional nomlanish buyicha nomlanadi, masalan, izopropilbromid $(SN_3)_2SNVg$, benzilxlorid $S_6N_5SN_2S1$.

1.3.4. Spirtlar, fenollar va ularning to'zlari

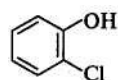
Bir atomli spirtlarni nomida gidroksil gurux, agarda birikmada katta bo'lsa, -ol so'z yasovchi qo'shimcha bilan belgilanadi. Ko'p atomli spirtlarning nomida -diol, -triol va x.k. so'z yasovchi qo'shimcha joyi lokantlar bilan aniqlanadi. Agarda gidroksil gurux katta bo'lmasa yoki yon zanjirda joylashgan bo'lsa, u xolda gidroksiold qo'shimcha bilan belgilanadi.



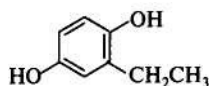
Ko'pgina ko'p atomli spirtlar va fenollar uchun trivial nomlar saqlanadi:



Agarda birikmadagi urinbosar gidroksil guruxga nisbatan katta bo'lsa u xolda bunday trivial nomlanishni almashgan fenollarga ishlatish mumkin bo'ladi:



2-xlorofenol



etilgidroksinon

Radikallarni nomlashda, radikalni nomiga –oksi degan qo'shimcha qo'shib uqiladi, ya'ni alkiloksi-, ariloksi-. Masalan: metoksi- SN_3O —, etoksi- $\text{SN}_3\text{SN}_2\text{O}$ —, izopropoksi- $(\text{SN}_3)_2\text{SNO}$ —, butoksi- $\text{SN}_3\text{SN}_2\text{SN}_2\text{SN}_2\text{O}$ —,

Anion va kationlardan tarkib topgan spirtlar va fenollar to'zlarini nomlashda birinchi navbatda anion, sungra kation nomlanadi. Anion ikkita usul bilan nomlanadi: (a) spirtlarni va fenollarni nomidagi –ol so'z yasovchi qo'shimcha –iloksini –iloksidga almashtirib tegishli radikalni nomi uqiladi (b):



Natriy metanolyat(a), natriy metoksid (b)



Litiy pentanolyat (a)litiy pentoksid (b)

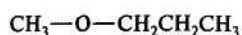


Kaliy fenolyat (a) kaliy fenoksid (b)

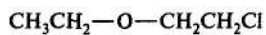
Kamdan-kam spirtlarning turlari radikal-funksional nomi bilan nomlanadi, masalan natriy etilat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, alyuminiy triizopropilat $[(\text{SN}_3)_2\text{SNO}]_3\text{Al}$.

1.3.5. Oddiy efirlar

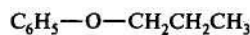
ROR^1 turdagi birikmalar oddiy efirlar deyiladi. R radikalga to'g'ri keladigan uglevodородni nomiga R^1O -radikalni belgilovchi so'z yasovchi qo'shimcha qo'shib nomlanadi.



1-metoksipropan

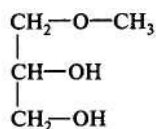


1-xloro-2-etoksietan

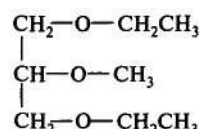


propoksibenzol

Poligidroksil birikmalarning efirlarini (a) usul bilan nomlash mumkin, shuningdek poligidroksil birikmaning nomini asos deb olib, gidroksil guruxdagi vodorod atomini almashtirib nomlash xam mumkin (b). Bunda lokantdan so'ng O-belgi yoziladi:

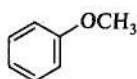


Z-metoksipropandiol-1,2 (o) 1-O-metilglitserin (b)

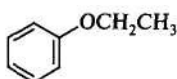


2-metoksi-1,3-dietoksipropan (a) 2-O-metil-1,3-di-O-etilglitserin (b)

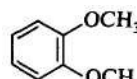
Aromatik radikallarni saqlovchi ayrim efirlar trivial nomini saqlaydilar:



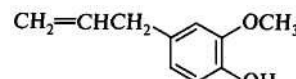
anizol



fenetol

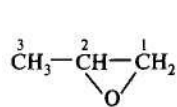


veratrol

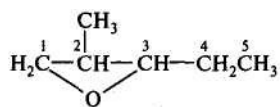


evgenol

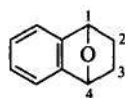
Chalqali oddiy efirlar geteroxalqali birikmalar singari nomlanishi mumkin: ayrim xolatlarda esa –o- guruxlanish uchun epoksi- old qo'shimcha ishlatiladi:



1,2-epoksipropan



2-metil-1,3-epoksipentan

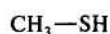


1,2,3,4-tetragidro-
1,4-eshjsinaftalin

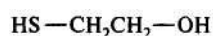
Oddiy efirlar uchun, boshqa sinf birikmalarga qaraganda, ko'proq radikal-funksional nomlanish ishlatiladi. Bunda radikallarni nomiga (alifbo tartibida) efir so'zi qo'shib uqiladi. Masalan, metiletilefir $\text{SN}_3\text{—O—SN}_2\text{SN}_3$,

1.3.6. Oltingurgurt saqlovchi birikmalar

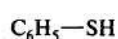
-SH guruxni saqlovchi birikmalar tiollar deyiladi. Agarda SH gurux katta bo'lsa u xolda boshlangich to'zilmani nomiga tiol so'z yasovchi qo'shimcha qo'shiladi. Boshqa katta gurux bo'lganida SH gurux merkaptto-old qo'shimcha bilan belgilanadi. Ayrim xolatlarda fenollarning trivial nomi bilan –tio old qo'shimcha ishlatiladi.



metantiol



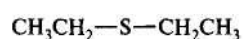
2-merkapttoetanol



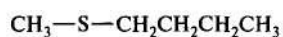
tiofenol

Tiollarni to'zlari gidroksil birikmalarning to'zlari kabi nomlanadi: **-olyat** so'z yasovchi qo'shimchani urniga **-tiolyat**, oksidni urniga **sulfid**, so'z yasovchi qo'shimcha ishlatiladi. masalan, natriy etantiolyat (yoki etilsulfid) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SNa}$.

RSR_1 birikmalar – sulfidlar deyiladi. («tioefir»)degan so'z etilmaydi) oddiy efirlar kabi nomlanadi: R-oksi old qo'shimcha urniga **alkiltio** eki ariltio kabi old qo'shimchalar ishlatiladi (a): radikal-



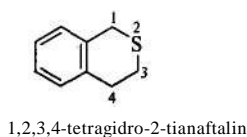
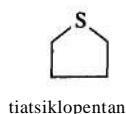
etiltioetan (a)
dietsulfits (b)



1-metiltiobutan (o)
butilmetilsulfid (b)

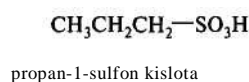
funksional nomlanish buyicha radikallarni nomiga sulfid so'z qo'shib uqiladi (b):

Chalqali sulfidlar oddiy efirlar singari tegishli gidroxalqali birikmalar kabi nomlash mumkin, yoki karboxalqalibirikmani nomiga *tia*- old qo'shimcha ishlatib nomlash mumkin:

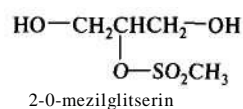
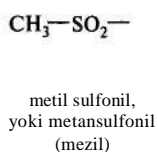
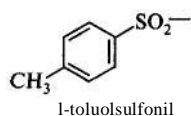


$R-SO-R'$ va $R-SO_2-R'$ larni nomi sulfoksidlar va sulfonlar deyiladi. Radikallarni nomiga sulfoksid va sulfon kabi so'zlar qo'shib nomlanadi, masalan, dimetil-sulfoksid $SN_3-SO-SN_3$, feniletilsulfon $S_6N_5-SO_2-SN_2SN_3$.

$R-SO_3H$ turdagi birikmalar sulfon kislotalar deyiladi. SO_3H guruxi –sulfon kislota so'z yasovchi qo'shimcha bilan, guruxdan boshqa katta gurux bo'lsa – sulfo degan old qo'shimcha bilan ko'rsatiladi.



Gidroksil guruxni yuqotish bilan sulfon kislotalardan xosil bo'lgan RSO_2 radikallar R-sulfonil deyiladi yoki sulfon kislota so'z yasovchi qo'shima sulfonilga almashtirib uqiladi. Ayrim radikallarga qisqartirilgan nomlar ishlatiladi:



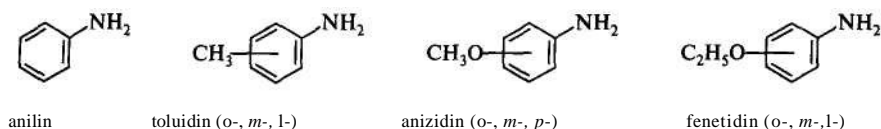
1.3.7. Aminlar, nitro- va nitrozo-birikmalar

RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$ va $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ turdagi birikmalar aminlar deyilib, ular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi bo'lishi mumkin.

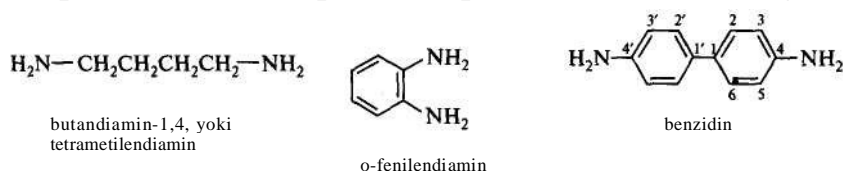
Birlamchi aminlarni nomlashda radikalni nomiga (a) yoki boshlangich to'zilmaga (b) –amin degan so'z yasovchi qo'shimcha qo'shiladi. Masalan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ propilamin (a) yoki propanamin-1 (b) deb nomlanadi. A usul oddiy moddalarning xosilalarini, b usul esa murakkab xalqali birikmalarni nomlashda ishlatiladi. NH_2 gurux katta bulmagan xolda u amino- degan old qo'shimcha bilan belgilanadi:



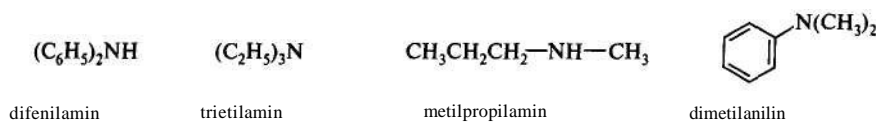
Ayrim aminlar o'zlarining trivial nomlarini saqlashadi:



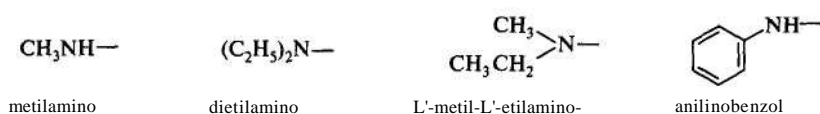
Aminoguruxlarning barchasi alifatik zanjirga yoki poli- xalqali yadroga birikkan birlamchi diaminlar va poliaminlarni nomlashda boshlangich to'zilmaga yoki ko'p valent radikalining nomiga –diamin, triamin va x.k. kabi so'z yasovchi qo'shimchalarni qo'shib uqiladi. «Benzidin» degan trivial nom saqlanadi.



Simmetrik ikkilamchi va uchlamchi aminlar alkil radikallarning nomiga –amin so'z yasovchi qo'shimcha bilan di- yoki tri qo'shimchalarni qo'shib uqiladi. Nosimmetrik birikmalar esa N-almashtirgan birlamchi aminlarning nomi kabi nomlanib boshlangich birlamchi amin sifatida murakkab radikalga ega bo'lgan birikma tanlab olinadi:



$\text{RNH}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, KRCh^1- aminlarning radikallari almashgan aminlar kabi nomlanadi yoki aminlarning trivial nomlariga «o» xarfi qo'shib nomlanadi:



$RR'C=NH$ birikmalarning boshlangich nomi – iminlar. Bunday birikmalarni nomlashda boshlangich to'zilmaga –imin degan so'z yasovchi qo'shimcha qo'shib yoki ikki valentli radikalning $RR'C=$ nomiga –amin degan so'z yasovchi qo'shimcha (b usul) qo'shib uqiladi. $RR'C=NR''$ Shiff asoslari b usul buyicha nomlanadi:

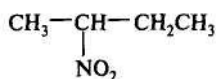


butanimin-1 (a), butilidenamin
(b)

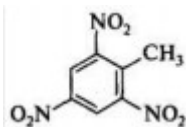


L-etilidenmetilamin (6)

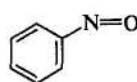
Nitrobirikmalar nitro- degan old qo'shimchani qo'shib nomlanadi. Nitrobirikmalar esa nitrozo old qo'shimchani qo'shib nomlanadi:



2-nitrobutan



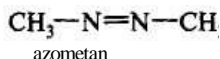
2,4,6-trinitrotoluol



nitrozobenzol

1.3.8. Azobirikmalar

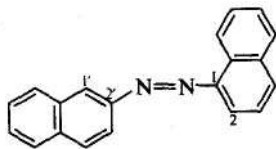
$R-N=N-R'$ turdagi birikmalar azobirikmalar deyilib, almashmagan boshlangich molekulaning nomiga azo- degan old qo'shimcha qo'shib nomlanadi. Azogurux kichik lokantga ega bo'ladi.



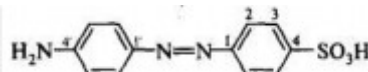
azometan



azobenzol

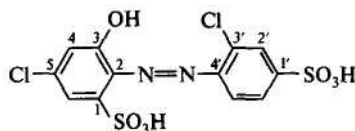


1,2'-azonaftalin



4'-aminoazobenzol-4-sulfon kislota

Agarda radikallar R va R^1 bir xil almashmagan boshlangich molekuladan to'zilgan bo'lsa va birikmada xarakteristik guruxlar soni bir xil bo'lsa, unda almashmagan azobirikmaning nomi oldida azodi- degan old qo'shimcha qo'shiladi, undan oldin esa boshqa o'rinbosarlarning old qo'shimchasi sanab utiladi. Old qo'shimcha, shuningdek azogurux imqoniyat boricha kichik lokantga ega bo'lishi kerak.

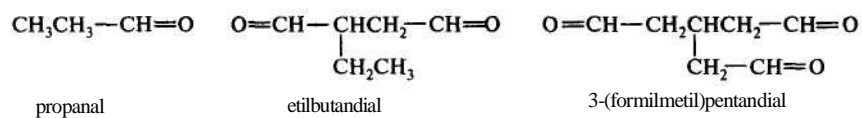


3-gidroksi-3',5-dixloro-2,4'-azodibenzolsulfon kislota

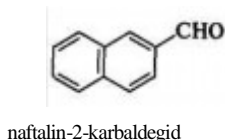
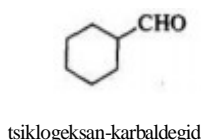
1.3.9. Aldegidlar, ketonlar, atsetallar

$-SN=O$ guruxni saqlovchi birikmalar aldegidlar deyiladi. Agarda aldegid guruxi katta bo'lsa, u xolda u –al so'z yasovchi qo'shimcha bilan belgilanadi. Zanjirni raqamlash aldegid guruxidan boshlanadi. Dialdegidlar nomlanganida boshlangich

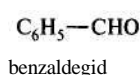
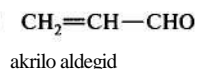
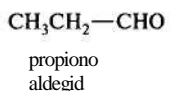
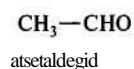
to'zilmaning nomiga qo'shiladi. Agarda SNO gurux katta bo'lmasa yoki asosiy zanjirda joylashmagan bo'lsa, u xolda formil- degan old qo'shimcha ishlatiladi:



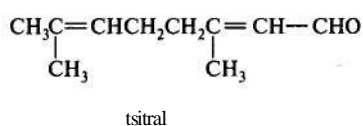
Chalqali aldegidlarda esa xalqali sistemaning nomiga *karbaldegid* degan so'z yasovchi qo'shimcha qo'shib o'qiladi:



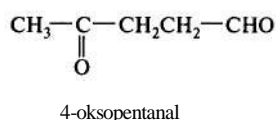
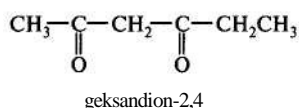
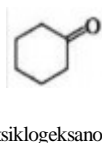
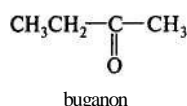
Agarda aldegidga to'g'ri keladigan karbon kislota trivial nomga ega bo'lsa, u xolda aldegid xam trivial nomga ega bo'ladi:



Quyidagi trivial nomlar saqlanib qoladi:

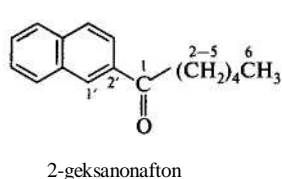
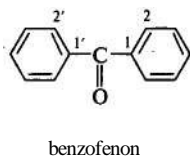
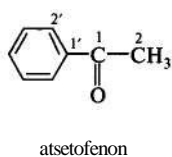


Ikkita uglerod atomi bilan bog'langan karbonil guruxini $>\text{S}=\text{O}$ saqlovchi birikmalar ketonlar deyiladi. Agarda zanjirda boshqa katta gurux bo'lmasa, u xolda ketonlar nomlanganda -on degan so'z yasovchi qo'shimchani qo'shib nomlanadi, agarda bo'lsa u xolda okso- degan old qo'shimcha qo'shiladi.

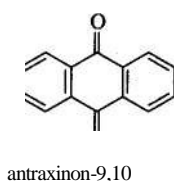
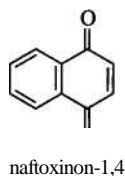
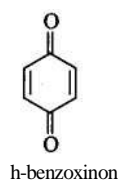


SN_3SOSN_3 uchun «Atseton» degan trivial nom saqlangan.

Agarda karbonil guruxi benzol yoki naftalin xalqaga birlashtirilgan bo'lsa, u xolda anil radikalidagi $\text{R}-\text{SO}-$ qo'shimcha -il ofenon yoki -onafton degan so'z yasovchi qo'shimcha almashtirib o'qiladi (jadval 1.7):



Aromatik birikmalarda ikkita $-\text{SH}=\text{C}=\text{C}-$ bo'lakchasini $>\text{S}=\text{O}$ guruxiga almashtirishni va qo'sh bog'larni qayta guruxlanishidan xosil bo'lgan birikmalar diketonlar deyiladi. Ular aromatik birikmani nomiga -xinon degan so'z yasovchi qo'shimchani qo'shib nomlanadi:

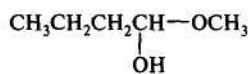


$>\text{C}(\text{OR})(\text{OR}^1)$ guruxni saqlovchi aldegid va ketonlarning xosilalari atsetallar deyilib, ular tegishli uglevodorodlarning dialkoksi xosilalari singari nomlanadi (a), yoki atsetal degan so'zdan oldin R va R^1 radikallarni nomi uqiladi, sungra aldegid va ketonning nomi keltiriladi (b):

Jadval 1.7. Ayrim kislotalar va ularning atsil radikallarini nomlari.

Kislotalar nomi		Atsil radikallari	
sistematik	trivial	trivial nomi	formula
To'yingan alifatik monokarbon kislotalar		Chumoli (formxc)*	
Metan	Sirka (acetxc)*	Formil Atsetil	HCO—
Etan	Propion	Propionil	CH ₃ CO—
Propan	Moy (butyrc)*	Butiril	CH ₃ CH ₂ CO—
Bugan	Izomoy	Izobutiril	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO—
2-Metilpropan	(xsobutyrc)*		(CH ₃) ₂ CHCO—
Pentan	Valerian	Valeril	
Z-Metilbutan	Izovalerian"	Izovaleril	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO—
Dodekan	Laurin"	Lauroil	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO—
Tetradekan	Miristin**	Miristoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO—
Geksadekan	Palmitin"	Palmitoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO—
Oktadekan	Stearin"	Stearoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO—
Eykozan	Araxin"	Araxinoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO— CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CO—
To'yingan alifatik dikarbon kislotalar		Oksalil	
Etandi	Oksalat (oxalxc)*	Malonil	—CO—CO—
Propandi	Malon	Suksinil	—COCH ₂ CO—
Butandi	Kaxrabo (succinic)*	Glutaril	—CO(CH ₂) ₂ CO—
Pentandi	Glutar	Adipoil	—CO(CH ₂) ₃ CO—
Geksandi	Adipin		—CO(CH ₂) ₄ CO—
To'yinmagan alifatik kislotalar		Akrilolil	
Propen 2-	Akril	Metakrilolil	CH ₂ =CHCO—
Metilpropen (E)-	Metakril	Krotonoil	CH ₂ =C(CH ₃)CO—
Buten-2- (2)-	Kroton	Izokrotonoil	CH ₃ CH=CHCO—
Buten-2	Izokroton		CH ₃ CH=CHCO—

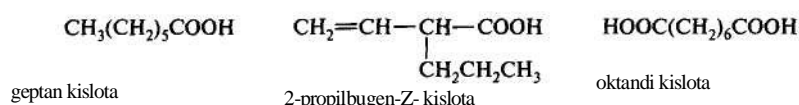
$>C(OH)(OR)$ guruxni saqllovchi aldegid va ketonlarning xosilalari spirtlarning alkoksi xosilalari singari nomlanadi:



1-metoksibutanol-1

1.3.10. Karbon kislotalar

Alifatik karbon kislotalarni nomlashda boshlangich uglevodorodning nomiga kislota so'zi qo'shib uqiladi, dikarbon kislotalarda esa –dikislota so'zi qo'shiladi. Zanjirni raqamlash karboksil guruxidagi uglerod atomidan boshlanadi:

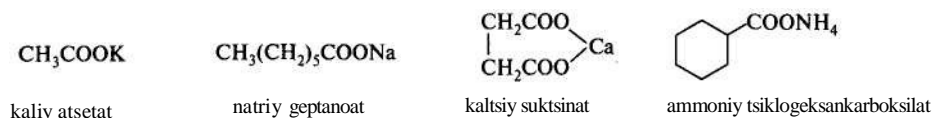


Ko'pgina alifatik va karbotsiklik karbon kislotalarning trivial nomlari saqlanib qolgan (jadval 1.7).

—S(O)OON guruxini saqllovchi kislotalar peroksikislotalar deyiladi. Ularni nomlashda tegishli karbon kislota nomiga peroksi-degan old qo'shimcha qo'shib uqiladi.

1.3.11. Karbon kislotalarning xosilalari

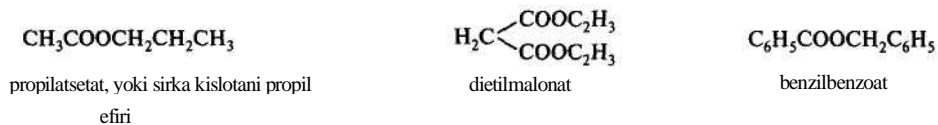
Karbon kislotalarning neytral to'zlarni nomlashda kislota anioni va kationining nomlari keltiriladi. Kislota anionlarning nomida esa alkil radikalining nomidagi –il degan so'z yasovchi qo'shimcha –at ga almashtiriladi. Kislotadan xosil bo'lgan anion R-karboksilat deyiladi.



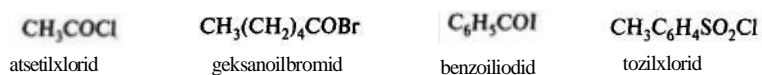
Dikarbon kislotalarning nordon to'zlari neytral to'zlar kabi nomlanadi. Vodorod ioni borligini anion nomi oldiga gidro degan old qo'shimcha bilan ko'rsatiladi:



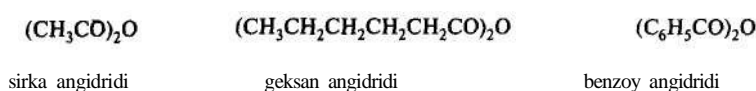
Karbon kislotalarning murakkab efirlari to'zlar kabi nomlanadi, faqat kation nomi urniga anion nomi oldida tegishli alkil yoki arilning nomi ishlatiladi.



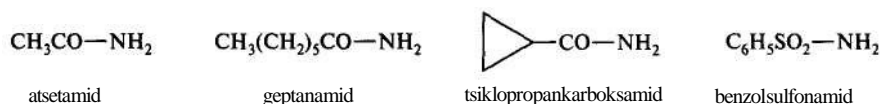
Karbon kislotalarni nomlashda atsil radikalni nomidan so'ng galogenidni nomi yoziladi:



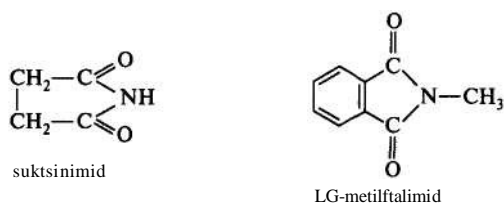
Kislotalarning simmetrik angidridlarni nomlashda tegishli kislotalarning nomlaridagi kislota so'zini angidrid almashtirib uqiladi:



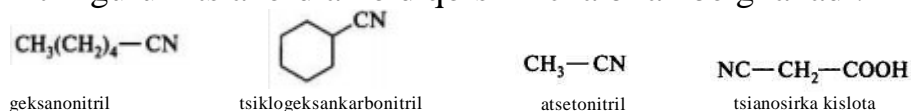
Azot atomiga biriktirilgan bitta, ikkita yoki uchta atsil guruxlarni saqllovchi birikmalar amidlar deyiladi (birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi bo'lishi mumkin). Almashmagan NH_2 -guruxi birlamchi amidlarning nomi tegishli -oil degan so'z yasovchi qo'shimchani (yoki -il) -amidga almashtirib keltiriladi. Karbon kislota degan so'z yasovchi qo'shimcha ega bo'lgan kislotadan xosil bo'lgan aldegidlar - karboksamid degan so'z yasovchi qo'shimchaga ega bo'ladi. Sulfon kislotalarning amidlari -sulfonamid degan so'z yasovchi qo'shimcha ega bo'lib tegishli kislota nomi bilan ataladi.



Azot atomiga dikarbon kislotaaning ikkita atsil guruxi biriktirilsa imidlar deb ataluvchi birikma xosil bo'ladi. Bularni nomlashda -imid degan so'z yasovchi qo'shimcha ishlatiladi:

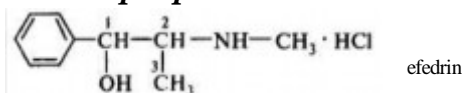


-C=N guruxini saqllovchi birikmalar nitrillar deb ataladi. Ularni nomlashda boshlangich uglevodorod nomiga -nitril degan so'z yasovchi qo'shimcha qo'shib uqiladi. Agarda molekula tarkibida -CN guruxidan ko'ra katta gurux bo'lsa, u xolda nitril guruxi tsiano-dian old qo'shimcha bilan belgilanadi:



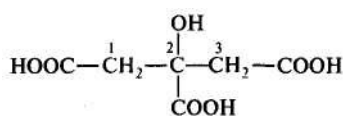
Organik birikmalarni yuqoridagi qoidalarga rioya qilgan xolda nomlashga bir nechta misollar keltiramiz.

1-misol. Efedrin molekulasida katta xarakteristik guruxi xisoblanadi: boshlangich to'zilma sifatida uchta uglerod atomidan iborat bo'lgan zanjir tanlanadi-**propan**.



Katta bulmagan o'rinbosarlar fenil va metilamino degan old qo'shimchalar bilan ifodalanadi va tegishli 1 va 2 lokantlarga ega bo'ladilar. Tuliq nomi quyidagicha: 2-metilamino-1-fenilpropanol-1 gidrokslorid.

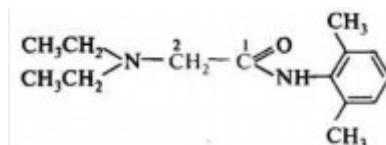
2-misol. Limon kislota tarkibida uchta katta xarakteristik gurux mavjud xammasi karboksil guruxi. Uchta guruxni boshlangich to'zilma bu propan (pentan o'zun zanjir bo'lsa-da, u faqat ikkita katta guruxni o'z ichiga qamragan).



limon kislota

SOON guruxidagi uglerod atomi boshlangich to'zilmaga kirmagani uchun uni nomlashda -karbon kislota degan so'z yasovchi qo'shimcha ishlatiladi. Shunday qilib limon kislotani tuliq nomi: 2-gidroksi propan-1,2,3-trikarbon kislota.

3-misol. Lidokain molekulasida ikkita funktsional guruxdan kattasi bu amid guruxi xisoblanadi, chunki uning tarkibida uglerod atomi bilan boglangan amid guruxi kiradi.



lidokain

Lidokainni tulik nomi: 2¹6¹-dimetil-2-(dietilamino)atsetanilid.

4-misol. Saraton kasalligiga qarshi ishlatiladigan vosita sarkolizinda boshlangich to'zilma sifatida propan bo'ladi, chunki bunday zanjirni tarkibiga katta xarakteristik gurux kiradi.

S-3 atomiga fenil urinbosar birlashtirilgan, uning para xolatida di (2-xloroetil) amin deb nomlanuvchi (ClCH₂CH₂)₂N) gurux joylashgan. Shunday qilib sarkolizinli tuliq sistematik nomi quyidagicha:

2-amino-3[n-[di-(2-xloroetil)amino]fenil] propan kislota gidrokslorid.

2 Bob

DELOKALLANGAN KIMYOVIY BOG VA ORGANIK BIRIKMALARDAGI ATOMLARNING O'ZARO TA'BSIRI.

2.1. Delokallangan kimyoviy bog.

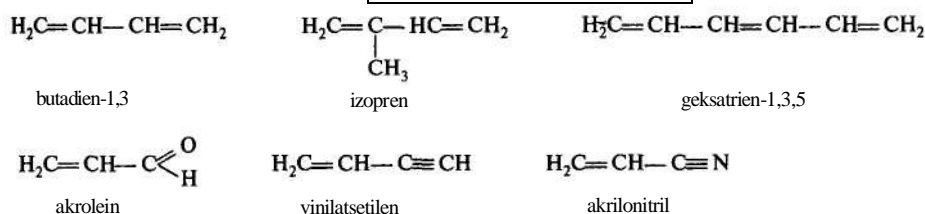
Delokallangan bog – bu molekulyar orbitali ikkita va undan ortiq atomlarni o'z ichiga qamrab olgan kovalent bogdir.

Delokallangan bog'lar ochiq va yopiq ta'sirlangan sistemalarni saqllovchi birikmalar uchun xos.

2.1.1. Ochiq zanjirli ta'sirlangan sistemalar.

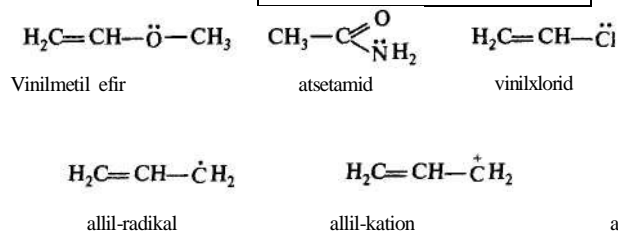
Bir nechta atomlarning r-orbitallari o'zaro qoplanib umumiy π -elektron sistemani xosil qiladilar. Atomlarning bunday o'zaro ta'siri ta'sirlanish deyiladi. Ta'sirlanish – bu gibridlanmagan r-orbitallarni qoplanishi natijasida molekulada yagona delokallangan elektron bulutini xosil bo'lishi dir. Delokallangan molekular orbitallari ikkita yoki ko'p π -bog'larga taaluqli bo'lishi mumkin, unda ta'sirlanishni bunday turi π, π -ta'sirlanish deyiladi.

π, π - Ta'sirlangan sistemalar



Agarda ta'sirlanishda π - bog xamda qo'shni atomidagi r-orbital ishtirok etsa, unda bunday ta'sirlanish π, π -ta'sirlanish deyiladi:

p, π - Ta'sirlangan sistemalar



π,π -ta'sirlanish. π,π -ta'sirlangan sistemalarning oddiy vakili uglerod atomlari sp^2 – gibridlangan xolatda bo'lgan butadien-1,3 dir. Elektronografiya usuli yordamida uglerod va vodorod atomlari bitta tekislikda joylashganligi aniqlangan. δ -bog'larning barchasi shu tekislikda joylashib yagona δ -skeletni xosil qiladi. Qo'sh bog bilan boglangan uglerod atomlar orasidagi masofa (0,134 nm) etilen molekulasidagi S=S atomlar orasidagi (0,133 nm) masofaga qaraganda o'zunroq, S-2-S-3 bog'larning o'zunligi (0,147 nm) etandagi S-S atomlar orasidagi bogning o'zunligiga (0,154 nm) qaraganda ancha qisqa (rasm 2,1 a). Char qaysi uglerod atomning gibridlanmagan r-orbitali δ -skeletning tekisligiga perpendikulyar, bir-biriga esa parallel. Bu esa ularni o'zaro qoplanishiga va yagona π -elektron bulutini xosil bo'lishiga sharoit yaratib beradi (rasm 2.1 b,v).

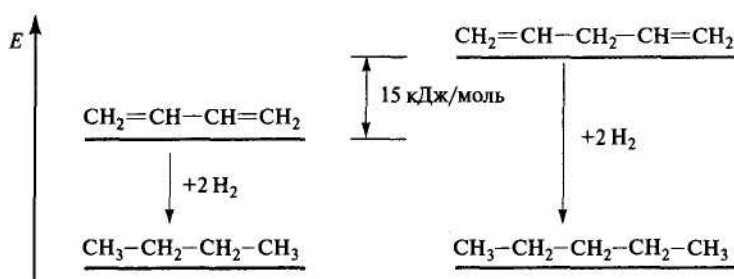
(a)

(v)

Rasm. 2.1. Butadien-1,3 molekulasida ta'sirlangan sistema: a — S—S-bogning o'zunligi; b — r-AO koplanishi; v — delokallangan tg-MO

Ta'sirlangan sistemada π -elektronlarni delokallanishiga olib keladigan r-atom orbitallarni qo'shimcha qoplanishi energiyani ajralishi bilan boradi, shuning uchun ta'sirlangan sistemalar kam energiya zaxirasiga ega. Shuning uchun ajratilgan qo'sh bogli birikmalarga qaraganda bunday sistemalar turgun xisoblanadi.

Termodinamik turgunlik darajasini aniqlash uchun turli tuman alkenlar va dienlarni gidrogenlanish issiqlikni solishtirish kerak. Masalan, buten-1 ni butangacha gidrogenlash issiqligi 127 kkal/mol ga teng. Pentadien-1,4 (ajratilgan qo'sh bogli sistema) pentangacha gidrogenlash issiqligi 254 kkal/mol ga teng, ya'ni ikki marta ko'p energiya sarflanadi. Butadien - 1,3 ni butangacha gidrogenlash issiqligi 239 kkal/mol ga teng, ya'ni 15 kkal/mol miqdorida kam sarflanadi. Bu esa ta'sirlangan dien ta'sirlanmaganga qaraganda turgunroq ekanligini bildiradi (2.2 rasm).

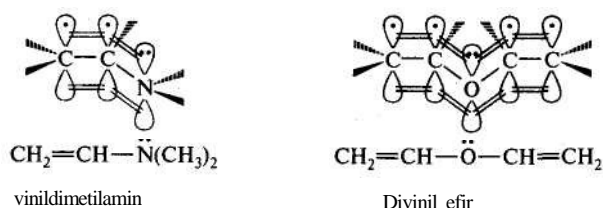


Rasm. 2.2. Ta'sirlangan va ajratilgan bogli dienlarni gidrogenlash issikliklarning solishtirish sxemasi

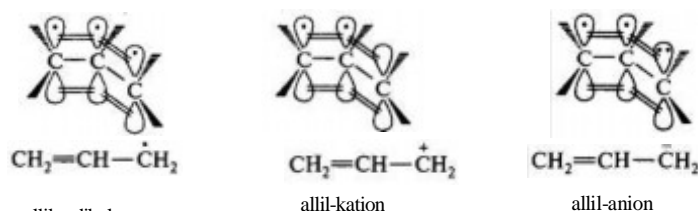
Chamma tuplangan π -bog'lar energiyasi bilan o'zaro ta'sirlangan bog'lar energiyasini ayirmasining farqi ta'sirlanish energiyasi deyiladi (delokallanish

energiyasi). Butadien-1,3 uchun bunday energiyaning qiymati kichik (15 kkal/mol). Ta'sirlangan zanjir o'zida bir nechta qo'sh bog'larni saqlashi mumkin. Qanchalik ta'sirlangan zanjir o'zun bo'lsa, shuncha birikma turgun bo'ladi.

r, π -ta'sirlanish. Qo'sh (yoki uch) π - bogning orbitali qo'shni atomining r-orbitali bilan qoplanib yagona delokallangan π -elektronli sistema xosil bo'lsa, bunday ta'sirlanish **r, π -ta'sirlanish** deyiladi. Bunday ta'sirlanish S=S-Ch bulakchani saqlagan molekullarda bo'lishi mumkin. (Ch-kovalent bogni xosil bo'lishi da ishtirok etmaydigan erkin elektron juftiga ega bo'lgan geteroatom). Bularga vinil dimetilamin xamda divinil efiri misol bo'ladi:



Radikal, kation yoki anionga aylangan xolda uglerod atomi qo'sh bog bilan r, π -ta'sirlanishda ishtirok etishi mumkin. Bunda uglerod atomi sp^3 gibridlangan xolatidan sp^2 xolatga utadi. Bunday sistemalarga allil erkin radikallar, allil kationlar va anionlar misol bo'ladi. Allil radikalda uglerod atomining r-atom orbitalida bitta elektron mavjud: allil kationida lokant (qo'sh) r-orbital ta'sirlanishda ishtirok etadi: allil anionida manfiy zaryadga ega bo'lgan uglerod atomi ta'sirlangan sistemaga ikkita elektron beradi:



Bunday zarrachalarda elektron bulutini delokallanishi ularni nisbiy turgunlikka olib keladi.

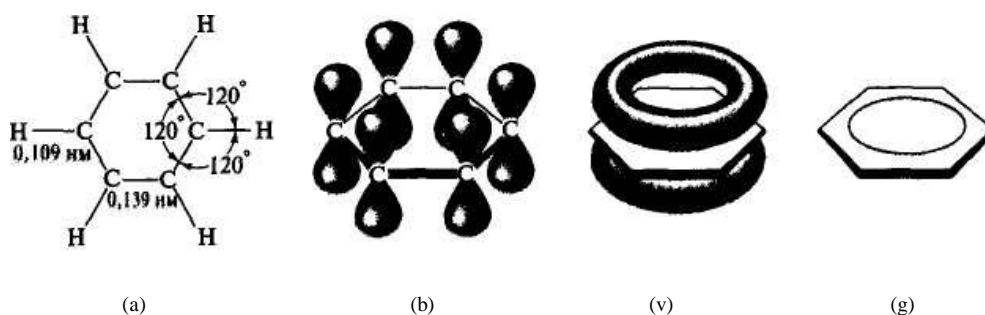
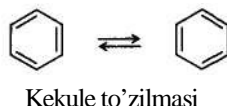
2.1.2. Yopiq zanjirli ta'sirlangan sistemalar

Yopiq zanjirli ta'sirlangan sistemalarni saqlagan birikmalar katta axamiyatga ega. Bunday birikmalar to'yinmaganlik darajasi yuqori bo'lishi ga qaramasdan oksidlovchilarga va xaroratga ancha turgun, ularda birikish emas, balki urin olish reaksiyalarga moyilligi ko'proq. Aromatik birikmalar ochiq zanjirli ta'sirlangan sistemalarga qaraganda yuqori termodinamik turgunlikka ega. Ayrim xollarda ba'zi xalqali birikmalar qulay sharoitda aromatik birikmalarga utishi mumkin.

Aromatik birikmalarga birinchi navbatda benzol, shuningdek bunga tuzilishi va kimyoviy xossalari bilan o'xshash bo'lgan moddalar xam kiradi. Shu bilan birga aromatik birikmalar benzoldan farqli bo'lgan to'zilishga ega bo'lishi mumkin. Yopiq

zanjir faqat uglerod atomidan (karbotsiklik) iborat bo'lishi bilan birga turli geteroatomlarni saqlashi xam mumkin (geteroxalqali birikmalar). π -elektronlarning umumiy yopiq sistema π, π xamda σ, π - ta'sirlanish bilan xosil bo'lishi mumkin. Bunday ta'sirlangan sistemalarning umumiy xossalari aromatik tushuncha bilan belgilanadi.

Aromatik birikmalarning vakili – benzol. 1865 y F.A. Kekule tomondan benzolni ikkita to'zilish formulasi bilan kursatish taklif etilgan:



Rasm. 2.3. Benzol molekulasining tuzilishi

Oltita sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari benzol molekulasining skeletini tashkil etadi. Chamma S-S va S-N bog'lar bir tekislikda yotadi (rasm 2.3 a). Gibridlanmagan oltita r-atom orbitallari molekula tekisligiga perpendikulyar bo'lib bir-biriga parallel. Ularning o'zaro qoplanishi natijasida umumiy π -elektron buluti xosil bo'ladi, ya'ni aylana ta'sirlanish sodir bo'ladi (rasm 2.3 b). π -elektron buluti xalqali sistema butun xalqali sistema buyicha teng taqsimlangan. Umumiy π -elektron buluti tekislikni ustiga va ostida joylashgan bo'ladi (rasm 2.3, v va 2.3, g).

Benzolning o'zaro ta'sirlanish energiyasi 151 kkal/mol ga teng. Benzolni aromatik tuzilishini bo'zish uchun shuncha miqdorda energiya sarflash lozim.

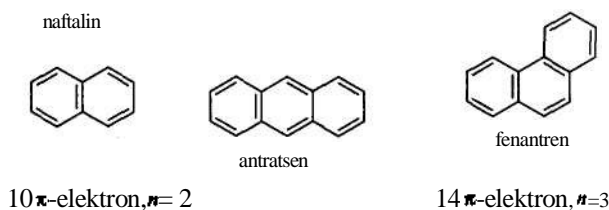
Tsiklik ta'sirlangan sistemalarni nazariy va eksperimental natijalarni urganish shuni ko'rsatadi-ki, yopiq zanjirli barcha sistemalar aromatik xususiyatga ega bulmasligi mumkin.

Birikma aromatik xossaga ega bo'ladi, qachon-ki u quyidagi aromatik mezonlarga javob beradi:

- Yassi xalqali δ -skeleti bo'lsa
- Chalqadagi barcha atomlarni qamrab oladigan yagona ta'sirlangan π -elektron sistema bo'lsa
- Chyukkel qoidasiga binoan sistemasi $4n+2n$ elektron bo'lsa, bu erda $n=0,1,2,3$ va x.k. xalqalar soni.

Benzol barcha aromatik mezonlarga javob bergani uchun aromatik xossaga ega. Tsiklobutadien ($4n+2=4$; $n=0,5$) yoki tsiklooktatetraen ($4n+2=8$; $n=1,5$) Chyukkel qoidasiga javob bermaydilar, shuning uchun ular aromatik xossaga ega emas.

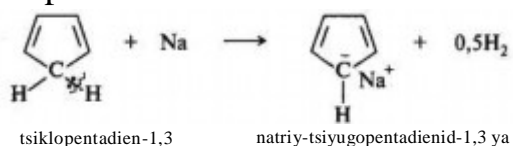
Qondensirlangan benzol xalqalaridan tashkil topgan naftalin, antratsen, fenantren kabi birikmalar xam aromatiklikning barcha mezonlariga javob beradi.



Bunday birikmalarda barcha uglerod atomlari sp^2 gibridlangan xolatda bo'lib, ularning r-orbitallari bir-biri bilan qoplanishdan xosil bo'lgan π -elektron buluti xalqadagi barcha uglerod atomlarini o'z ichiga qamrab oladi va π -elektronlar soni Chyukkel qoidasiga javob beradi. Ko'pgina polixalqali aromatik uglevodorodlar qontserogen xossaga ega bo'lgani uchun ular xozirgi kunda jadal urganilmoqda. Ba'zi qontserogen aromatik birikmalar maxorka tutinida borligi aniqlangan.

Benzol tuzilishiga ega bulmagan aromatik birimlar. Olti a'zoli xalqaga ega bulmasdan ba'zi xalqali ta'sirlangan sistemalar aromatik mezonlariga javob berib aromatik xususiyatiga ega bo'ladi. Shu bilan bir qatorda aromatik xususiyatga ayrim karbokationlar va karbonionlar xam ega.

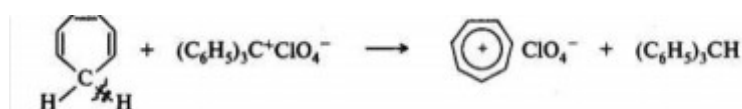
Tsiklopentadien molekulasi uglerod atomining birisi sp^3 gibridlangan xolatda bo'lib bush gibridlanmagan r orbitalga ega emas. Lekin metilen guruxidagi vodorod atomlari xarakatchan. Tsiklopentadienga tetragidrofuran ishtirokida natriy yoki 1,2-dimetoksietan ishtirokida natriy gidrid ta'sir ettirilganda kation ajralib tsiklopentadienil-ion xosil bo'ladi:



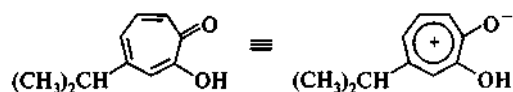
S-N bog'ni o'zulishi natijasida uglerod atomida ikkita elektron qoladi va bu elektronlarni sistemaga beradi. Bunday xolatda barcha uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan xolatda utadi, r orbitallari bir-biri bilan qoplanib umumiy π -elektron bulutini xosil qiladi va elektronlar soni Chyukkel qoidasi javob beradi. Shunga asosan xosil bo'lgan tsiklopentadienil anion aromatik xossaga ega bo'ladi.



Tsiklogeptatrien – ettita uglerod atomi va oltita π -elektron saqlovchi xalqali sistema. Aromatik xossaga ega emas, chunki metilen guruxidagi uglerod atomi sp^3 -gibridlangan xolatda bo'ladi undagi vodorod atomini gidrid-ioni xolda tortib olish natijasida tsiklogeptatrienil-kationi (tropiliy-kation) xosil bo'ladi:



Chosil bo'lgan kation aromatik mezonlariga javob beradi.



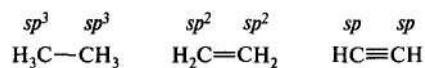
Bunda musbat zaryad butun sistema buylab teng taqsimlangan bo'lib xosil bo'lgan kation aromatik xususiyatga ega bo'ladi.

2.2. Molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri va uni o'zlash usullari

Molekuladagi atomlar elektron va fazoviy effektlar yordamida o'zaro ta'sirga ega. Elektron effektlar kovalent bogi bilan boglangan atomlar ta'sirini beliglaydi. Bunday jarayon ta'sirida elektron bulutlarini qayta taqsimlinishi qo'shni atomlardagi elektron xolatini o'zgarishiga olib keladi. O'rinbosarlarning ta'siri kimyoviy bog'lar orqali emas, balki fazo orqali o'zlashishi xam mumkin. Bunda o'rinbosarlarning fazoviy tuzilishi katta ahamiyatga ega.

2.2.1. Induktiv effekt

Kovalent bogning xossaligidan biri bu o'rinbosarlarning bir tomonga elektron bulutini siljish imqoniyati. Bir xil elementlarning atomidan tashkil topgan molekulada kovalent bogning elektron buluti teng taqsimlangan bo'ladi. Bunday bog qutbsiz xisoblanadi, masalan, etanda, etilenda, atsetilenda:

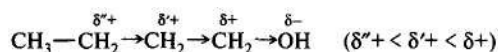


Ko'pgina xolatlarda uglerod atomi elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom bilan boglangan bo'ladi, masalan, galogen, kislorod, azot bilan. Shuning uchun galogen xosilalarda, spirtlarda, aminlarda, aldegid va ketonlarda qutblangan kovalent bog bo'ladi, chunki elektron buluti uglerod atomidan elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom tomon siljigan bo'ladi. Uglerod atomida qisman musbat zaryad (δ^+), geteroatomda esa qisman manfiy zaryad bo'ladi (δ^-):



Elektron bulutlarni qayta taqsimlanish σ -bog'lar buylab ko'zatiladi va buni natijasida induktiv effekt vujudga keladi. Induktiv effekt (J-effekt bu o'rinbosarlarning elektron ta'sirini zanjirdagi σ -bog'lar buylab o'zatilishi).

Induktiv effekt zanjir buyicha asta-sekin sunib boradi va odatda uchta-turtta bogdan so'ng u ko'zati olmaydi.



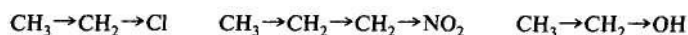
Grafik tarzda I-effekt strelka bilan ko'rsatiladi. Strelkani elektromanfiylik Poling shkalasi buyicha aniqlash mumkin:

Ayrim elementlarning Poling shkalasi buyicha elektromanfiyligi

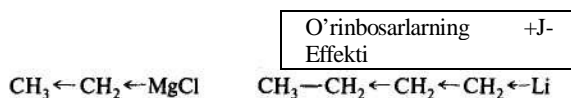
F	O	N	SI	Vg	Ch	S	S	H	P	Sx	Mg	Lx
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,6	2,5	2,5	2,1	2,1	1,8	1,2	1,0

Induktiv effektning yunalishini amaliy jixatdan qutbsiz S-N bog buyicha aniqlash mumkin, chunki vodorod atomini I-effekti nulga teng deb qabul qilingan. σ -bogning elektronlari o'rinbosarlar tomonga siljiganda urinbosar manfiy induktiv effekt namoyon qiladi (-I-effekt). Bunday o'rinbosarlar σ -bogli sistemaning elektron bulutini kamaytirib elektronoaktseptor o'rinbosarlar deyiladi. Ko'pchilik funksional guruxlar galogenlar, ON, NH₂, NO₂, va boshqalar manfiy I-effekt namoyon qiladi:

O'rinbosarlarning -I- Effekti



Zanjirdagi π -bog'larni elektron bulutini ko'paytiradigan o'rinbosarlar + I-effektni namoyon qilib elektronodonorlar deyiladi. Bularga elektromanfiyligi kam bo'lgan atomlar kiradi (Li; Mg; Na; Si va boshqalar), shuningdek ortiqcha elektron bulutga ega bo'lgan manfiy zaryadlangan atom yoki guruxlar:



sp^2 va sp - gibrirlangan xolatidagi uglerod atomi bilan boglangan alkil guruxlari xam +I-effekt namoyon qiladi. Masalan, propen molekulasida metil guruxdagi uglerod atomi sp^2 -gibrirlangan uglerod atomiga qaraganda kam elektromanfiy. Shuning uchun metil guruxi elektronodonor bo'lib uning ta'siri birinchi navbatda π -bog sezadi. π -bogdagi elektron bulutini siljishi egik strelka bilan ko'rsatiladi:



Alkil radikallar + I -effektini faqat eritmada namoyon qiladi, Gazli fazada esa - I -effekt xam namoyon qilishi mumkin. 2.4 jadvaldagi alkil funksional va guruxlarning induktiv effektlari kursatilgan.

Jadval 2.4. Ayrim o'rinbosarlarning elektron effektlari

Alkil guruxlar	+I	-	Elektronodonor
-O ⁻	+I	+M	
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-I	+M	
-OH, -OR	-I	+M	
-NH ₃ ⁺ , -NR ₃ ⁺	-I	-	Elektronoaktseptor
Galogenlar (F, Cl, Br, I)	-I	+M	
>C=O	-I	-M	
-COOH, -COOR	-I	-M	
-NO ₂	-I	-M	
-C≡N	-I	-M	
-SO ₃ H	-I	-M	

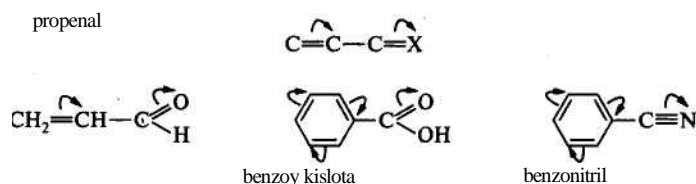
(R)

2.2.2. Mezomer effekt

Mezomer effekt yoki ta'sirlanish effekti (M-effekt) – bu o'rinbosarlarning elektron ta'sirini π -bog'lar buylab o'zatishidir.

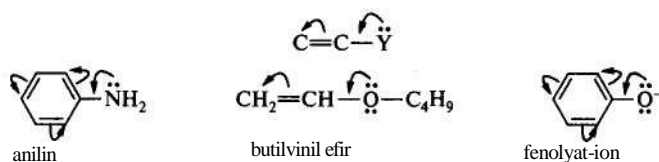
Induktiv effektdan farkli ravishda mezomer effekti sunmaydi. Ta'sirlangan sistemadagi elektron bulutini kamaytiradigan o'rinbosarlar (elektron bulutini o'ziga siljituvchi) manfiy mezomer effektini (-m-effekt) namoyon qilib elektronoaktseptorlar deyiladi. Bunday o'rinbosarlarga elektromanfiyligi yuqori bo'lgan geteroatom saqlagan o'rinbosarlar kiradi:

1 -M-Effekt



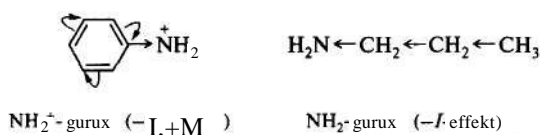
Ta'sirlangan sistemadagi elektron bulutini oshiradigan o'rinbosarlar (elektron bulutini o'zidan ta'sirlangan sistemaga siljitiv) musbat mezomer effektini (+M-effekt) namoyon qiladi. Bunday o'rinbosarlar elektronodonorlar deyiladi. Masalan, elektronodonor urinbosar aminoguruxi ta'sirida anilin molekulasida elektron bulutini qayta taqsimlanishi ko'zatiladi. Bunda elektron bulutini ko'p qismi orto va para xolatlarida tuplangan bo'ladi:

-I +M-Effekt



O'rinbosarlarning induktiv va mezomer effektlari yunalish buyicha to'g'ri kelmasligi mumkin. Masalan, anilinda aminogurux manfiy induktiv effekt va musbat mezomer effektlarini namoyon qiladi. Shu bilan birga kuchli musbat mezomer effekt bilan manfiy induktiv effekti qoplanadi.

Anilin mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda azot atomining protonlangan aminogurux musbat mezomer effektini namoyish qiladigan xususiyatini yuqotadi. Ammoniy ioni benzol xalqaga nisbatan kuchli elektronoaktseptor vazifasini bajaradi.



2.4 jadvalda ayrim o'rinbosarlarning induktiv va mezomer effektlari keltirilgan.

Induktiv va mezomer effektlari statik va dinamik xolatida xam birikmalarning xossalari ta'sir etadi.

3 bob

ORGANIK REAKTSIYALARNING TASNIFI

Kimyoviy jarayon davomida xar xil bog'larni o'zlashi va yangi bog'larni xosil bo'lishi ko'zatiladi. Bog'larni o'zlashi yoki xosil bo'lishi da ishtirok etadigan atom yoki atom guruxlar reaksiyon markaz deyiladi.

Reaksiyaga kirishayotgan modda – substrat, unga ta'sir etuvchi modda esa reagent deyiladi. Organik kimyoda yangi bogni xosil qilishda uglerod atomini etkazib beradigan molekula substrat vazifasini bajaradi.

3.1. Organik reaksiyalarning turlari va reagentlar

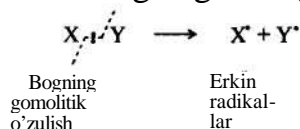
Organik reaksiyalarni tasniflash uchun quyidagilarni inobatga olish kerak:

- Reaksiya kirishayotgan moddalardagi bog'larni o'zgarish xarakteriga
- Reaksiyani yunalishiga
- Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etuvchi molekular soniga

3.1.1. Substrat va reagentdagi bog'larni o'zgarish xakteri

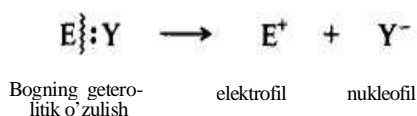
Bunga asosan radikal, ion va kelishilgan reaksiyalar kirishi mumkin.

Radikal reaksiyalar. Kovalent bogni gomolitik o'zulishida bittadan juftlashmagan elektronga ega bo'lgan radikallar xosil bo'ladi.

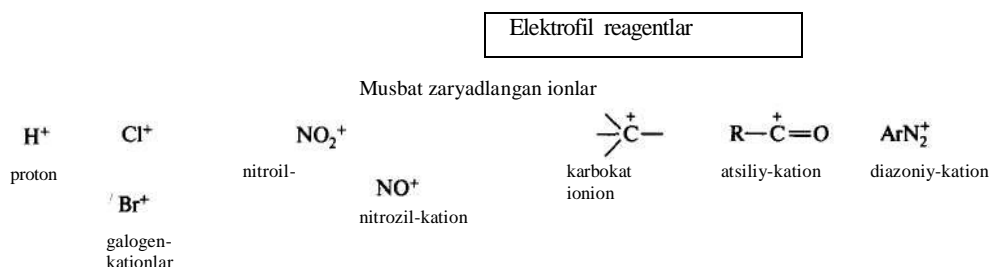


Erkin radikal – juftlashmagan valent elektronga ega bo'lgan atom yoki atom guruxlari, radikallar, galogen atomlari Br, Cl, gidroksil NO· gidroperoksil NOO·, alkilperoksil ROO· va alkil radikallar misol bo'ladi. Juftlashmagan elektron xisobiga erkin radikallar beqaror bo'lib, reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'ladi, chunki ular tashqi energetik pogonasini turgun bo'lgan oktetgacha tuldirishga xarakat qiladi.

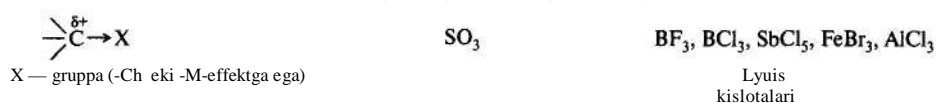
Ionli reaksiyalar. Kovalent bogni geterolitik o'zulishida elektron jufti bironta sherikka utadi. Bunda elektrofil va nukleofil zarrachalar xosil bo'ladi:



Elektrofil reagentlar – bu sherikning elektron jufti xisobiga yangi kovalent bogni xosil qiladigan zarrachalar (E yoki E⁺ xolda belgilanadi). Nukleofil reagentlar – sherigiga yangi kovalent bogni xosil qilish uchun elektron juftini beradigan zarracha (:NH yoki N₃ xolda belgilanadi). Quyida ayrim elektrofil va nukleofil reagentlar keltirilgan:

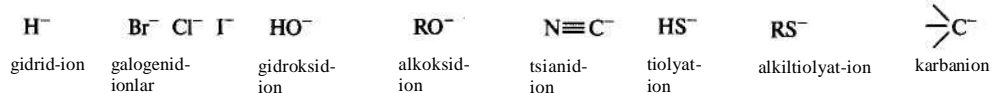


Elektronkamchil markazga ega bo'lgan neytral molekularlar

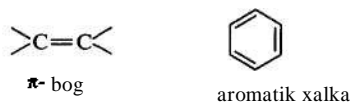


Nukleofil reagentlar

Manfiy zaryadlangan ionlar



Elektronlar-donorlari



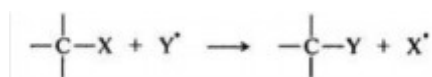
Kelishilgan (sinxron) reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda eski bog'larni o'zlashi yangi bogni xosil bo'lishi bir vaqtning o'zida sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalar xalqali oraliq xolat orqali sodir bo'ladi. Bu turdagi reaksiyalar pertsiklik reaksiyalar deyiladi.

3.1.2. Reaksiyalarni yunalishi buyicha.

Yunalish jarayon buyicha organik reaksiyalar bir nechta asosiy turga bo'linadi.

Urin olish reaksiyalari. Ular S xarfi bilan belgilanadi. Chujum qiluvchi reagentning tabiatiga ko'ra urin olish reaksiyalari bo'lishi mumkin radikal, elektrofil va nukleofil:

Radikal urin olish S_R



Nukleofil urin olish S_N



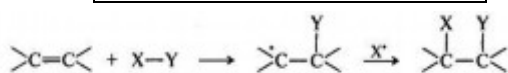
Elektrofil urin olish S_E



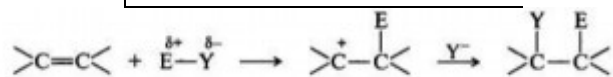
Substrat xosil qiluvchi gurux deyiladi. Elektron juftisiz ketuvchi gurux elektrofil, elektron jufti bilan ketuvchi esa – nukleofil deyiladi.

Birikish reaksiyalari. Bunday reaksiyalar A xarfi bilan belgilanadi. Qo'sh bogga birikish reaksiya uchta mexanizm buyicha borishi mumkin:

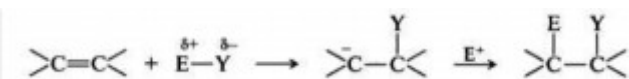
Radikal birikish A_R



Elektrofil birikish A_E



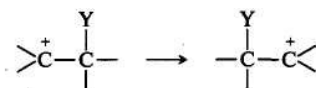
Nukleofil birikish A_N



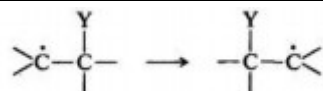
Ajratib olish reaksiyalari (eliminirlanish). Ular E xarfi bilan belgilanadi. Ch va U bir vaqtni o'zida ketma-ket ketishi mumkin yoki qo'shilishi mumkin.

Qayta guruxlanish. Qayta guruxlanish natijasida atom yoki atom guruxlarini boshqa atomga utishi ko'zatiladi (migratsiya).

Radikal kayta guruxlanish

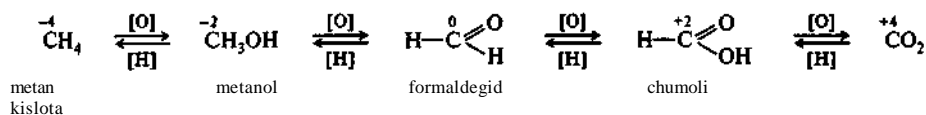


Nukleofil kayta guruxlanish

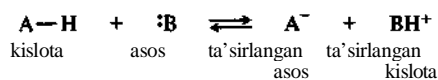


Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda uglerod atomining oksidlanish darajasi o'zgaradi. Oksidlanish jarayon – bu organik substratdan oksidlovchi-reagent tomonga elektronlarni utishi, qaytarilish jarayoni esa reagentning elektronini organik substratga berishi.

Organik birikmalarning oksidlanishi bu qo'sh bogni xosil bo'lishi yoki uglerod atomi va elektromanfiyligi yuqori bo'lgan geteroatom urtasida yangi bogni xosil bo'lishi bilan xamda vodrodni berishi bilan boradigan jarayondir. Qaytarilish jarayon esa oksidlanish jarayonga teskari bo'lgan jarayondir. Oksidlanish-qaytarilish jarayon metanni karbonat anhidridiga utish jarayoni misolida kursatilgan:



Kislota-asosli ta'sirlanish. Bularga ionli dissotsiatsiya qaytar reaksiyalar kiradi:



4 bob

ORGANIK MOLEKULALARNING FAZOVIIY IZOMERIYASI

Organik birikmalarga to'zilish izomeriyadan tashqari fazoviy izomeriya (stereoizomeriya) xam xos. **Stereoizomerlar** – bu bir xil to'zilishga ega bo'lgan birikmalar, ya'ni atomlarni boglanish tartibi bir xil, lekin fazodagi joylashishi xar xil bo'lgan birikmalardir.

Stereoizomerlar qonfiguratsion va qonformatsion bo'lishi mumkin. Individual shakl xolda bo'lishi mumkin, ya'ni ma'lum darajadagi qonfiguratsion barqarorlikka ega. Ularni xar qaysisini aloxida modda sifatida ajratib olish mumkin.

Qonformatsion stereoizomerlar esa molekulaning ayrim bulakchasini yakka bog atrofida burilishi natijasida xosil bo'ladigan qonformatsiyalar.

Stereoizomerlar enantiomerlar va diasteoreomerlarga bo'linadi.

Enantiomerlar – bu jism va uning ko'zgodagi aksi deb qarash mumkin bo'lgan stereoizomerlar.

Disatereomerlar-bu jism va uning ko'zgodagi aksi deb qarash mumkin bulmagan stereoizomerlar.

4.1. Molekulaning fazoviy tuzilishini kursatish usullari.

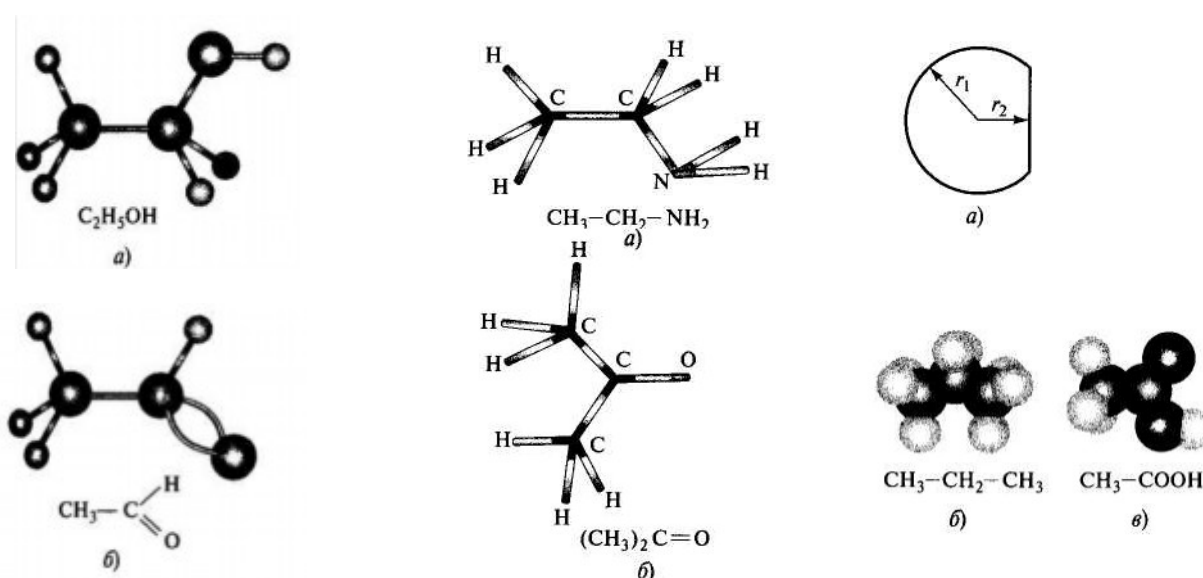
Molekulaning fazoviy tuzilishini tekislikda kursatish uchun turli xil stereokimyo va proektsion formulalar ishlatiladi.

Molekular modellarning bir nechta turlari mavjud.

Sharosterjenli model. Bunda molekulaning tarkibiga kiruvchi atomlarni ko'rsatadigan rangli zoldirlar yordamida model yigiladi. (rasm 4.1). Sharosterjenli model yordamida molekuladagi valent burchaklar aniq ko'rsatiladi, ammo yadrolararo masofa taxminiy bo'ladi, chunki zoldirlarni biriktiradigan chuplarning o'zunligi bog'larning o'zunligiga to'g'ri kelmaydi.

Dreyding modeli. Bunday model erdamida molekuladagi burchak xamda bog'larning o'zunligi aniq kursatish mumkin. (rasm 4.2).

Yarimsferik model. Bunday modellar yordamida valent burchaklar bilan bir qatorda atomlarning shaklini, atomlararo masofani, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va aromatik bog'lar bilan birikkan uglerod atomlarning, shuningdek oddiy yoki qo'sh bog bilan birikkan kislorodning shakllarini aloxida – aloxida kursatish mumkin (rasm 4.3).

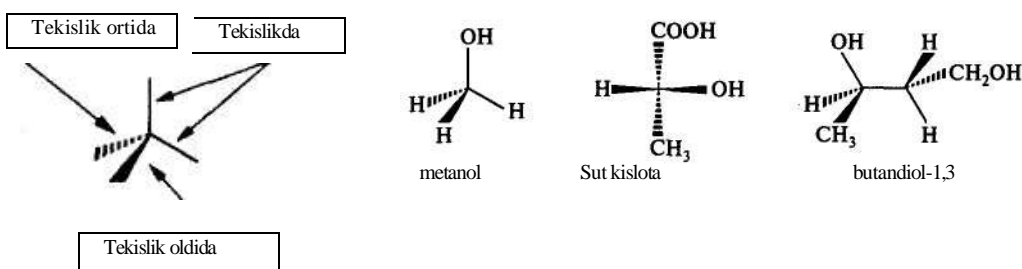


Rasm. 4.1. Etanol (a) va atsetaldegidni (b) sharosterjenli modeli

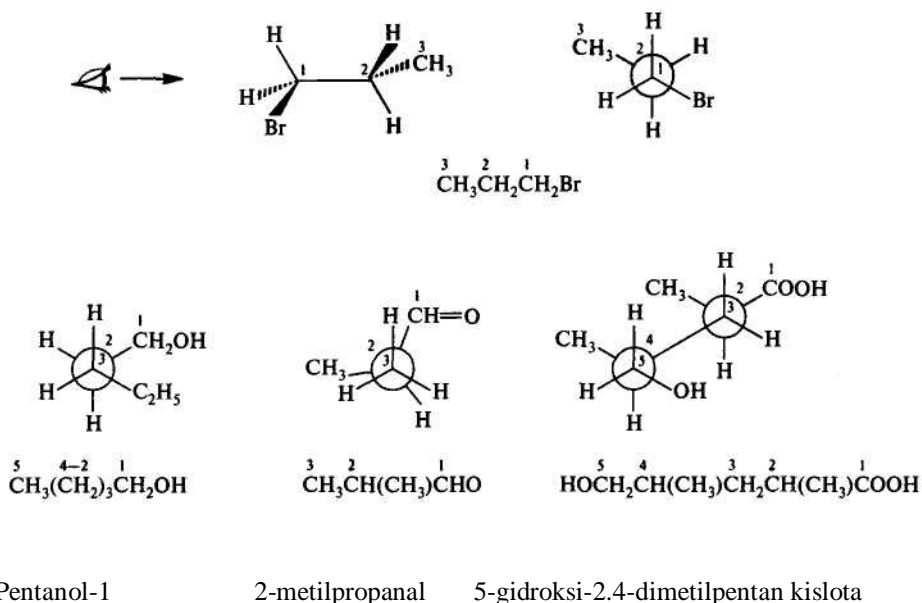
Rasm.4.2. Etilamin (a) va atsetonni (b) Dreyding modeli

Rasm. 4.3 Yarimsferik modellar

Fazoviy kimyoviy formulalar. Ular tetraedrik va trigonal uglerod atomlarini saqlovchi molekularning tuzilishini ifodalash uchun ishlatiladi. Bunda fazo tekisligida joylashgan bog'lar oddiy chiziq bilan, fazo tekisligidan chiqib ko'zatuvcchi tomon yunalgan bog'lar qora uchburchak, ko'zatuvcidan yunalgan bo'lsa shtrixlangan uchburchak bilan ko'rsatiladi:

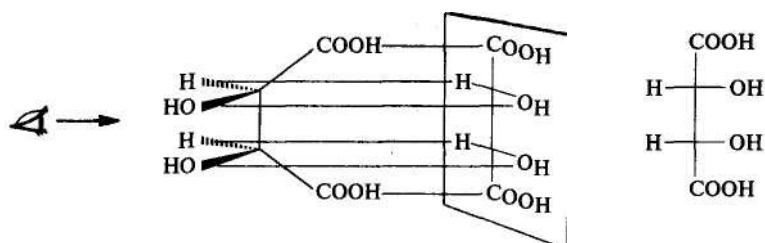


Nyumen tasviriy (proektsion) formulalari. Bunday formulalarda molekuladagi ikkita uglerod atomi bitta tekislikda joylashtiriladi. Ko'zatuvciga yaqin joylashgan uglerod atomi nuqta bilan, o'zoqda joylashga uglerod atomi esa aylana bilan belgilanadi. Qolgan bog'lar 120° burchak ostida oddiy chiziq bilan ko'rsatiladi. Nyumen tasviriy formulalarni ko'p atomli molekularga xamda tsiklik to'zishga ega bo'lgan molekularga qullash mumkin.



Fisher tasviriy formulalar. Bunday formulalar yordamida assimetrik uglerod

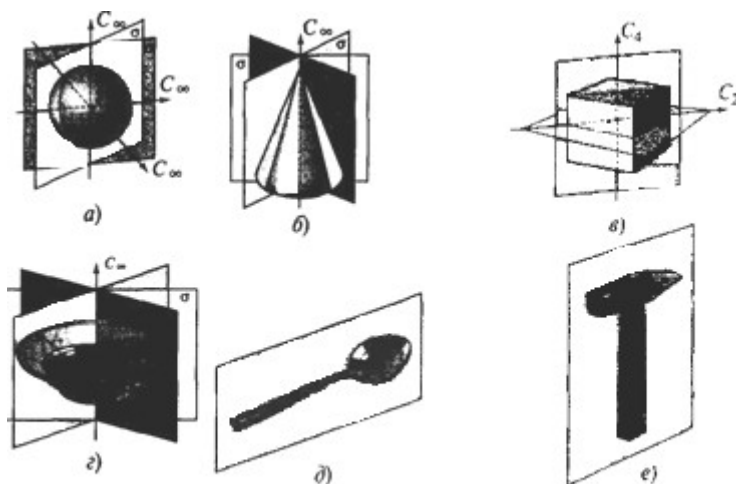
atomini saqlagan molekular tasvirlanadi (turtta xar xil urinbosar bilan boglangan uglerod atomi assimetrik uglerod atomi deyiladi). Tasvirda ko'zatuvtchi tomon yunalgan bog'lar gorizontol, ko'zatuvtchidan yunalgan bog'lar esa vertikal ko'rsatiladi. Masalan, quyida vino kislotaning Fisher tasvirida kursatilgan:



4.2. Konfiguratsion fazoviy izomerlar.

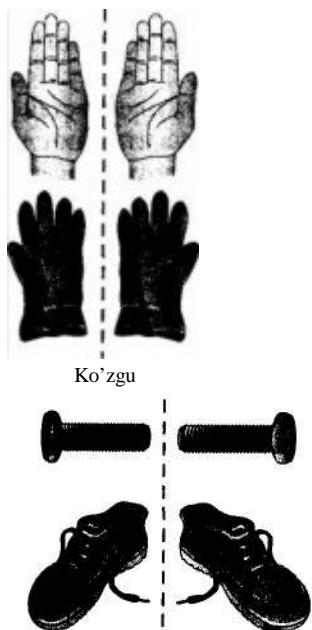
4.2.1. Chirallik

Atrofimizdagi barcha buyumlarni simmetriya elementlarni bor yoki yuqligiga qarab xiral va axirallarga bulish mumkin. Chiral deb ko'zgudagi aksi bilan to'gri kelmaydigan jismlar deyiladi. Chiral molekularlarda simmetriya tekisligi va simmetriya markazi bulmaydi. (rasm 4.5). Agarda bo'lsa bunday molekular axiral bo'ladi (rasm 4.4).

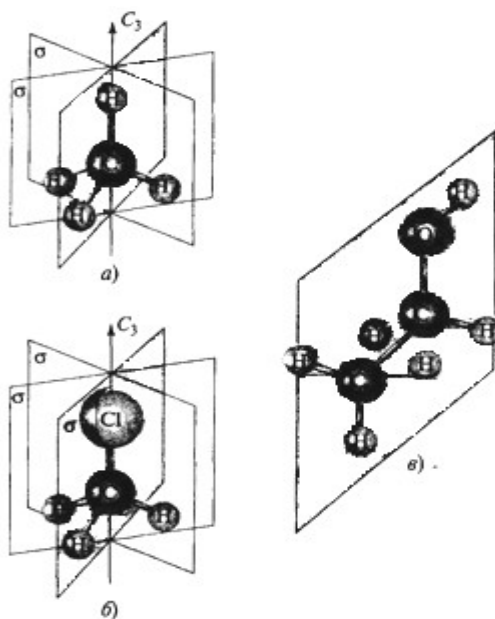


Rasm. 4.4. Axiral jismlar

Masalan metan, xlormetan molekulari axiral molekular (rasm 4.5, a,b).

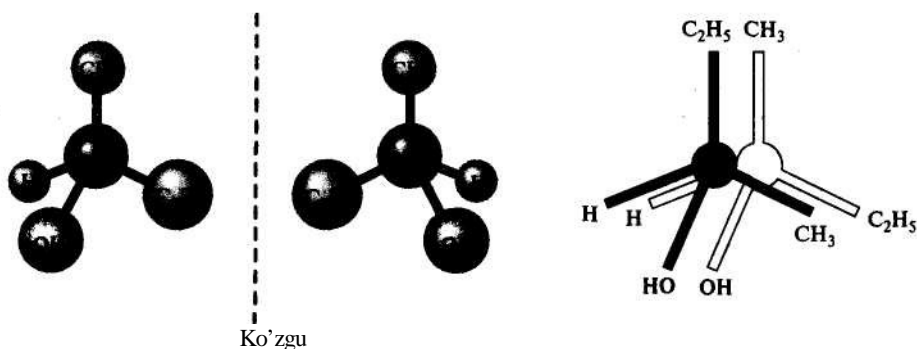


Rasm. 4.5. Chiral jismlar



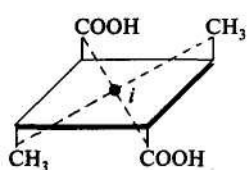
Rasm. 4.6. Axiral molekullardagi simmetriya tekisligi

Butanol-2 molekulasini kurib chiqadigan bo'lsak, bunday molekula xiral bo'ladi, chunki bunda assimetrik uglerod atomi mavjud bo'lib, simmetriya tekisligi va simmetriya markazi mavjud emas (rasm 4.7).

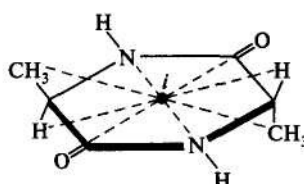


Rasm. 4.7. Butanol-2 fazoviy izomerlarning xiral molekullar

Simmetriya tekisligi emas, balki simmetriya markazga ega bo'lgan axiral molekullar mavjud. Masalan, 2,4-dimetilsiklobutan-1,3-dikarbon kislota va trans-3,6-dimetilpmetilpiperazindion-2,5 larning fazoviy izomeriyalari:



2,4-dimetilsiklobutan-1,3-dikarbon kislota



trans-3,6-dimetilpiperazindion-2,5

4.2.2. Nisbiy va absolyut qonfiguratsiya

Absolyut qonfiguratsiyani, ya'ni fazoda xiral markaz atrofida o'rinbosarlarning xaqiqiy joylanishini aniqlash imqoniyati faqat zamonaviy fizik-kimyoviy usullar, jumladan rentgen to'zilish taxlil usuli vujudga kelgandan keyin yaratildi. Absolyut qonfiguratsiyasi aniqlangan birinchi birikma (+) – vino kislota buldi.

Absolyut qonfiguratsiyani topish ancha murakkab jarayondir. Biroq ko'pdan-ko'p birikmalarning xar biri uchun absolyut qonfiguratsiyani topishga extiyoj xam yuq. Bir necha birikmalarning absolyut qonfiguratsiyasi aniqlangandan keyin qolgan birikmalarning qonfiguratsiyasini etalon birikmalarning absolyut qonfiguratsiyasi bilan taqqoslab aniqlash imqoniyati tugildi. Ana shu yul bilan aniqlangan qonfiguratsiya **nisbiy** qonfiguratsiya deb ataladi.

Yuqorida kurib utganimizdek, M.A.Rozanov ana shunday etalon birikma-**qonfiguratsion standart** sifatida ungga va chapga buruvchi glitserin aldegidlarni taklif qildi. Bunda u ixtiyoriy ravishda glitserin aldegidning ungga buruvchi enantiomeri D, chapga buruvchi enantiomeri esa L-qonfiguratsiyaga ega deb qayd qildi.

(+)-Glitserin aldegid uchun ixtiyoriy ravishda qayd etilgan D-qonfiguratsiya keyinchalik tajriba yuli bilan tasdiqlandi va u absolyut qonfiguratsiya deb e'tirof etildi. Shunday qilib, D va L bosh xarflari fazoviy kimyoviy nomlar majmuining belgilari bo'lib qoldi. Chozirgi vaqtda molekulasida xirallik markazi bo'lgan birikmalar D-va L-fazoviy kimyoviy qatorlarga bo'linadi. Agar Fisherning tasviriy formulasida $-ON-NH_2$, galogenlar kabi funktsional guruxlar vertikal chiziqning o'ng tomonida, vodorod atomi esa chap tomonida joylashsa, bunday birikmalar D-fazoviy kimyoviy qatorga, aksincha joylashganda esa L-fazoviy kimyoviy qatorga kiritiladi.

Shuni aytish kerakki, burish belgisi bilan qonfiguratsiya orasida o'zviy bogliqlik yuq, xamma vaqt xam D-qatordagi moddalar ungga, L-qatordagi chapga buravermaydi, chunki burish faqat atomlar va atom guruxlarining umumiy joylashishiga emas, balki qaysi guruxning xirallik markazi bilan boglanligiga bogliq. Masalan, vodorod va gidroksil guruxlarning xiral uglerod atomiga nisbatan qanday joylashishiga qaraganda D-sut kislota D-glitserin aldegidga uxshaydi, ammo D-glitserin aldegid ungga (+), D-sut kislota esa chapga (-) buradi. L-glitserin aldegid va L-sut kislotalar xam N va ON larning bir xil joylashganligiga qaramay qutblanishi tekisligini qarama-qarshi tomonga buradi.

Shunday qilib, faqat qonfiguratsiyani emas, balki qutblanish tekisligini burishni xam ifodalash lozim bo'lsa, moddalar nomining oldiga D yoki L xarfigina emas, balki ungga burishni ifodalovchi (+) yoki chapga burishni ifodalovchi (-) ishoralar xam quyiladi.

Enantiomerlar bir-biriga juda o'xshash bo'lsa-da, aynan bir xil emas, chunki bir izomerning molekulyar nusxasi xamma funktsional guruxlari bilan ikkinchi izomer nusxasining funktsional guruxlariga mos tushmaydi. Enantiomerlar yoki optik antipodlar orasidagi bu farqni yaqqol kursatish uchun ularning tasviriy yoki qonfiguratsion formulalarini xosil qilinadi. Enantiomerlarni tekislikda tasvirlash uchun Fisherning tasviriy formulalaridan foydalaniladi. Bunda qogoz tekisliga

tetraedrning tasviri tushiriladi. Tetraedrning uch ulchovli fazoda qanday joylashganligiga va uni ko'zatuvcchi qaysi tomondan ko'zataetganligiga bogliq xolda bitta birikma uchun bir necha tasvir (proektsiya) olinishi mumkin. Shuning uchun tetraedrni joylashtirish qoidalariga rioya qilish kerak. Masalan, oksikislotalar (shuningdek aminokislotalar, galogenkislotalar) da tetraedr shunday joylashtiriladiki, bunda karboksil gurux tetraedrning yuqorisida, ko'zatuvcchi tomonga qaragan gorizonta qirrada esa vodorod atomi va gidroksil (shuningdek amino gurux, galogenlar) joylashgan bo'ladi.

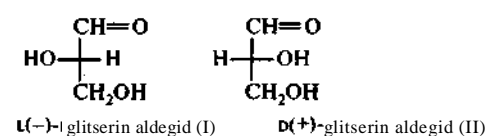
Tetraedrning markazida joylashgan assimetrik uglerod atomi tasvirda shu uglerodni karboksil bilan boglab turgan vertikal chiziqning gorizonta chiziq bilan kesishgan nuqtasida joylashtiriladi va simvol bilan belgilanmaydi. Gorizonta chiziqda ko'zatuvcchi tomonga karboksil grupp, pastiga esa ko'zatuvcchidan o'zoqda joylashgan urinbosar grupp, pastiga esa ko'zatuvcchidan o'zoqda joylashgan urinbosar quyiladi. Natijada sut kislota enantiomerlarining Fisherning tasviriy formulalari bilan ifodalangan tasviri xosil qilinadi.

Bu formulalardan kurinib turibdiki, assimetrik uglerod atomiga birikkan vodorod va gidroksil turlicha joylashgandir. Bu esa sut kislota tasviriy formulalarining bir-biridan farq qilishini ko'rsatadi. Bundan tashqari, vodoroddan boshlab karboksil grupp orqali gidroksil grupp tomon strelka utkazilganda ularning bir-biriga qarma-qarshi yunalganligiga amin bulamiz.

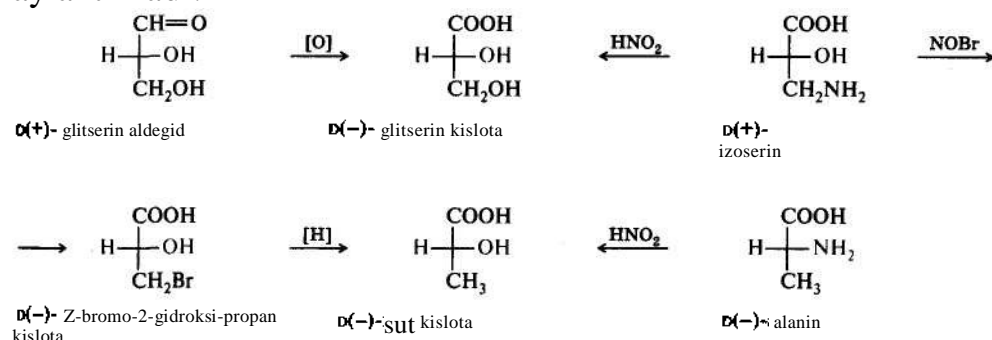
Chush, qaysi bir tasviriy formulaga ungga buruvchi izomer gusht-sut kislota, qaysi biriga chapga buruvchi izomer-maxsus sut kislota to'gri keladi?

Bu muammoni xal qilish uchun sut kislota enantiomerlarining qonfiguratsiyasini ungga va chapga buruvchi D-(dextrum-ung) va L-(laevus-chap) glitserin aldegidining qonfiguratsiyasi bilan taqqoslanadi:

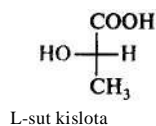
1906 yili rus olimi M.A.Rozanov optiq faol moddalarning nisbiy qonfiguratsiyasini aniqlash uchun **qonfiguratsion standart** sifatida glitserin aldegidining enantiomerlarini taklif qildi.



Optiq faol moddani glitserin aldegid bilan taqqoslash u yoki bu kimyoviy o'zgartish yordamida amalga oshiriladi, masalan D-glitserin aldegid D-sut kislota aylantiriladi:



Demak, maxsus sut kislota D-qonfiguratsiya, gusht-sut kislota ega L-qonfiguratsiya to'gri keladi:



Sut kislota uchinchi turining, ya'ni optiq faol emas achigan kislotaning tuzilishini L.Paster aniqladi. Optiq faol emas sut kislota teng miqdordagi o'ng va chapga buruvchi izomerlarning aralashmasidan tashkil topgan, ularning molekulari juft-juft bo'lib birikkandir. Bunday birikishda bir izomer molekulasining ungga burishi boshqa optiq faol izomerning chapga burishi bilan tamoman yuqotiladi-natijada modda optiq faol bulmay qoladi. Demak, achigan sut kislota ratsemt ekan.

Ratsemt deb ikkita enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmaga deyiladi. Ular optiq faol bulmaydi.

4.2.3. Ratsemtlarni enantiomerlarga ajratish.

Tabiiy manabalar bioorganik va biologik kimyoning xar xil optiq faol birikmalarga bo'lgan extiyojini qondira olmaydi. Shu tufayli kerakli aloxida enantiomerlarni olish uchun amalda ratsemtlarni enantiomerlarga ajratish usullaridan foydalaniladi.

Ko'pchilik xollarda optiq antipodlardan biri biologik faollikka ega bo'lib, ikkinchisi esa yo biologik faol bulmaydi, yoki kamroq faollik namoyon qiladi. Shuning uchun ratsemt moddalarni enantiomerlarga ajratish muxim amaliy axamiyatga ega.

Ratsemtlarni enantiomerlarga ajratish usullari, asosan, uch xil bo'lib, bu usullarning birinchisini mashxur frantso'z olimi Lui Paster o'zum kislotada urgangan.

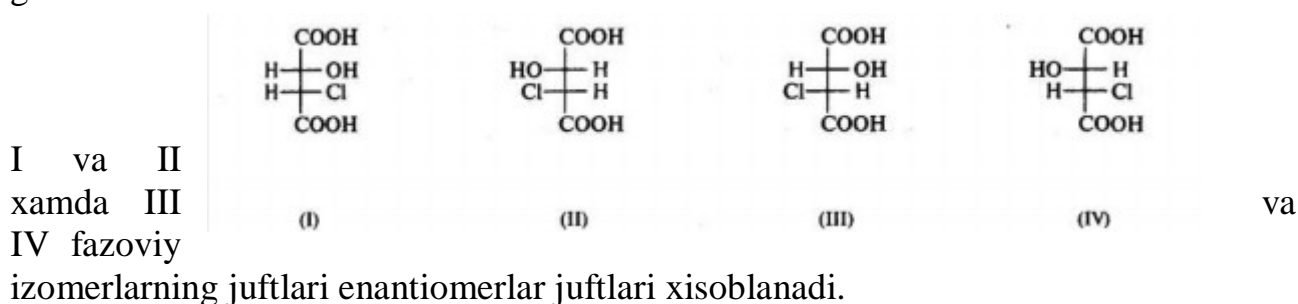
1. Mexanik usul bilan ajratish. Ratsemt moddalarning to'zlari ma'lum sharoitda ikki xil shaklga ega bo'lgan kristallar xosil qiladi. Bu kristallar bir-biriga nisbatan jism va uning ko'zgdagi tasviri kabi shaklga ega bo'ladi. Bunday kristallarni tashqi kurinishiga qarab mexanik usul bilan, ya'ni pintset yordamida ajratish mumkin. 1848 yili L.Paster shu usulni qullab o'zum kislotaning natriy-ammoniyli qo'sh to'zi kristallarini ungga va chapga buruvchi izomerlarga ajratdi. Bu usul xozirgi vaqtda qullanilmaydi.

2. Biologik usul bilan ajratish. Odatda mikroorganizmlar faqat bir xil enantiomerni (yoki ungga, yoki chapga buruvchi fazoviy izomerni) iste'mol qiladi, natijada ikkinchi enantiomerni ajratib olishga imqoniyat bo'ladi. Masalan, o'zum kislota eritmasida yaxshi rivojlanadigan siyox zamburugi D-(+)-vino kislotani iste'mol qiladi va ma'lum vaqt utgach eritmada faqatgina L(-)-vino kislota qoladi. Bu usulda enantiomerlardan biri yuqoladi, shunga qaramay amalda keng qullanilmoqda. Masalan, L- α -amino kislotalar xozirgi vaqtda sanoat miqyosida shu usul bilan olinmoqda.

3. Kimyoviy usul bilan ajratish. Bu usulda ratsemt optiq faol modda bilan reaksiyaga kiritilib fizikaviy xossalari bilan farqlanadigan diastereomerlarga aylantiriladi. Sungra esa diastereomerlar eruvchanligiga yoki boshqa fizikaviy xossasiga qarab ajratiladi. Masalan, o'zum kislotani optiq faol tsinxonin alkaloidi ishtirokida optik antipodlarga ajratishni ko'raylik.

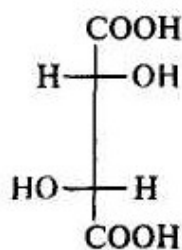
4.2.4. π-Diastereomerlar.

Ikkita va undan ortiq xiral markazga ega bo'lgan birikmalar diastereomerlar xolatida bo'lishi mumkin. Assimetrik uglerod atomini ortishi bilan fazoviy izomerlarning soni ortib boradi. Ularning soni Vant-Goff formulasi buyicha xisoblanadi: $N=2^n$, bu N-fazoviy izomerlarning soni, n-xiral markazlarning soni. Ikkita assimetrik uglerod atomli molekula turtta fazoviy izomerga ega. Masalan, 2-gidroksi-3-xlorobutandi kislota:

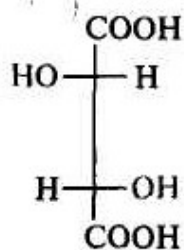


Ikkita xirallik markazi birikmalarning vakili vino kislota NOOS-SNON-SNON-SOON dir. Yuqoridagi formulaga ko'ra vino kislota ikki juft enantiomerlar va ikkita ratsemat (xammasi bo'lib 6 ta turi) xolida bo'lishi kerak. Chaqiqatda esa vino kislotaning 4 ta turi ma'lum.

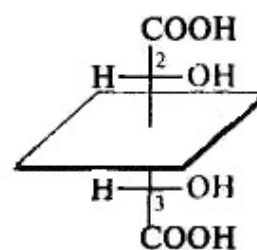
D-(+)-vino kislota (I) birinchi marta K.Sheele tomonidan 1769 yili vino toshi-o'zum sharbati bijgatilganda xosil bo'ladigan chukmadan ajratib olingan. Ungga buruvchi D-vino kislotaga suv qo'shib asta-sekin qizdirilganda u **mezovino yoki antivino** (III) kislotaga, sungra esa o'zum kislotaga



D vino kislota



L vino kislota



mezovino kislota

aylanadi. Mezovino va o'zum kislotalar optik faol bulmagan birikmalardir.

Mashxur frantso'z biyokimyogari Lui Paster o'zum kislotaning xosslarini urganish borasida o'zum kislotaning qo'shloq-ammoniy-natriy to'zi xosil qilgan kristallar bir xil bulmay, bir-biriga xuddi jism va uning ko'zgdagi tasviri singari o'xshash ekanligiga etibor berdi. U xar ikki turdagi kristallarni ajratib oldi. Ma'lum buldiki, bir turdagi kristallar etritmasi qutblangan nur tekisligini ungga, boshqa turdagi kristallar eritmasi esa chapga burar ekan. Shunday qilib, Paster birinchi bo'lib optik izomerlar aralashmasini optik antipodlarga ajratdi va o'zum kislotadan tabiatda

uchramaydigan chapga buruvchi L-vino kislotani ajratib oldi.

Shunday qilib, vino kislotaning turtta turi aniqlandi: unga buruvchi tabiiy D-vino kislota, chapga buruvchi L-vino kislota, ularning teng miqdordagi aralashmasi – o'zum kislota va mezovino kislota. Vino kislotalarning bir-biridan farqi optik izomeriya bilan tushuntiriladi.

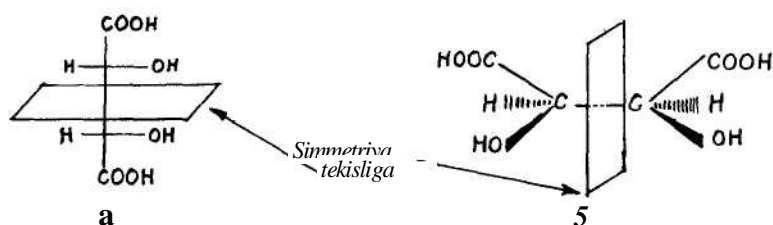
Vino kislotada ikkita xiral uglerod atomi borligini xisobga olgan holda, atom va atomlar guruxlarini xar bir xiral markazga turlicha joylashtirib yuqoridagi tasviriy formulalarni xosil qilamiz. Vino kislota enantiomerlarini D- va L-qatorga ajratganda «gidroksikislota kaliti» qoidasiga rioya qilinib, bunga binoan «yuqoridagi» xiral uglerod atomining konfiguratsiyasi e'tiborga olinadi.

Fazoviy izomerlarni yuqoridagi tasviriy formulalar orqali ifodalash E Fisher tomonidan tavsiya etilgan bo'lib, bu formulalarda gorizontaal va vertikal chiziqlarning kesishish nuqtasi xiral uglerod atomini ifodalaydi

Shunday qilib, I va II formulalar enantiomerlar formulasi bo'lib, Ularning teng miqdordagi aralashmasi optik faol bulmagan o'zum kislotasidir.

III formulaning yuqori yarmida vodorod, karboksil va gidroksil guruxlar soat strelkasi yunalishi buyicha, demak ular qutblanish tekisligini unga buradi. Biroq formulaning pastki yarmidagi xuddi shu guruxlar soat strelkasiga qarshi yunalishda joylashgan, demak ular qutblanish tekisligini chapga buradi. Formulaning yuqori va pastki yarmidagi guruxlar mutlaqo bir xil bo'lgani uchun molekuladagi unga va chapga burishlar bir-birini muvozanatlaydi. Natijada modda ikkita xiral uglerod atomi saqlasada, optik faollikka ega bulmaydi. Demak, III formula mezovino eki antivino kislota formulasidir. Mezovino kislota—xirallik markazlari saqlagan, ammo simmetriya tekisligining mavjudligi tufayli axiral bo'lgan molekulalarga misoldir. Mezoformalanish mavjud bula olishi xiral markazlarning mavjudligi molekulaning xiral bo'lishi uchun birdan-bir va etarli sharti emas degan fikrni tasdiqlaydi

Shuni aytish kerakki, o'zum kislotani optik antipodlarga ajratish mumkin, mezovino kislotani esa optik antipodlarga ajratish mumkin zmas, chunki uning xar bir molekulasi faol emas

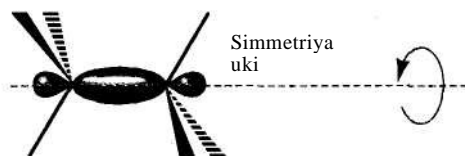


Rasm 4.8. Mezovino kislota molekulasining simmetriya tuzilishi (a — Fisherning tasviriy formulasi, b — fazoviy kimeviy formula)

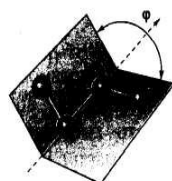
D-(+)-vino kislota bilan mezovino kislota yoki L-(-)-vino kislota bilan mezovino kislota o'zaro π -diastereomerlardir.

4.3. Qonformatsiyalar

Qonformatsiya – bu molekuladagi atomlarning joylashuvidir. Ular molekuladagi atomlarning yadrolarini bir-biriga nisbatan burilishi natijasida vujudga keladi. Bitta bulakchani ikkinchi bulakchaga nisbatan burilishi natijasida bog'lar o'zilmaydi:



Qonformatsiyani asosiy tavsifi torsion burchakdir:

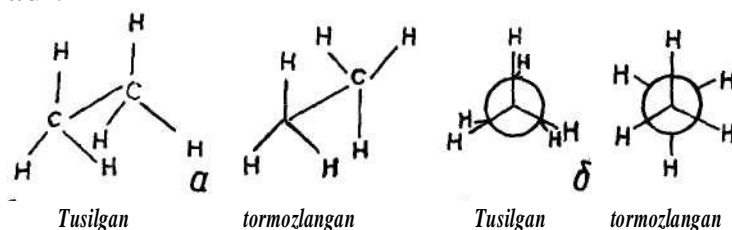


Burish uki

4.3.1. Atsiklik birikmalarning qonformatsiyalari.

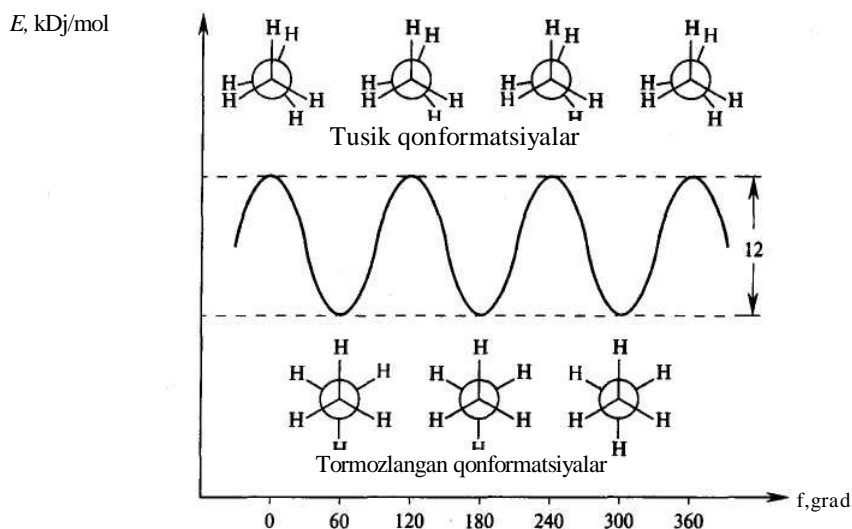
Fazoda o'rinbosarlari bir-biriga nisbatan yaqin joylashib maksimal energiyaga ega bo'lgan qonformatsiyalar tusiq qonformatsiyalar deyiladi.

Fazoda o'rinbosarlari bir-biriga nisbatan o'zoq xolatda joylashgan xamda kam energiyaga ega bo'lgan qonformatsiyalar tormozlangan qonformatsiyalar deyiladi. Yuqorida aytilganlarni etan molekulasi misolida kurib chiqish mumkin. Etan molekulasidagi metil guruxlarining bemalol aylana olishi tufayli unda son-sanoqsiz qonformatsiyalar mavjud. Ikkita metil guruxning vodorod atomlari bir-birining ustida joylashgan bo'lsa tusilgan qonformatsiya deb ataladigan eng beqaror fazoviy xolat namoyon bo'ladi (4.9-rasm, a). Bu qonformatsiyaning beqarorligiga asosiy sabab, undagi bir-biridan kochishga intilayotgan vodorod atomlarining eng yaqin masofada joylashganligidir. Bu atomlarning bir-biridan kochishi tufayli etanning tusiq qonformatsiyasi boshqa qonformatsiyalarga, pirovardida eng barqaror qonformatsiyaga utadi. Bunday xolatda bitta metil guruxning vodorod atomi boshqa metil guruxning ikkita vodorod atomlari urtasida turibdi deb faraz qilish mumkin (4.9- rasm, b). Barqaror qonformatsiyada bitta metil guruxning vodorod atomlari boshqa metil gurux vodorod atomlaridan eng o'zoq masofada joylashgan bo'ladi.



4.9 rasm Etan molekulacining tusilgan (1) va tormozlangan (2) qonformatsiyalarni Nyumanning gasviriyl formulalari bilan ifodalash a — perspektiv formula lap, b — Nyumanning tasviriyl formulalari

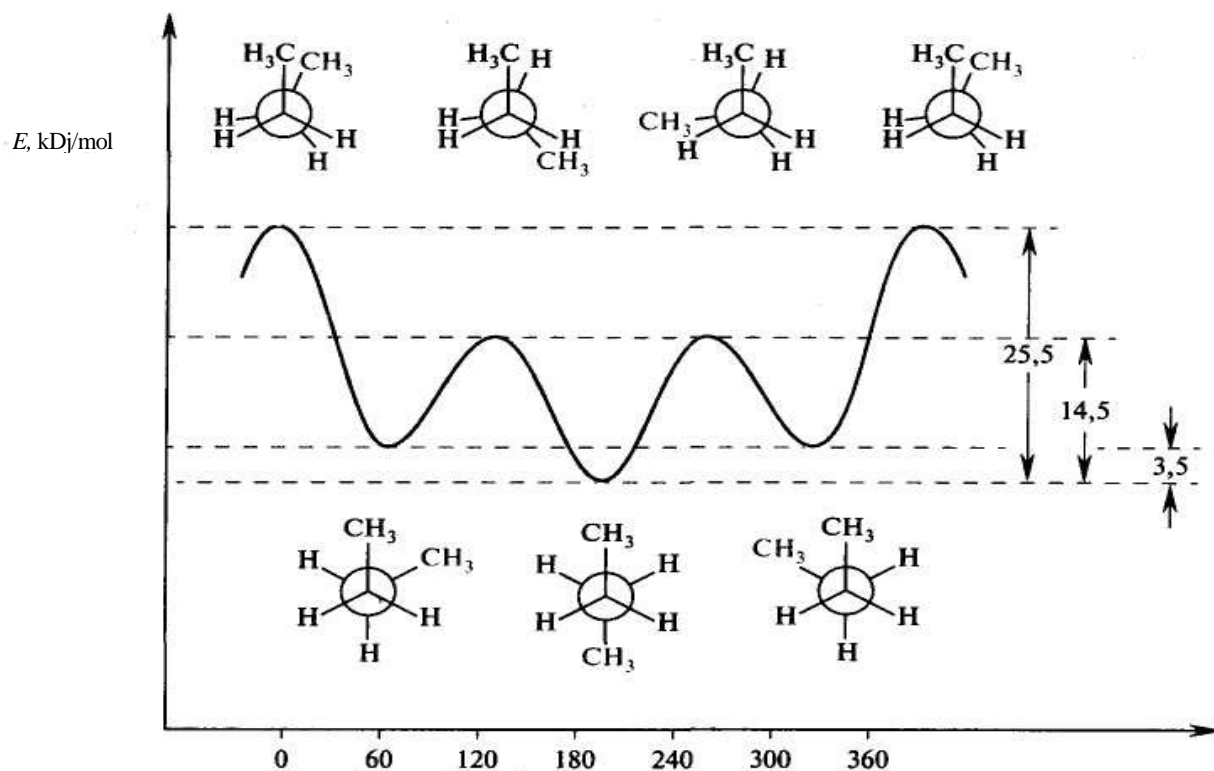
Metil gurux erkin aylanayotganda etan molekulasida ko'p vaqt barqaror qonformatsiyada turganligi uchun, bu qonformatsiya tormozlangan qonformatsiya deyiladi.



4.10. Rasm. Etan molekulasida qonformatsiyalarining aylanish energiyasi

Termodinamik va spektroskopik usullar bilan tusilgan va tormozlangan qonformatsiyalarning bir-biriga aylanish energiyasi topilgan, u 3 kkal/mol yoki 12 kDj/mol ga teng (rasm 4.10). Bu qiymat energiya nisbatan kichik bo'lganligi uchun xona xaroratida xam «a» va «b» qonformatsiyalar bir-biriga uta oladi. Ana shuning uchun xam bu izomerlarni aloxida ajratib olib bulmaydi. 12 kDj/mol energiya aylanishning energetik tusigini tashkil qiladi va u bog'lar ustma-ust turganda ular orasidagi elektronlarning o'zaro itarilishi bilan bogliq. Ustma-ust turgan bog'larning o'zaro tasirlanishi natijasida xosil bo'lgan kuchlanish torsion kuchlanish yoki Pittser kuchlanishi deb ataladi.

Murakkabroq to'zilgan birikmalarda katta xajmli o'rinbosarlarning o'zaro bir-biridan itarilishi sodir bo'ladi, bu esa sistema energiyasini oshiradi. O'rinbosarlar shu o'rinbosarlar van-der-vaals radiuslarining yigindisiga teng masofaga joylashganda vujudga keladigan kuchlanish van-der-vaals kuchlanish deb ataladi. Etan va propan molekulasidagi o'rinbosarlar (N va SNz) xajmi kichik bo'lgani uchun ularda van-der-vaals kuchlanish yuq deb qaraladi. Ammo bunday kuchlanish butanda paydo bo'ladi, chunki uning molekulasida ikkita SNz guruxlar bor. Turt va undan ortiq uglerod atomiga ega bo'lgan uglevodorodlar va boshqa organik birikmalar, faqat-vodorod atomining xilma-xil fazoviy xolatiga emas, balki uglerod zanjirining xar xil shakliga bogliq bo'lgan turli qonformadiyalarda bo'lishi mumkin. n-Butanning markaziy S — S bogi atrofida 360° ga tuliq aylanilganda, oltita asosiy qonformatsiya vujudga keladi.



f,grad

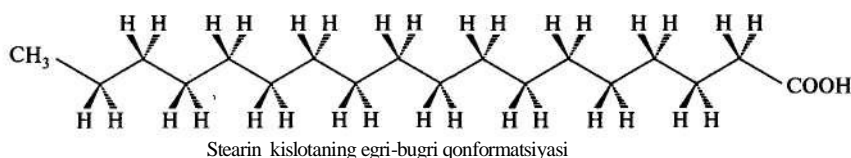
Rasm 4.11. Butan qonformatsiyalardagi potentsial eenergiyani o'zgarishi.

4.11 Rasmda n-butan molekulasini bo'lishi mumkin bo'lgan asosiy xolatlar va butan energiyasining burilish burchagi bilan bogliqligi ifodalangan. Kurinib turibdiki, butan molekulasida energetik minimumlar ikkita. Demak, butan ikkita barqaror qonformatsiyaga ega, bular tormozlangan yoki *anti-* (G) va burilgan yoki *gosh-* (*B_e* E) qonformatsiyalar deyiladi. Bu ikki barqaror xolat qonformatsion izomerlar bo'lib, ularning energiyalaridagi farqi 3,5 kDj/mol ga teng (rasm 4.11).

Burilgan shakllarning o'zi ikkita va ular bir-birining ko'zgudagi aksi bo'lgani uchun enantiomerlar deb ham ataladi, *Anti-* va *gosh-* qonformatsiyalar diastereomerlar deyiladi.

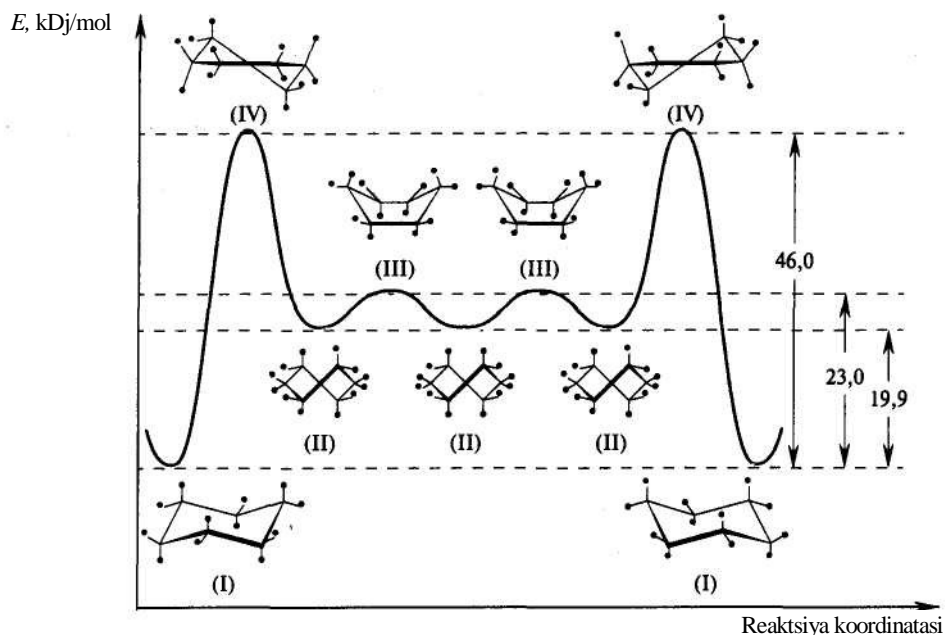
Rasmda keltirilgan qonformatsiyalardan ikkitasi (A va V, D) tushirilgan qonformatsiyalardir. A qonformatsiyada ikkita metil gurux, V, D qonformatsiyalarda esa SNz va N bir-biriga nisbatan tushirilgan xolatda turibdi. Shuning uchun tushirilgan qonformatsiya A eng ko'p energiyaga ega.

O'zun uglerod zanjiriga ega bo'lgan molekullar murakkab qonformatsiyalarga ega. Bularning ichida termodinamik turgun qonformatsiya-bu egri-bugri qonformatsiyadir. Bunday qonformatsiyada torsion xamda Van-der-vals kuchlanish bulmaydi, katta guruxdagi atomlar bir-biriga nisbatan antiperiplanar xolatida joylashgan. Masalan, yuqori molekullali kislotalar qattiq va suyuq xolatida ham egri-bugri qonformatsiyada bo'ladi:



4.3.2. Chalkali birikmalarning qonformatsiyasi.

Tetraedrik uglerod atomini yoki geteroatomlarni saqlagan (uch atomidan tashqari) xalqalar tekis to'zilikka ega emas va ular turli xil qonformatsiyalarda bo'lishi mumkin. Qonformatsiyalarni bir-biriga utishi sinxron va kelishilgan xolda boradi Ko'proq tsiklogeksanning qonformatsion utishlari aniqlangan.



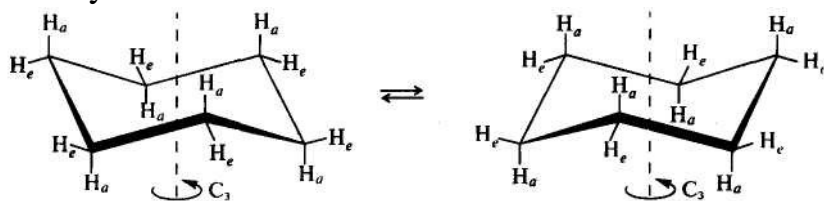
Rasm. 4.12 Tsiklogeksandagi qonformatsiyasini energiyasi

Tsiklogeksanning qonformatsiyalardan ichida eng turguni utirgich qonformatsiya xisoblanadi (rasm 4.12).

Tvist – qonformatsiya (II) xam minimal energiyaga ega. Qolgan ikkita qonformatsiyalar –vanna (III) va yarim utirgich (IV)-maksimal energiyaga ega. Shuning uchun tsiklogeksan va uning ko'pgina xosilalari utirgich qonformatsiyada bo'ladi.

Tsiklogeksan molekulasidagi 12 S-N bog'lar oltitasi aksial (a) bo'lib, ular simmetriya uqiga parallel joylashgan, qolgan oltita esa ekvatorial (e) bo'lib, ular $109,5^\circ$ burchak ostida joylashgan bo'ladi.

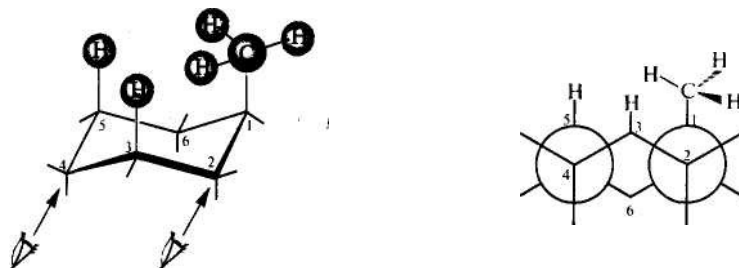
Qonformatsion o'zgarishlar vaqtida aksial o'rinbosarlar ekvatorial bo'lib qoladi, ekvatorial esa aksial. Shu nuqtai nazardan tsiklogeksanni qonformatsion o'zgarishlari inversiya deb ataladi.



Termodinamik turgun qonformer deb ekvatorial qonformer xisoblanadi. Masalan, metil tsiklogeksan molekulasining 95% ekvatorial, 5% esa aksial qonformatsiyada bo'ladi. Aksial qonformatsiyani turgun emasligini sababi metil

guruxi va aksial xolatidagi vodorod atomlari orasida 1,3-diaksial ta'siri ko'zatiladi va buni natijasida metil guruxi va vodorod atomi bir-

biridan itariladi.

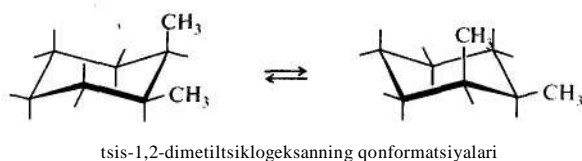
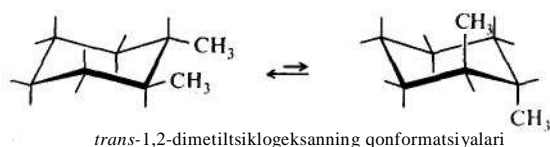


Metilsiklogeksanning aksial qonformatsiyasidagi kuchlanish

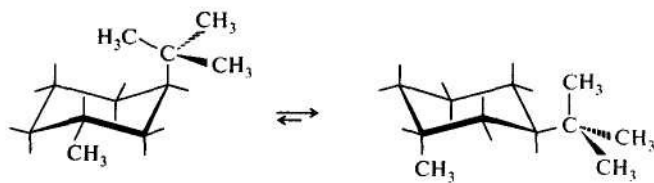
Jadval 4.2. Monoalmashgan tsiklogeksandagi aksial-ekvatorial muvozanatidagi o'rinbosarlarning erkin energiyasi

Urinbosar	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	e-koformerning mikdori, %	Urinbosar	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	e-koformerning mikdori, %
SN ₃	7,1	95	Soon	5,65	92
SN ₂ SN ₃	7,3	97	SOOS ₂ N ₅	5,0	89
SN(SN ₃) ₂	9,0	98	NH ₂	5,0	89
SN ₂ S(SN ₃) ₃	8,3	97	NH ₃ ⁺	7,9	97
Tsiklogeksil	9,0	98	NO ₂	4,6	88
Sn-	12,5	99,5	SH	3,8	83
F(en.),	23,1	-100	HgBr	0	50
CF ₃	8,8	98	F	0,6	57
on	2,2*	65-82	Cl	1,8	62-70
	3,7"				
on,	2,5*	70-78	Br	1,6	66
	3,0"				
OSOSNz	2,5	70-78	Ch	1,8	65

Agarda tsiklogeksan xalqasida bittadan ortiq urinbosar bo'lsa, u xolda o'rinbosarlarning xalqadagi joyi va ularni tuzilishi e'tiborga olinadi. Masalan, trans-1,2-dimetilsiklogeksan molekulasida ikkita urinbosar aksial yoki ekvatorial xolatni egallashi mumkin: albatta bunday xolatda diekvatorial xolat qulay xisoblanadi. Tsis izomerida metil guruxining birisi aksial, ikkinchisi ekvatorial xolatni egallaydi.



Agarda o'rinbosarlar xar xil bo'lsa, u xolda katta urinbosar ekvatorial xolatni egallaydi. Masalan, trans-1-uchlamchi-butyl-3-metilsiklogeksanda uchlamchi butyl radikali ekvatorial xolatni egallaydi.

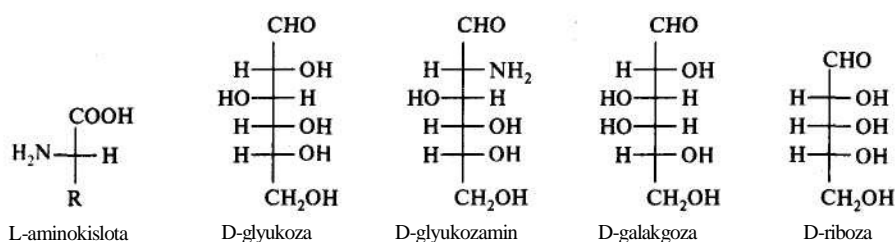


trayas-1-uchlamch-butil-3-metiltsiklogeksanning qonformatsiyalari

4.4. Birikmalarning fazoviy tuzilishi bilan ularning biologik faolligi orasidagi bogliqlik.

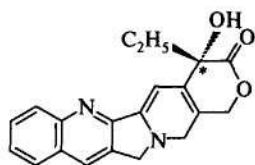
Molekulaning qonformatsion va qonfiguratsion tuzilishi ularning biologik faolligi urtasida o'zaro bogliqligini ko'rsatadigan ko'pgina daliliy materiallar mavjud. Tabiiy birikmalarning biologik faolligiga bir nechta misollar keltiramiz. Tirik organizmning asosiy to'zilik materiallari aminokislotalar va karbonsuvlardir.

Oqsillar – L-qatoridagi aminokislotalardan to'zilgan, D-qatoridagi aminokislotalarning polipeptidlarida bo'ladi. Turli polisaxaridlar va karbonsuvlarni saqlovchi biopolimerlarning tarkibiga kiruvchi karbonsuvlarning qoldigi D-qatorga kiradi:



Aminokislota yoki karbon karbonsuvlarning enantiomerlar juftidan faqat bittasi biologik faollikni namoyon qiladi.

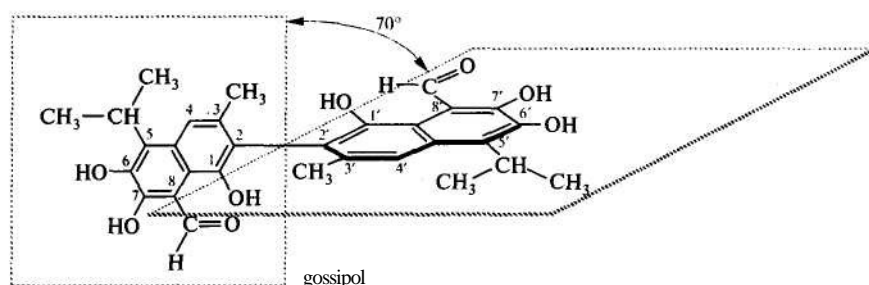
Kamptotetsin alkaloidi, o'zining tarkibida bitta assimetrik uglerod atomini saqlab enantiomerlar juftligi sifatida bo'ladi. Komptotetsin kichik miqdorda saraton kasalligini kamaytiradi, melan, kartsipom va leykemiya qarshi faol. Uning ta'sir mexanizmi DNK ni, ribosomal va matrik RNK larni sintezini ingibirleydi, lekin mitoxondrial RNK sinteziga ta'sir etmaydi. Faollikka tabiiy (S) – kamptotetsin ega, ratsemat S izomerga qaraganda ikki martaga kam faol.



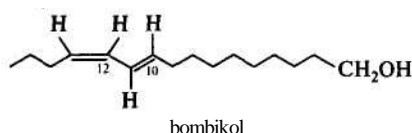
(5)-kamptotetsin

Gossipol- chigit urugidan ajratib olinadigan sariq pigment. Gossipol molekulasida 1,3, 1' va 3' xolatlarida turtta o'rinbosarlar bo'lgani uchun naftalin o'rinbosarlar bo'lgani σ - bog atrofida erkin burilish qiyinlashgan, shuning uchun gossipol individual enantiomer sifatida bo'lishi mumkin. Gossipol spermatogenezni uldiradi. Bunda gossipol spermada boradigan aerob va anaerob metabolit jarayonlarda ishtirok

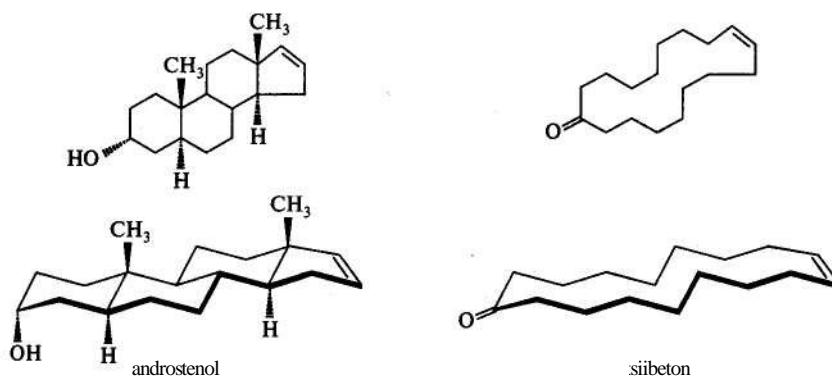
etuvchi ferment laktat degidrogenazani ingibirlaydi. Faqat chapga buruvchi gossipol faol ekanligi aniqlangan, ratsematning 50% faol, (+) –gossipol esa faol emas.



Feromonlarning π -diastereomerlari turli biologik faollligini namoyon qiladi. Feromonlar – uchuvchan moddalar bo’lib, bular yordamida ayrim xashorotlar bir-biriga turli axborotlar o’zatadi. Bularning ichida xatar xissiyotini uygotadigan, urgochilarga erkaklarni jalb qiladigan birikmalar mavjud. Masalan, bombikopning turta diastereomerlaridan eng ko’p faollikka tabiiy izomer ega.



Moddalarning biologik faollligiga ularning qonformatsion tuzilishi ta’sir etadi. Masalan, bir-biriga uxshamagan makrotsiklik keton tsibeton va steroid androstenol bir xil xidga ega. Tsibeton molekulasining qonformatsiyasi androstenolga o’xshashli bo’lgani uchun ularning xidlari o’xshash bo’ladi.



5 bob

ORGANIK BIRIKMALARNING KISLOTA VA ASOSLI ChOSSALARI

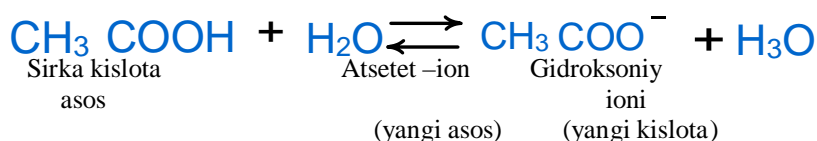
Organik birikmalarning kislotali va asosli hossalari bilish mu’im ahamiyatga

ega, chunki bu hossalari organik birikmalarning ko'p sonli fizik-kimyoviy va biologik xususiyatlarini belgilaydi. Organik birikmalarning kislotali va asosli hossalari bilgan holda reaksiya yunalishini oldindan aytish, kislotali va asosli katalizning mohiyatini tushunish, dorivor moddalarning bir-biriga mos kelishini aniqlash, hromatografiyada sorbentlarni tanlab olish, ekstraktsiya sharoitini aniqlash mumkin. Biroq organik birikmalarning kislotali va asosli hossalari aniqlashga noorganik kimyodagi elektrolitik dissotsilanish nazariyasini qullab bulmaydi. Organik birikmalarning kislotali va asosligi haqida fikr yuritishda ikkita nazariya - Brensted nazariyasi va Lyuis nazariyasi eng katta a-amiyatga ega.

5.1 BRENSTED KISLOTALARI

Organik kimyoda kislota va asoslarning bir necha ta'rifi bor. Brensted ta'urifi buyicha kislotalar asoslarga proton bera oladigan neytral molekula yoki ionlardir. Boshqacha qilib aytganda, kislotalar protonlarning donorida.

Odatda kislotalik asos hisoblangan suvga nisbatan aniqlanadi. Kislotalik miqdoran protonning kislotadan asosga kuchish reaksiyasining muvozanat qonstantasi (K) bilan ba-olanadi:



Bu reaksiyaning muvozanat qonstantasi

$$K = \frac{|\text{CH}_3\text{COO}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{CH}_3\text{COOH}| \cdot |\text{H}_2\text{O}|}$$

Suvning qonsentratsiyasi o'zgarmas, K (H₂O) ko'paytmasi kislotalik qonstantasi deb ataladi va K_a kabi belgilanadi. Shunday qilib, kislotalik qonstantasi K, quyidagi tenglama buyicha topiladi:

$$K_a = K \cdot |\text{H}_2\text{O}| = \frac{|\text{CH}_3\text{COO}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{CH}_3\text{COOH}|}$$

K_a ning qiymati qancha katta bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi. Sirka kislota uchun K_a = 1,75*10⁻⁵. Amaliy- ishda bunday kichik qiymatlarli qullash noqulay, shuning uchun am amalda kislotalik qonstantasining manfiy logarifmi -lg K_a=rK_a qullaniladn. Masalan, sirka kislota uchun rK_a =4,75. rK ning qiymati qancha kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi.

Kislotali markaz (proton boglagan atom)ning tabiatiga qarab Brensted kislotalari 4 turga bo'linadi:

ON-kislotalar. Ularga karbon kislotalar, spirtlar, $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{R}:\text{O}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$

fenollar va oksoniy ionlari kiradi.

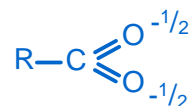
SH-kislotalar. Ularga tiollar, tiofenollar kiradi.

NN-kislotalar. Ularga alifatik na aromatik aminlar, kislota amidlari va imidlari amda ammoniy ionlari kiradi.

SN-kislotalar. Ularga uglevodorodlar va ularning hosilalari kiradi.

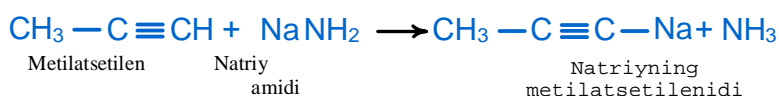
Karbon kislotalardan tashqari ko'pchilik organik birikmalar anchagina kuchsiz kislotali hossalarga ega ($rK_a > 15$) va ularni odatdagi indiqatorlar yordamida aniqlab bulmaydi.

Kislotalarning kuchi ular hosil qiladigan anionlarning turgunligi bilan belgilanadi. Anion qanchalik turgun bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Anionning turgunligi, o'z navbatida, manfiy zaryadnini qaytadan taqsimlanish darajasi bilan aniqlanadi. Organik anionlar ichida eng turguni karbon kislota anioni - karboksilat – iondir.



Yuqorida kurib, utilgan mezomer ta'usir tufayli bu anionda manfiy zaryad qaytadan taqsimlangan, ya'ni u ikkala kislorod atomlari orasida baravar taqsimlangan va ikkala uglerod-kislorod bogining o'zunligi bir hil bo'lib qolgan. Shunday qilib, karbon kislotalar o'zidan protonni ajratib etarli darajada turgun, energetik jihatdan esa qulay shaklga ya'ni karboksilat-ionga aylanadi. Karbon kislotalarning anchagina yuqori kislotalikka ega ekanligi shunga bogliqdir.

Bir xil ochiq zanjirli yoki bir hil aromatik radikallar saqlagan Brensted kislotalari anionlarining turgunligi va, demak ularning kislotaliligi kislotali markazdagi atomlarning elektromanfiyligi va qutblanuvchanligiga bogliq. Davriy jadvalning davrlarida tartib raqamining oshib borishi bilan atomning elektromanfiyligi ham ortadi. Shuning uchun ham ON-kislotalar tegishli NH-kislotalarga nisbatan anchagina kuchli, chunki kislorod atomining elektromanfiyligi (3,5) azot atominiki (3,0) dan katta. Shunga uhshash, uglerod atomining elektromanfiyligi kislorod va azot atomlarinikiga nisbatan kichik bo'lgani uchun SN-kislotalar hamma Brensted kislotalari ichida eng kuchsizidir. Shuni am ta'kidlashimiz lozimki, to'yinmagan birikmalarda uglerod atomlari orbitallari gibridlanishining o'zgarishi va elektromanfiylikning ko'payishi bilan bogliq holda ularda SN-kislotalilik alkanlarga nisbatan oshadi. chunki, atsetilen va uning bir almashingan hosilalarining kislotaliligi ularga kuchli; asos (Na , NaNH_2) lar ta'usir ettirilganda namoyon bo'ladi.



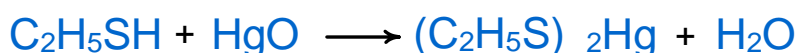
Davriy jadvalning guru-larida tartib raqamining oshib borishi bilan atomlarning elektromanfiyligi kamayadi, ammo ularning qutblanuvchanligi ortadi.

Bu esa anionning turgunligini oshishini va kislotalilikning ko'payishini ta'uminlaydi.

Atomning qutblanuvchanligi - elektr maydoni ta'sirida atom tashqi elektron

bulutining siljish darajasidir. Atomdagi elektronlar qanchalik ko'p bo'lib, ular yadrodan qanchalik o'zoq joylashgan bo'lsa, bu atomning qutblanuvchanligi shunchalik katta bo'ladi.

Ma'lumki Brensted kislotalarining, masalan spirtlar ROH va tiollar RSH ning, kuchini qiyosiy ba-olash uchun ular anionlari RO- va RS- ning turgunligi taqqoslanadi. Oltinugurtning elektromanfiyligi (2,5) kislorodniki (3,5) dan kichik, biroq oltinugurtning qutblanuvchanligi yuqori. Shu tufayli oltinugurt atomida manfiy zaryad ko'proq darajada qaytadan taqsimlangan va merkaptid-ion RS-alkoksid ion RO- ga nisbatan turgunroq. Binobarin, tiollar spirtlarga qaraganda ko'proq, kislotali hossaga ega. Shuning uchun ham tiollar ishqorlarning suvli eritmalari, oksidlar va gidroksidlar bilan tiolyatlar yoki merkaptidlar hosil qiladi:



Simob etantiolyati

Huddi shu sharoitda spirtlar, anchagina kuchsiz kislotalar sifatida, faqat ishqoriy metallar ta'siridagina alkogolyatlar hosil qiladi:

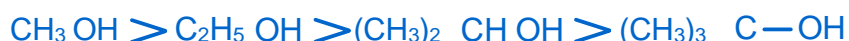


Etanol

Natriy etilati

Shunday qilib, yuqorida kurib chiqilgan bir hil radikal saqlagan Brensted kislotalari kislotalik xossasining ortishi buyicha quyidagi tartibda joylashadi: SN-kislotalar < NN-kislotalar < ON-kislotalar < SN-kislotalar.

Kislotali markazdagi atom bir xil bo'lganda birikmalarning kislotali hossasiga shu markaz bilan boglangan radikalning tuzilishi katta ta'asir ko'rsatadi. Masalan, ochiq zanjirli kislotalar va spirt-larda ularning birinchi gomologidan keyingi gomologlariga utganda uglevodorod radikali o'zunligi hamda uning tarmoqlanganligining oshishi kislotali xossaning kamayishiga olib keladi:

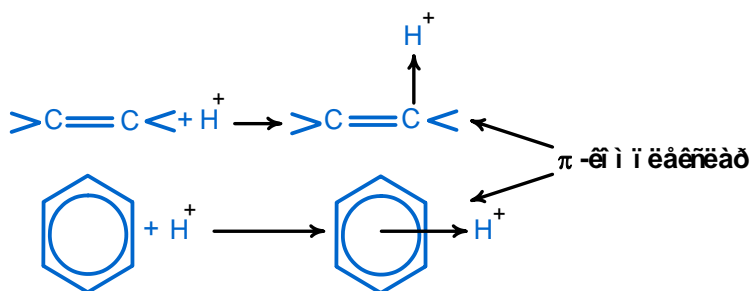


5.2. Brensted asoslari

Brensted ta'rif buyicha asoslar kislotalardan proton qabul qila oladigan neytral molekula yoki ionlardir. Boshqacha qilib aytganda, asoslar protonlarning aktseptoridir. Proton bilan kovalent bog hosil qilishi uchun asos molekulasida π -bogning elektronlari yoki geteroatom (O, N, S, R, galogen va boshqalar)ning erkin umumlashmagan elektronlar jufti bo'lishi kerak.

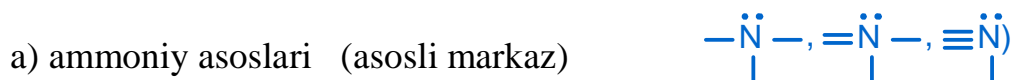
Brensted asoslari ikkita guru: π -asoslari va oniy asoslariga bo'linadi. π -Asoslarga alkenlar, alkadienlar va arenlar kirib, ularda asosli markaz, ya'ni proton birikadigan joy π -bogning elektronlari bo'ladi. Ular juda kuchsiz asoslardir, chunki proton birikadigan elektronlar jufti erkin emas. Proton erkin r-orbitalining qo'sh

bogning boglovchi π -MO yoki o'zaro ta'usirlashgan sistema tomonidan qisman koplanishi juda qisqa yashovchi π -kompleks deb ataladigan zarrachaning hosil bo'lishiga olib keladi:

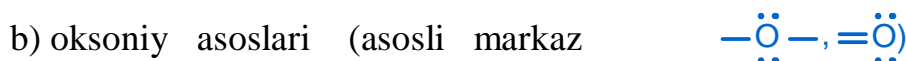


π -Komplekslarda proton qo'sh bog'lar orqali boglangan uglerod atomlaridan birortasi bilan ham asosiy bog bilan boglanmagan.

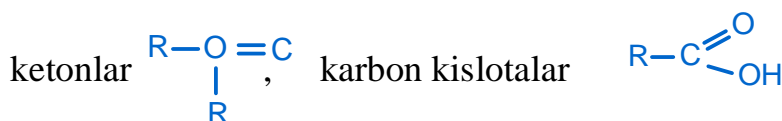
Oniy asoslari protonning asosli markazga birikishidan hosil bo'ladigan ionlarning nomlariga ko'ra quyidagi turlarga bo'linadi:



Bu tur asoslarga ochiq zanjirli va aromatik qator birlamchi RNH_2 , ikkilamchi R_2NH va uchlamchi R_3N aminlar, azometinlar $\text{R}-\text{CH}=\text{NR}$, nitrillar $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ va geterohalkali azot saqlovchi birikmalar kiradi.

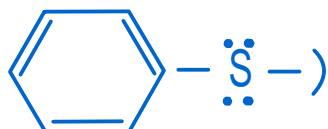


Bu tur asoslarga spirtlar $\text{R}-\text{ON}$, oddiy efirlar



($\text{X} = \text{OR}, \text{NH}_2$, galogenlar) va boshqa kislorod saqlovchi birikmalar kiradi.

v) sulfoniy asoslari (asosli markaz)



Bu tur asoslarga tiospirtlar RSH , tioefirlar RSR kiradi.

Kislotalilikni miqdoran baholashda $rK_{\text{VN}+}$ qiymatidan foydalanilganidek, asoslilikni miqdoran baholash uchun $rK_{\text{VN}+}$ qiymatdan foydalaniladi. $rK_{\text{VN}+}$ qiymat qancha katta bo'lsa, asos shunchalik kuchli bo'ladi. Ko'pchilik Brensted

asoslari - kuchsiz asoslardir.

Bir xil radikal tutgan va asosli markazda bitta davr elementlari saqlagan asoslarning nisbiy kuchi shu elementlarning elektromanfiyligiga bogliq. Atomning elektromanfiyligi qancha ko'p bo'lsa, birikmalarning asosliligi shuncha kuchsiz bo'ladi. chunki, oksoniy asoslari ammoniy asoslariga nisbatan kuchsizdir.

Bir xil radikal saqlagan, ammo asosli markazda xar xil davr elementlari tutgan birikmalarning asosliligini geteroatomning qutblanuvchanligi belgilaydi. Shunga ko'ra, sulfoniy asoslari oksoniy asoslariga nisbatan kuchsiz.

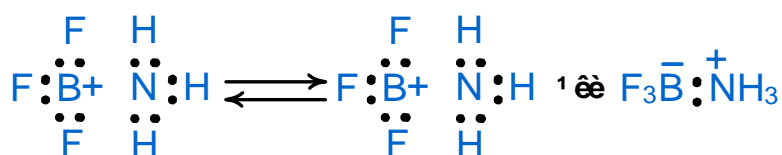
5.3. LYUIS KISLOTALARI VA ASOSLARI

J. Lyuis kislota va asoslarning atomning tashqi elektron qobiglarining tuzilishiga asoslangan umumiy nazariyasini taklif etdi. Lyuis nazariyasi buyicha birikmalarning kislotali va asosli hossalari ularning bog hosil qilish uchun elektronlar juftini qabul qilish yoki berish qobiliyati bilan aniqlanadi.

Lyuis nazariyasiga ko'ra, asos- o'zida kamida bitta erkin elementlar juftini tutgan va bu erkin elektronlar juftini sherigiga berib kovalent bog hosil kila oladigan atom, molekula yoki aniondir. Kislota esa bosh orbitalga ega bo'lgan va elektronlar juftini qabul qilib kovalent bog xosil qila oladigan atom molekula yoki kationdir. Shunday qilib, kislota elektronlar juftining aktseptori, asos esa donori hisoblanadi. Lyuis kislotalariga misol qilib davriy sistemadagi ikkinchi va uchinchi guru-elementlarining galogenidlari (BF_3 , CCl_4 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 va boshqalar) ni, metall kationlarini, protonni kursatish mumkin. Proton ham kislota hisoblanadi, chunki unda elektronlar etishmaydi.

Lyuis asoslariga aminlar R-NH_2 spirtlar R-OH oddiy efirlar R-O-R , tiollar R-SH , tioefiplar R-S-R , π -bog yoki o'zaro ta'usirlashgan π -bog'lar sistemasini saqlagan birikmalar kiradi xamma Lyuis asoslari nukleofil reagentlardir.

Lyuis kislotasi bilan asosining o'zaro ta'usirlanishiga misol qilib ammiak bilan BF_3 orasidagi reaksiyani kursatish mumkin.



FeBr_3 , da borning tashqi elektron qavatida faqat oltita elektron mavjud. U oktetni tuldirish uchun yana bitta elektronlar juftini qabul qiladi. Bu elektronlar juftini ammiak beradi. Natijada yangi kovalent bog - donor-aktseptor bog hosil bo'ladi. Shunga ko'ra VF_3 - kislota, ammiak esa asos hisoblanadi.

Shuni xam ta'qidlashimiz lozimki, Lyuis asoslari Brensted asoslariga uhash: har ikkalasi ham elektronlar juftining donori. Farqi shundaki, Brensted asoslari bu elektronlar juftini proton bilan bog hosil qilish uchun beradi va shunday qilib Lyuis asoslarining ayrim bir holi hisoblanadi. Lekin Lyuis buyicha kislotalilik yangi va keng ma'noni bildiradi Brensted nazariyasi buyicha faqat protonli kislotalar qamrab olinsa, Lyuis nazariyasi buyicha erkin orbitalga ega bo'lgan hollagan birikma kislota hisoblanadi.

Lyuis nazariyasining mu'im ahamiyati shundaki, hohlagan organik birikmani kislota-asosli kompleks tarzida kursatish mumkin. Masalan, etilyodidni etilkation $S_2 N_5 +$ (Lyuis kislotasi va yodid-ion J^- (Lyuis asosi) dan tashkil topgan kompleks sifatida kursatish mumkin. Binobarin, etilyodidning ko'pgina reaksiyalarini yodid-ionning boshqa Lyuis asoslari (ON^- , CN^- , OR^- , NH_2^-) ga yoki etilkationning boshqa Lyuis kislotalari (Na^+ , K^+ , N^+) ga almashinishi deb tasnif qilish mumkin. Lyuis nazariyasining amalda rivojlanishi qattiq va yumshoq kislota hamda asoslar - KYuKA nuqtai nazarining vujudga kelishiga olib keldi.

5.4. QATTIQ VA YUMSHOQ KISLOTA HAMDA ASOSLAR




Qattiq asoslar - yuqori elektromanfiyli, qutblanuvchanligi kam, qiyin oksidlanadigan donor zarrachalardir. "Qattiq asoslar" atamasi bunday birikmalar o'z elektronlarini mustahkam ushlab turishini, ya'ni ularning elektronlari atom yadrosiga yaqin joylashganligini ta'kidlaydi.

Yumshoq asoslar - elektromanfiyligi kam, qutblanuvchanligi yuqori, hiylagina oson oksidlanadigan donor, zarrachalardir. Ular o'z valent elektronlarini bosh ushlab turadi, chunki ularning elektronlari atom, yadrosidan o'zoqlashgan. Bu erda elektronlar donori sifatida uglerod, oltingugurt va yod atomlari bo'ladi.

Qattiq kislotalar - aktseptor atomlarning ulchami kichik va, binobarin, musbat zaryadi yuqori, elektromanfiyligi katta va qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyuis kislotalaridir.

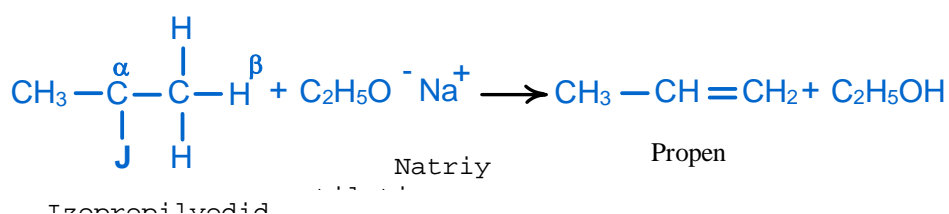
Yumshoq kislotalar - musbat zaryadi kam, elektromanfiyligi katta bulmagan va qutblanuvchanligi yuqori katta ulchamli aktseptor atomlar tutgan Lyuis kislotalaridir.

Jadval 5.1. Qattiq va yumshoq kislota hamda asoslar

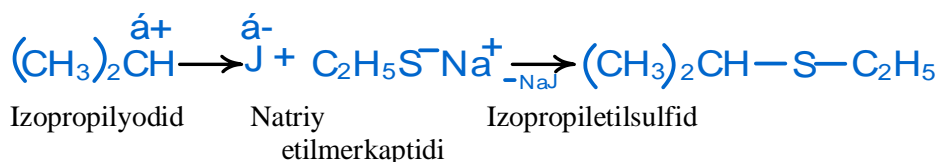
Asoslar		Kislotalar	
Qattiq	Yumshoq	Qattiq	Yumshoq
H_2O, HO^-, ROH	RSR, RSH, RS^-	H^+, Na^+, K^+	Ag^+, Cu^+, Hg^{2+}
RO^-, NH_3, NH_2^-	H^-, J^-	Mg^{2+}, Ca^{2+}	J_2
RNH_2, RNH^-	$R_2C=CR_2$	Mn^{2+}, Al^{3+}	
$ROR, RCOO^-$		$AlCl_3, RC^+=O$	
Cl^-, F^-		°rtamiyonalar	
$Br^-, C_6H_5NH_2,$		$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, R_3C^+, C_6H_5^+$	

"Qattiq" va "yumshoq" kislotalar va asoslar tushunchasi kuchli va kuchsiz kislotalar va asoslar tushunchasi bilan teng qiymatli emas. Bu kislota va asoslarning ikkita bir-biriga bogliq bulmagan tabiatining taúrifidir.

Qattiq va yumshoq kislota hamda asoslar - KYuKA nuqtai nazarining mohiyati shundaki, qattiq kislotalar asosan qattiq asoslar, yumshoq kislotalar esa yumshoq asoslar bilan reaksiyaga kirishadi. Bu holda reaksiya tezligi kattaroq bo'lib, turgunroq birikmalar hosil bo'ladi, chunki energiyalari yaqin bo'lgan orbitallar orasidagi o'zaro taúsir lanish, har hil energiyali orbitallarning taúsir lanishiga qaraganda samaraliroqdir. KYuKA nuqtai nazarini quyidagi misol bilan izo-lash mumkin. Izopropilyodidga natriy etilati taúsir ettirilganda qattiq asos bo'lgan etoksid-ioni S₂N₅O⁻ asosan β -olatda joylashgan proton - qattiq kislota bilan o'zaro ta'sirlashadi. Demak, asosan ajralish reaksiyasi sodir bo'ladi:



Agar izopropilyodidga natriy etilmerkaptidini ta'sir ettirsak, yumshoq asos bo'lgan etilmerkaptid-ioni C₂ H₅ S⁻ asosan yumshoq kislota hisoblanadigan uglerodning tetraedrik atomiga taúsir etadi. Natijada reaksiya asosan yodid-ionning almashinishi bilan boradi:



KYuKA nuqtai nazari organik birikmalarning o'zaro turlicha ta'sirlanishida umumnazariy asos sifatida foydalidir.

II Qism

UGLEVODORODLAR

6 bob

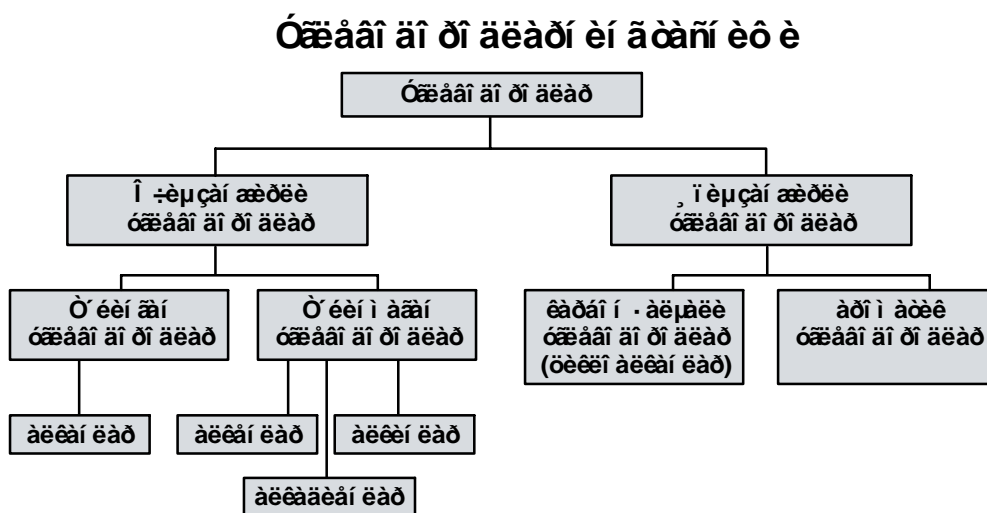
ALKANLAR, TSİKLOALKANLAR

Uglevodorodlar - tarkibi jihatdan eng sodda to'zilgan organik birikmalardir.

Ularning molekulasida faqat ikkita element - uglerod va vodoroddan to'zilgan bo'lib C_nH_{2n+2} umumiy formulaga ega. Ular uglerod skeletining tuzilishi va uglerod atomlari orasidagi bog'larning tabiati bilan farqlanadi.

Uglerod skeletining tuzilishi buyicha ular ochiq zanjirli va yopiq zanjirli uglevodorodlarga bo'linadi. Chalqali uglevodorodlar o'z navbatida karbon halqali (tsikloalkanlar) va aromatik uglevodorodlarga tafovut qilinadi.

Uglerod atomlari orasidagi bog'larning tabiatiga bog'lik xolda ochiq zanjirli uglevodorodlar to'yingan (alkanlar) va to'yinmagan (alkenlar, alkinlar, alkadienlar) uglevodorodlarga farq qilinadi. Yuqorida aytilganlarni quyidagi tasvir bilan ifodalash mumkin.



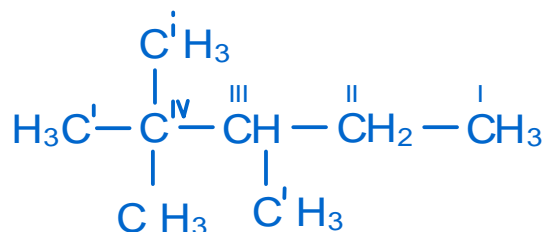
6.1 Umumiy tavsif

Alkanlar - alifatik uglevodorodlar bo'lib, ularning molekulasida uglerod atomlari o'zaro hamda vodorodlar bilan oddiy bog'lar (σ -bog'lar) bilan boglangan. Alkanlarning birinchi vakili metan (C_nH_{2n+2}) bo'lib keyingi vakili (etan) undan - C_2H_6 guruhi bilan farq qiladi. Alkanlarning har bir vakili o'zidan oldingi va keyingi vakilidan - C_nH_{2n+2} guruhi bilan farq qilib, C_nH_{2n+2} formulaga egadir. Kimyoviy hossalari jihatdan uhash bo'lib, molekularining tarkibi jihatdan bir-biridan bir yoki bir necha - C_nH_{2n+2} guruhi bilan farqlanuvchi birikmalar qatori gomologik qator deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa gomologlar deb ataladi.

Alkanlarning izomeriyasi uglevodorod tuzilishining tarmoqlangan yoki tarmoqlanmaganligiga bogliq. Tarmoqlanmagan to'g'ri zanjirli birikmalar normal birikmalar deyiladi va n - harfi bilan belgilanadi. Tarkibi bir hil bo'lib, tuzilishi har hil bo'lgan birikmalar izomerlar deb ataladi. Alkanlarda uglevod atomlari sonning ortib borishi bilan ular izomerlarning soni ham ortib boradi. Masalan, geksanning 5 ta, geptanning 9 ta, oktanning 18 ta, nonanning 35 ta izomeri bor.

Uglerod atomining turlari va uglevodorod radikallari. Organik birikmalar molekulasidagi, jumladan alkanlar molekulasidagi har bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita boglangan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi (S1),

ikkilamchi (SII) uchlamchi (SIII) va turtlamchi (CIV) uglerod atomlariga bo'linadi. Agar uglerod atomi o'zidan boshqa faqat bitta uglerod atomi bilan boglangan bo'lsa birlamchi, ikkita uglerod atomi bilan boglangan bo'lsa ikkilamchi, uchta uglerod atomi bilan boglangan bo'lsa uchlamchi va nihoyat turtta uglerod atomi bilan boglangan bo'lsa turtlamchi uglerod atomi deyiladi. Masalan:



Alkanlarning molekulasidan bitta vodorod atomi chiqarib yuborilganda uglevodorod radikallari hosil bo'ladi va ular $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Ularning nomi tegishli alkan nomidagi an qo'shimchasini il qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi.

Bush valentlik qaysi bir uglerod atomida turishiga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi radikallar bo'ladi. Bir valentli radikallar umumiy holda alkillar deb ataladi va qisqacha AlK bilan belgilanadi.

Tsikloalkanlar - uglerod va vodoroddan tashqil toptan, molekulasida uglerod atomlari o'zaro σ -bog'lar orqali boglangan halqali to'zilgan uglevodorodlardir. Ularning umumiy formulasi S_nN_{2n} dir. Urinbosar tutmagan tsikloalkanlar bir necha metilen (SH_2) guruhlaridan iborat halqalarga ega bo'ladi va shuning uchun ham yana polimetilen uglevodorodlari deyiladi. Tsikloalkanlarning alohida namoyandalarini atash uchun shuncha uglerod saqlagan alkanning nomi oldiga "tsiklo" so'zi qo'shib uqiladi. Masalan, eng oddiy tsikloalkan - S_3H_6 tsiklopropan, S_4N_8 - tsiklobutan deb ataladi va hokazo.

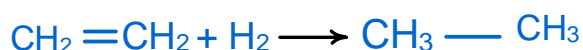
Halqa hosil bo'lishi da ishtirok etadigan uglerod atomlarining soniga qarab tsikloalkanlar kichik halqali tsikloalkanlarga ($\text{S}_3\text{-C}_4$), oddiy, halqali tsikloalkanlarga ($\text{S}_5\text{-S}_7$), urta halqali tsikloalkanlarga ($\text{S}_8\text{-S}_{11}$) va katta halqali tsikloalkanlarga (C_{12} va undan yuqori) bo'linadi. Ulardan kichik va oddiy halqali tsikloalkanlar amaliy ahamiyatga ega.

Alkanlar va tsikloalkanlarning tabiatda uchrashi va olinish usullari. Alkanlar tabiatda keng tarqalgan. Ularning quyi namoyandalari er qobigidan chiqadigan tabiiy gazlarning asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Neft ham alkanlarning asosiy tabiiy manbai hisoblanadi.

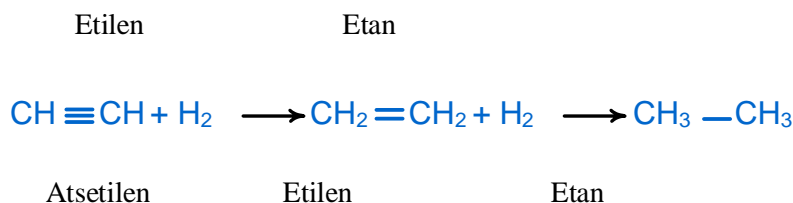
Tsikloalkanlar tabiatda alkanlarga nisbatan kam tarqalgan. Tabiatda asosan Kavkaz nefti tarkibida ko'p miqdorda besh va olti a'zoli tsikloalkanlar va ularning gomologlari uchraydi. Alkanlar va tsikloalkanlarning alohida namoyandalarini tabiiy manbalardan sof holda ajratib olish ko'p mehnat talab qiladigan qiyin ishdir. Shuning uchun ularni olishning ko'pgina sun'iy usullari ham ishlab chiqilgan.

6.2. Alkanlarni olinish usullari

1. Alkanlarni to'yinmagan uglevodorodlardan ishtirokida gidrogenlash usuli

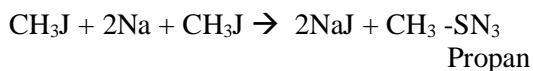


bilan olish.

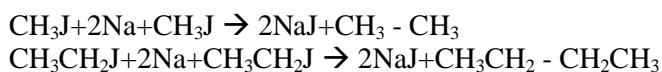


Ushbu gidrogenlash reaksiyasi katalizator ishtirokida boradi. Katalizator sifatida Fokin (palladiy, platina), Sabate va Sanderan (nikel va temperatura), Reniy (nikel va alyuminiy qotishmasi) katalizatorlari ishlatiladi.

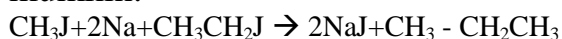
2. Monogalogenli hosilalarga natriy metali ta'sir ettirib alkanlar olish (Vyurts reaksiyasi). Bu usul klassik usul bo'lib, birinchi marta frantso'z olimi Vyurts tomonidan taklif etilgan. Ushbu reaksiya yodalkillar bilan oson boradi:



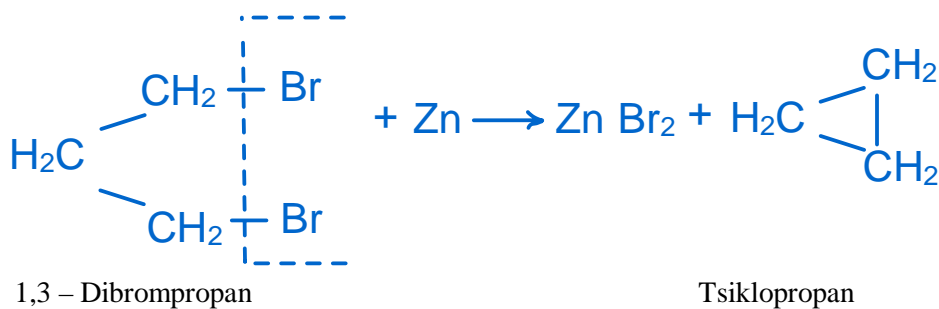
Agar reaksiyaga ikki hil galogenli hosila (masalan CH_3J va $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$) kiritilsa, u holda asosiy mahsulot bilan birga qo'shimcha mahsulotlar ham hosil bo'ladi. Asosiy mahsulot hosil bo'lishi ga olib keladigan reaksiya tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



Bunda qo'shimcha mahsulot quyidagi reaksiya natijasida hosil bo'lishi mumkin:

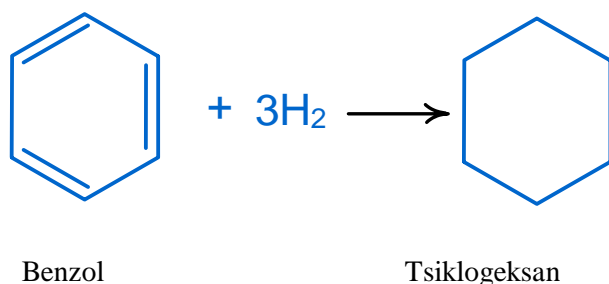


3. Alkanlarning digalogenli hosilalaridan tsikloalkanlar olish. Har hil uglerod atomlarida galogen saqlagan digalogenli hosilalarga spirtli eritmada ruh kukuni ta'sir ettirilsa tsikloalkanlar hosil bo'ladi:



Bu usul kichik halqali tsikloalkanlarni olish uchun qulay, oddiy alqali tsikloalkanlar bu usulda qiyinchilik bilan hosil bo'ladi.

4. Tsiklogeksan va uning hosilalarini aromatik uglevodorodlarni gidrogenlash bilan olish.



Bu usulda ham katalizator sifatida nikel, platina yoki palladiy qullaniladi.

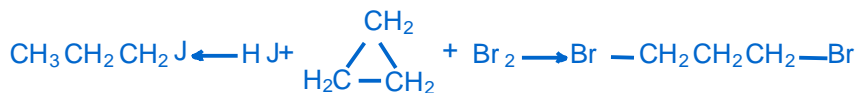
6.3. Fizikaviy hossalari.

Alkanlarning gomologik qatorida uglerod atomlarining soni o'zgarishi bilan ularning fizikaviy hossalari ham o'zgaradi. Bu o'zgarish dialektik materializmning "miqdor o'zgarishlarining sifat o'zgarishlariga utish" qonunining to'g'riligini isbotlaydi. Molekulasi tarkibida uglerod atomlari soni 1 dan 5 gacha bo'lgan alkanlar odatdagi sharoitda gaz holdagi moddalar, uglerod atomlarining soni 5 dan 16 gacha bo'lganlari - suyuqliklar, uglerod atomlarining soni 16 va undan yuqori bo'lgan alkanlar esa qattiq moddalardir (izomerlardan tashqari). Gomologik qatorda uglerod atomlari sonining ortishi bilan normal zanjirli alkanlarning suyuqlanish va qaynash haroratlari oshib boradi. Tarmoqlangan zanjirli izomerlarning qaynash haroratlari normal zanjirli izomerlarning qaynash haroratlariidan pastroq bo'ladi.

Tsiklopropan va tsiklobutan oddiy sharoitda - gaz, tsiklopentan-tsiklooktan - suyuqlik va, nihoyat, yuqori molekulyar namoyandalari - qattiq moddalardir. Suyuq tsikloalkanlar suvda erimaydi, ko'pgina qutbsiz erituvchilarda yahshi eriydi. Tsikloalkanlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari tegishli alkanlarnikidan yuqori bo'ladi.

6.4. Kimyoviy hossalari.

Alkanlar va tsikloalkanlarda faqat sp^3 - gibridlangan uglerod atomlari bo'ladi. Bu birikmalar uchun qutblanmagan S - S bog'lar va deyarli qutblanmagan S - N bog'lari hos. Uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'lar etarli darajada mustahkam bo'lib, elektrofil yoki nukleofil reagentlar ta'sirida geterolitik parchalanishga uchramaydi. Shu tufayli alkanlar va tsikloalkanlar ko'pchilik geterolitik reaksiyalarga nisbatan inert birikmalardir. Ular uchun faqat S - N bogining o'zilishi bilan boradigan radikal urin olish (SR) reaksiyalari hosdir. Radikal reaksiyalarda yuqori energiyali, kuchli reaksion qobiliyatli radikal zarrachalar ishtirok etadi. Shunday qilib, alkanlar va oddiy, urta hamda katta halqali tsikloalkanlar uchun radikal urin olish reaksiyalari hosdir. Kichik halqali tsikloalkanlar ichki kuchlanishga ega bo'lgani uchun, alkanlar va oddiy tsikloalkanlardan farqli ravishda, to'yinmagan birikmalarni eslatadi va osonlik bilan birikish reaksiyalariga kirishadi. Shuningdek, tsiklopropan uy haroratidayoq galogenlarni va vodorodgalogenidlarni biriktirib oladi. Bunda reaksiyalar halqaning o'zilishi bilan boradi:

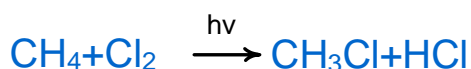


1-Yodpropan

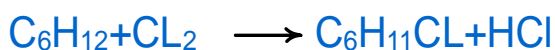
1,3 – Dibrompropan

6.4.1. Galogenlanish reaksiyasi.

Alkanlar va tsikloalkanlar yoruglik nuri ta'sirida galogenlar bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, metanga hlor ta'sir ettirilganda metilhlord, tsiklogeksanga hlor ta'sir ettirilganda esa tsiklogeksilhlord hosil bo'ladi.



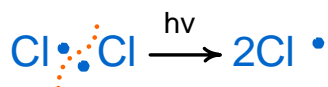
Metilhlord



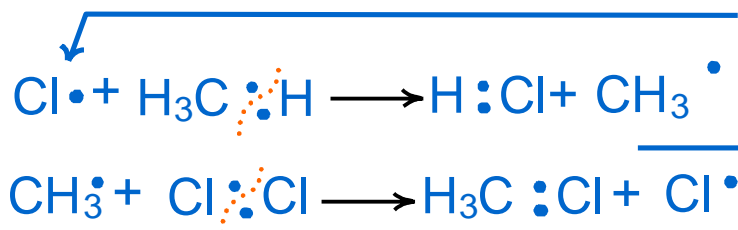
Tsiklogeksilhlord

Reaksiya davom ettirilsa metan va tsiklogeksanning qolgan vodorod atomlari ham birin-ketin hlor atomlariga urin almashinadi.

Metanni hlorldash reaksiyasining mehanizmi Nobel mukofotining laureati N. N. Semenov tomonidan urganilgan. Bunga ko'ra yoruglik energiyasi ta'sir ettirilganda neytral hlor molekulasini radikallarga parchalanadi:

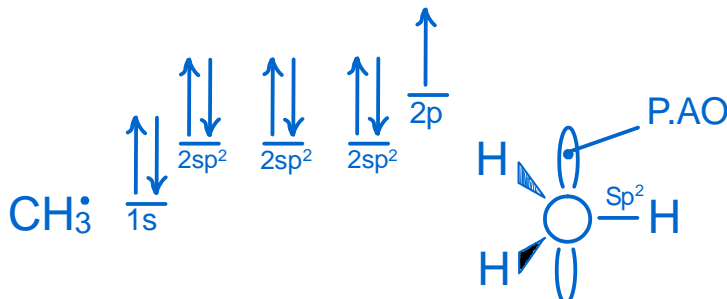


Juftlashmagan elektron tutgan hlorldning erkin radikali, boshqa erkin radikallardek, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachadir. Bngi kimyoviy bog hosil qilish uchun hlor radikali boshqa atom va molekular bilan tuqnashishi kerak. Hlor radikali metan molekulasiga ta'sir etib, uning molekulasidagi bir atom vodorod bilan vodorod hlorld molekulasini hosil qiladi va erkin metil radikalini ajratib chiqaradi:



Metil radikali esa ikkinchi molekula hlorldga ta'sir etib metilhlordni hosil qiladi va hlor radikalini ajratib chiqaradi. Hosil bo'lgan hlor radikali yana metan molekulasini bilan reaksiyaga kirishadi va hokazo. Bu reaksiya radikal zanjirli reaksiya deyiladi.

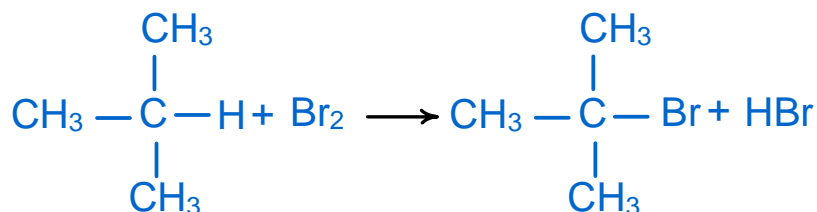
Yuqoridagi zanjirli reaksiyada metil radikali CH_3 markaziy urinni egallaydi. Metil radikali - eng sodda to'zilgan organik radikal bo'lib, juda kuchli reaksiyon qobiliyatga ega. Undagi uglerod atomi sp^2 - gibrirlangan holatda bo'lib, juftlashmagan elektron gibrirlashmagan $2p$ - orbitalda joylashadi. Metil radikalining tuzilishini quyidagicha yozish mumkin:



Organik erkin radikallarning yuqori reaksiyon qobiliyati ularning tashqi elektron qavatlarini turgun oltitgacha tuldirishga intilishi bilan tushuntiriladi.

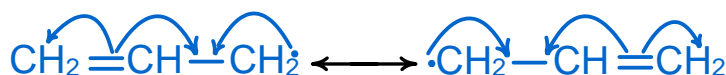
Teng qiymatli bulmagan vodorod atomlari saqlagan alkanlar galogenlanganda galogenga almashingan ma-sulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu mahsulotlar miqdorining o'zaro nisbati reaksiya sharoitiga va substrat hamda reagentning tabiatiga bogliq. Shu narsa aniqlanganki, birinchi navbatda uchlamchi, keyin ikkilamchi va, nihoyat birlamchi uglerodlardagi vodorodlar galogenga almashinadi. Bu tegishli S - N bog'larning o'zilish energiyasining qiymati bilan bogliq. Uchlamchi S - N bogning o'zilish energiyasi 381 kDj/mol ga, ikkilamchi S - N bogniki 393,5 kDj/mol ga, birlamchi S - N bogniki esa 406 kDj/mol ga teng. Shuning uchun ham uchlamchi radikallar ikkilamchi, ikkilamchi radikallar esa birlamchi radikallarga nisbatan oson osil bo'ladi.

Radikal reaksiyalarning yunalishini belgilaydigan boshqa omillarga radikal reagentning tabiati va harorat kiradi. chunki, hlor radikali yuqori xaroratda xaddan tashqari faol bo'lib, u hohlagan S - N bogning vodorodini tortib oladi. Shuning uchun ham izobutan hlorlanganda birlamchi - izobutil hlorid, uchlamchi - butil hlorid va polihlorli mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Vaholanki, brom radikali nisbatan past haroratda vodorod atomiga tanlab almashinadi va shuning uchun ham izobutanni bromlashda qariyb faqat uchlamchi - butil bromid hosil bo'ladi:



Reaksiyaning molekuladagi mumkin bo'lgan bir necha reaksiyon markazlardan biri buyicha osonroq borishi regiosektivlik deb ataladi.

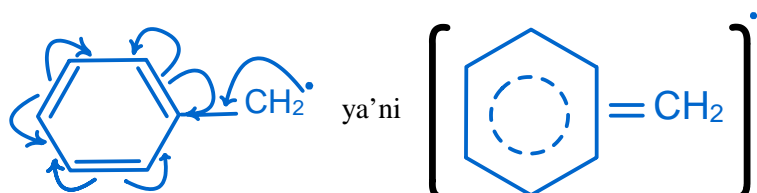
Agar hosil bo'ladigan organik radikaldagi juftlashmagan elektronning qo'shni p-elektronlar bilan qayta taksimlanishi oqibatida ayni radikal turgunlashsa, bunday birikmalardagi S - N bogning o'zilishi ayniqsa oson sodir bo'ladi. Allil va benzil



radikallari shunga nisbatan turgun radikallardir.

Allil radikali

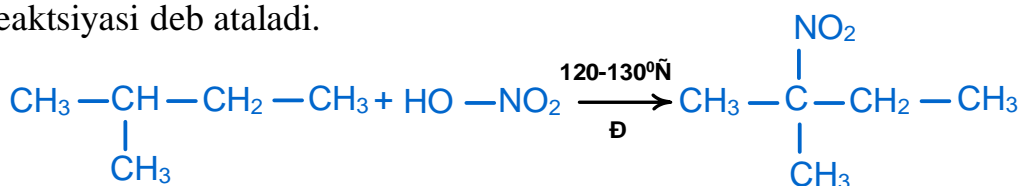
Bu turgunlik juftlashmagan elektronning π -elektronlar bilan quyidagicha o'zaro ta'sirlanishi oqibatida vujudga keladi:



Benzil radikali

6.4.2. Nitrolash reaksiyasi.

Oddiy sharoitda qontsentrlangan nitrat kislota alkanlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa ularni oksidlaydi. Bu reaksiya sharoitini rus olimi M. I. Qonovalov (1888 yil) aniqladi. Shuning uchun ham bu reaksiya Qonovalov reaksiyasi deb ataladi.



2-Metilbutan

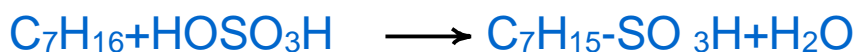
eritma
12,5%li

2-Metil-2-nitrobutan

Alkanlarni nitrolashda nitrat kislotadan tashqari azot oksidlarini ham ishlatish mumkin (P. P. Shorigin, A. V. Topchiev).

6.4.3. Sulfolash reaksiyasi.

Oddiy sharoitda alkanlar sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa bu kislota ta'sirida oksidlanadi. Shuning uchun ham sulfolashni tutovchi sulfat kislota $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ (oleum) yordamida kuchsiz qizdirish bilan olib boriladi:



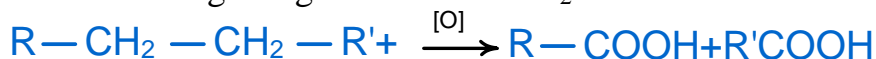
Geptan

Geptansulfokislota

Sanoatda molekulasida 12 tadan 18 tagacha uglerod atomlarini tutgan alkansulfokislota to'zlari sun'iy yuvish vositasi sifatida ishlab chiqariladi.

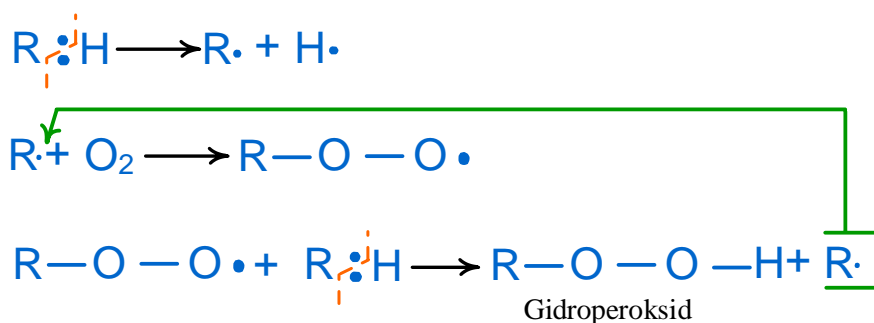
Yuqorida aytib utilganidek, alkanlar va tsikloalkanlarda nitrolash va sulfolash reaksiyalari ham radikal urin olish mehanizmi bilan boradi.

Alkanlar va tsikloalkanlarga oksidlovchilarning ta'siri. Alkanlar oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, odatdagi sharoitda havo kislorodi, hatto KMnO_4 , K_2SgO_4 , $\text{K}_2\text{Sg}_2\text{O}_7$ lar ta'sirida ham deyarli oksidlanmaydi. Yuqori haroratda esa kuchli oksidlovchilar ta'sirida uglerod zanjiri o'zilib, asosan karbon kislotalar va oksidlanishning ohirgi mahsuloti - SO_2 osil bo'ladi:

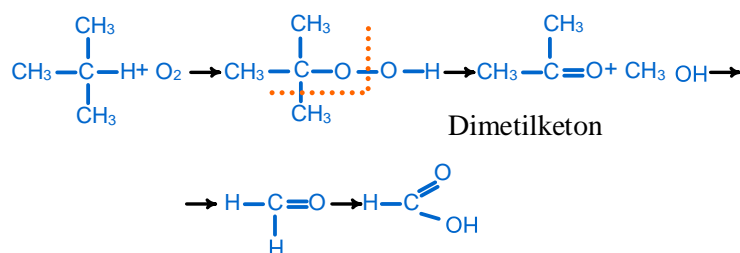


Bu usul katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, neftdan yuqori molekular yog kislotalar olishda qullaniladi.

Quyida alkanlar juda qiyin oksidlanadi. Shuning uchun ham oksidlanish jarayoni, odatda, molekulyar kislorod ta'sirida turli katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi. Oksidlanish radikal mehanizm buyicha boradi. Alkanlar oksidlanganda avval organik gidroperoksidlar hosil bo'ladi. Sungra gidroperoksidlarning yuqori haroratda parchalanishidan radikal paydo bo'lib, ular uglevodorodlar molekulasidagi vodorod atomlari bilan birikadi va natijada turli hil organik birikmalar birikmalarga aylanadi.



Gidroperoksidning parchalanishi reaksiya sharoitiga va molekulaning tuzilishiga bogliq. Masalan, izobutanning oksidlanish reaksiyasi quyidagicha boradi:



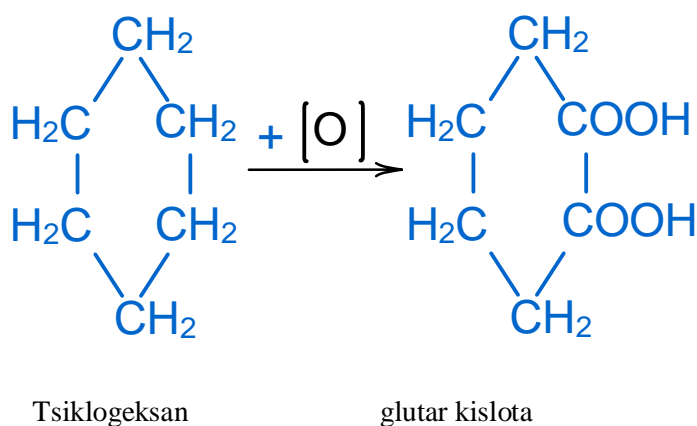
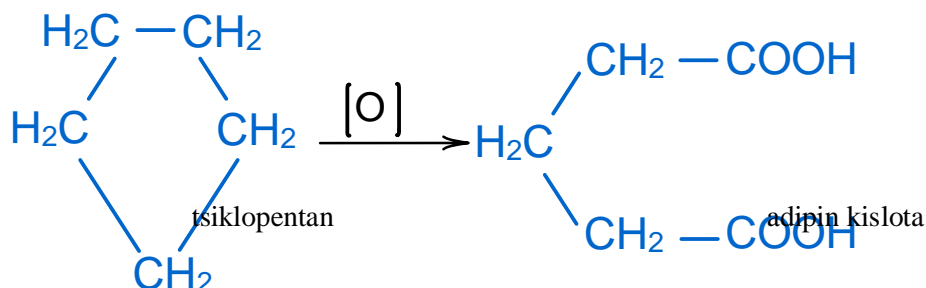
chumoli kislota

Natijada keton va to'yingan organik kislota hosil bo'ladi. Sanoatda ana shu usul yordamida alkanlardan aldegid, keton va kislotalar olinadi.

Tsikloalkanlarning oksidlanishi tsiklning tuzilishi va oksidlovchining hususiyatiga qarab turli yunalishda boradi. Tsiklopropan va uning hosilalari hona haroratida, neytral va ishqoriy muhitlarda kaliy permanganat eritmasi ta'sirida sekin

oksidlanadi. Tsiklobutan esa bu sharoitda deyarli oksidlanmaydi.

Kuchli oksidlovchilar (nitrats kislota, katalizator ishtirokida havo kislorodi) ta'sirida qizdirilganda tsiklopentan va tsiklogeksan oksidlanadi. Bunda halqa o'zilib, molekulasidagi uglerod atomlari soni oksidlangan tsikloalkan uglerod atomlari soniga teng bo'lgan ikki asosli karbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:

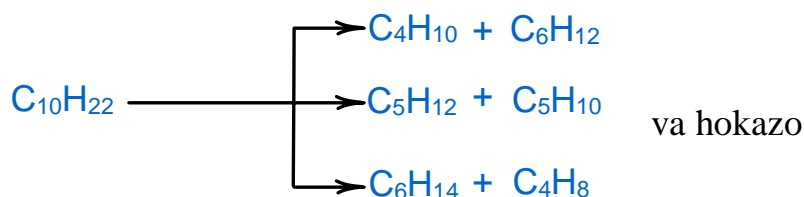


6.4.4. Alkenlarning krekingi.

Agar alkanlar 450 - 550S da qizdirilsa ularning yirik molekulari nisbatan kichik - to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar molekulasiga parchalanadi:



Bu o'zgarishni Kreking jarayoni deyiladi.



Parchalanishdan hosil bo'lgan moddalarning tarkibi reaksiya uchun olingan alkanlarning tabiatiga, kreking jarayonining aroratiga, bosimiga va vaqtiga bogliq

bo'ladi.

Tehnikada uglevodorodlarni 550-650S da parchalash usulidan ham keng foydalanilmoqda. Bu jarayonni piroliz deyiladi. Pirolizda parchalanish yana ham chuqurlashadi va to'yingan, to'yinmagan hamda aromatik uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Hozirgi vaqtda alkanlarning parchalanishidan hosil bo'lgan moddalar kimyo sanoatida hom ashyo sifatida ishlatilmoqda, shu sababli kreking va piroliz usuli sanoatda keng qullanilmoqda.

6.5. Biologik axamiyatga ega bo'lgan uglevodorodlar va ularning xosilalari

Metan organizmda tsellyulozaning mikroorganizmlar ta'sirida parchalanishidan hosil bo'ladi va ichak gazlari tarkibida bo'ladi. Tabiiy gaz tarkibida ko'p miqdorda (98 % gacha metan bor va u yoqilgi hamda kimyoviy hom ashyo sifatida keng qullaniladi.

Vazelin moyi (Oleum vasselxnx) dorishunoslikda qullaniladigan preparat bo'lib, molekulasining tarkibida 15 tagacha uglerod atomlarini tutgan alkanlarni saqlaydi.

Vazelin (Vasselxnum) - tibbiyotda qullanadigan preparat bo'lib, surtma dorilar tayyorlashda asos sifatida qullaniladi. U o'z molekulasida 12 tadan 25 tagacha uglerod atomi saqlagan suyuq va qattiq alkanlarning aralashmasidan iborat.

Tsiklopropan kuchli ogriq qoldiruvchi modda, be-ush qiladigan ta'sir ko'rsatadi, shu tufayli jarrohlikda ishlatiladi.

Parafin (Paraffxnum solxdum) - qattiq alkanlar aralashmasi (S19 - S36) dan iborat bo'lib, tibbiyotda (parafin fizioterapiyasi) ishlatiladi.

Ozokerit, tog mumi - yuqori alkanlarning tabiiy aralashmasidir. Ozokerit tog jinslaridan ajratilib tozalangandan so'ng tibbiyotda parafin kabi fizioterapiyada ishlatiladi. Bundan tashqari, ozokerit parafinga nisbatan yuqori suyuqlanish haroratiga ega bo'lganligi uchun u nevrit va asab kasalliklarini davolashda keng qullaniladi.

Organizmga issiqlik ta'sir etish usuli yahshi davolash ta'siriga egadir. Issiqlik saqlovchi modda sifatida Sirdaryo viloyatining Balikli qulidan keltiriladigan davolovchi loydan foydalanish mumkin. Bu loy issiqlik saqlashidan tashqari, o'ziga hos kimyoviy tarkibga ega, u tarkibida uglerod atomlarining soni 30 dan ziyod, bo'lgan uglevodorodlarni saqlaydi. Yuqorida keltirilgan usul, ya'ni organizmga issiqlik ta'sir etish usuli bilan nevrалgiya, nevrit, radikulit, osteohondroz, prostatit, ginekologik kasalliklar, artroz va boshqalarni davolash mumkin.

7 bob

ALKENLAR

To'yinmagan uglevodorodlar molekulasida uglerod atomlari soni tegishli alkanlardagi kabi, vodorod atomlarining soni esa kam bo'ladi. To'yinmagan uglevodorodlar tarkibidagi vodorod atomlarining soniga qarab alkenlar, alkinlar, alkadienlar va tsikloalkenlarga bo'linadi.

Molekulasida bitta qo'sh bog saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar alkenlar

deyiladi. Ular kimyoviy hossalari uhash va tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha SN_2 guru-ga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Ular S_nN_{2n} umumiy formulaga ega bo'lib, birinchi namoyandasi etilen $SN_2=SN_2$ dir.

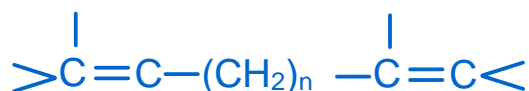
Molekulasida bitta uch bog saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar alkinlar deb ataladi. Ular ham kimyoviy hossalari uhash va tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha SN_2 guru-ga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Alkinlar S_nN_{2n-2} umumiy formulaga ega bo'lib, birinchi namoyandasi atsetilen $NS \equiv SN$ dir.

Molekulasida ikkita qo'sh bog saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar alkadienlar deyiladi. Qo'sh bog'larning joylashishiga qarab alkadienlar quyidagi uch turga bo'linadi:

1. Kumulyativ qo'sh bogli dienlar. Bu tur dienlarda ikkala qo'sh bog ham bitta uglerod atomiga birikkan bo'ladi. Ularning birinchi namoyandasi allen $SN_2=S=SN_2$ deb atalgani uchun, ko'pincha, kumulyativ qo'shbogli dienlar allen uglevodorodlar deb ham ataladi.

2. Qon'yugirlangan dienlar yoki oralatma qo'sh bogli dienlar. Bu tur dienlarda ikkita qo'sh bog orasida bitta oddiy bog joylashgan bo'ladi. Ularning birinchi namoyandasi divinil $SN_2=SN-SN=SN_2$ dir.

3. Ajratilgan qo'sh bogli dienlar. Bu tur dienlarda ikkita qo'sh bog ikki va undan ortiq oddiy bog bilan ajratilgan bo'ladi:



7.1. Umumiy tavsif

Alken va alkinlarni ratsional nomlar majmuida atash uchun alkenlar etilenning, alkinlar esa atsetilenning hosilasi deb qaraladi. Masalan, metiletilen deb atalsa, to'zilishli alken

$CH_3-C=C-CH_2-CH_3$ to'zilishli alkin metilizopropilatsetilen deb yuritiladi. Bu to'yinmagan uglevodorodlarni urinbosarli nomlar majmuida alkanlar singari ataladi, faqat alkanlardagi an qo'shimcha alkenlarni atashda en qo'shimchaga, alkinlarni atashda esa in qo'shimchaga almashtiriladi. Molekuladagi uglerod zanjiri qo'sh bog yoki uch bog yaqin turgan tomondan raqamlar bilan belgilanadi va qo'sh bog yoki uch bogning urni raqam bilan ko'rsatiladi. Zanjir tarmoqlangan bo'lsa, u holda qo'sh bog yoki uch bog saqlagan eng o'zun zanjir asosiy zanjir deb olinadi. Sungra asosiy zanjirga birikkan radikallarning holati kursatilib nomlanadi va nihoyat zanjirdagi qo'sh bog yoki uch bogning urni raqam bilan asosiy zanjir nomidan oldin yoziladi. Shunga ko'ra yuqoridagi metiletilen urinbosarli nomlar majmuida 2-penten metilizopropilatsetilen esa 4-metil-2-pentin deb ataladi.

Urinbosarli nomlar majmui bilan atalganda alkadienlar ham alkanlarning hosilasi deb qaraladi, qo'sh bog'larning urni qo'sh bog tutgan uglerod atomining raqami bilan ko'rsatiladi va alkanlarning nomi ohiridagi han urniga dien qo'shimchasi qo'shib uqiladi. Masalan, $SN_2 = S = SN_2$ 1,2-propadien; $SN_2 = SN -$

SN = SN₂ esa 1,3-butadien deb ataladi. Ba'zan alkadienlar ratsional nomlar majmuida ataladi. Masalan, SN₂=SN-SN=SN₂ ratsional nomlar majmuida divinil, SN₂=SN-SN₂-SN₂-SN=SN₂ diallil deb yuritiladi.

To'yinmagan uglevodorodlarning izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga, zanjirdagi qo'sh bog yoki uch bogning holatiga hamda atom yoki atomlar guruhining fazoda π-bog tekisligiga nisbatan qanday joylashganligiga (π-diastereomeriya) bogliqdir.

7.2. Olinish usullari.

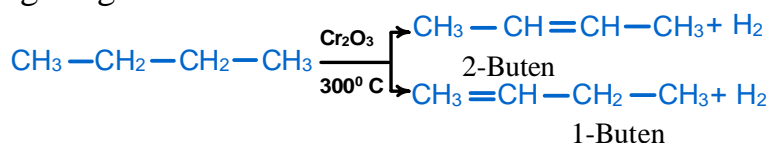
To'yinmagan uglevodorodlar tabiatda kam uchraydi. Alkenlar tabiiy gazlarda, neftning ba'zi bir turlarida oz miqdorda uchraydi. Faqat Kanada nefti tarkibida alkenlarning miqdori nisbatan ko'p. Kanada nefti tarkibida ma'lum miqdorda S₆ dan C₁₃ gacha uglerod saqlagan alken molekulari bo'lishi aniqlangan.

To'yinmagan uglevodorodlar, aksariyat, sun'iy usullar bilan hosil qilinadi.

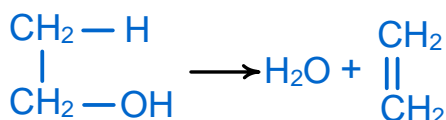
1. Alkanlarni krekinglash usuli bilan alkenlarni olishni alkanlarning kimyoviy hossalarni bayon etishda kurib utgan edik.

2. Alkanlarni degidrogenlab alkenlar olish. Alkanlarni krekinglab alkenlar olish sanoat ehtiyojlarini qondira olmaydi.

Shu sababli alkenlar sanoatda alkanlarni yuqori haroratda (300-600 ° S) degidrogenlab ham olinadi.

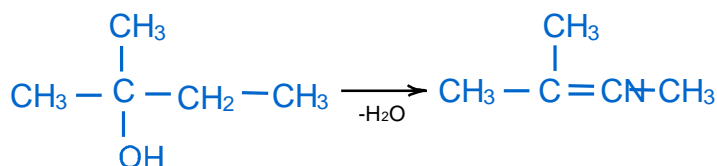


3. Spirtlarni degidratlash orqali alkenlarni olish. Bu usul alkenlar olishning eng qulay va oddiy usuli hisoblanadi:



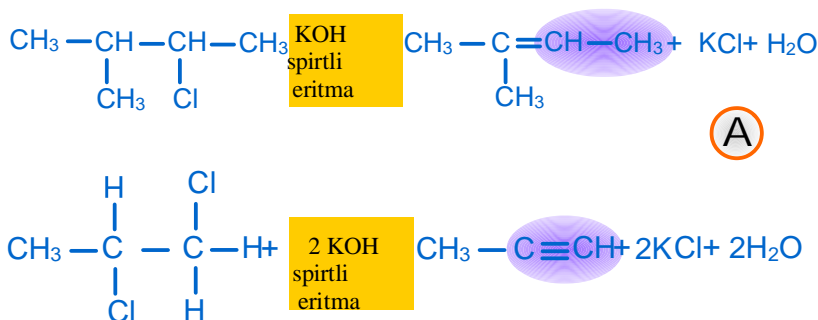
Bu usulda suvni tortib oluvchi moddalar sifatida H₂SO₄, H₃PO₄, Al₂O₃, KHSO₄, ZnCl₂ dan foydalaniladi.

Degidratlanish ji-atdan spirtlar bir-biridan keskin farq qiladi. Uchlamchi spirtlar oson, ikkilamchi spirtlar qiyinroq, birlamchi spirtlar esa ancha qiyin degidratlanadi. Spirtlardan suvning ajralishi Zaytsev qoidasiga buysunadi. Bu qoidaga ko'ra, spirt degidratlanganda suv gidroksil guruh hamda vodoroddan hosil bo'ladi, vodorod atomi esa eng kam gidrogenlangan ugleroddan ajraladi:



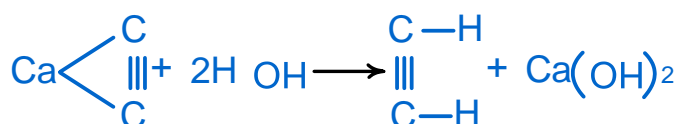
4. Alkenlar va alkinlarni galogenli osilalardan olish.

Monogalogenli hosilalarga uyuvchi ishkorlarning spirtidagi eritmasi ta'sir ettirilganda vodorod galogenid ajralib alken hosil bo'lsa, digalogenli hosilalardan alkin hosil bo'ladi:



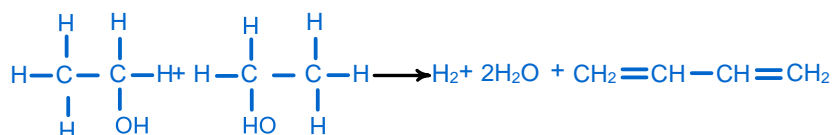
5. Kaltsiy karbiddan atsetilen olish.

Kaltsiy karbid suv ta'sirida shiddatli parchalanadi, natijada gaz - atsetilen ajralib chiqadi:



6.1,3-butadienni S. V. Lebedev usuli bilan spirtidan olish.

Bu usulda etil spirtning buglari qizdirilgan katalizator ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZnO}$) ustidan utqaziladi. Bunda sodir bo'ladigan reaksiyalarni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



7.3. Fizikaviy hossalari.

Alkenlarning dastlabki uch namoyandasi - eten, propen va butenlar odatdagi sharoitda gaz, S_5N_{10} dan boshlab $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ gacha suyuqlik, undan yuqori namoyandalari esa qattiq moddalardir. Alkenlar izomerlaridan tsis - izomerlari trans - izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Alkenlar suvda kam eriydi, benzol, efir, hloroform singari qutbsiz erituvchilarda yahshi eriydi. Gomologik qatorda alkenlarning qaynash harorati va zichligi ortib boradi.

Alkinlar namoyandalaridan etin, propin va butin -1 oddiy sharoitda gaz moddalardir. S_5N_8 dan $\text{S}_{15}\text{N}_{28}$ gacha bo'lgani suyuqlik, un olti va undan ortiq uglerod atomi saqlagan alkinlar esa qattiq moddalardir. Alkinlarning qaynash va suyuqlanish haroratlarining o'zgarish qonuniyatlari huddi alkan va alkenlar gomologik qatorlarining o'zgarishiga uhashshdir.

Alkadienlarning dastlabki namoyandalari - 1,2-propadien; 1,2-butadien; 1,3-butadien: oddiy sharoitda gaz moddalardir. Keyingi namoyandalari - 2- metil-1,3-

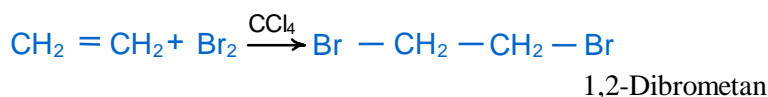
butadien; 1,2-pentadien; 1,3-pentadien; 1,4-pentadien, 2,3-pentadien, 1,5-geksadien suyuqliklardir.

7.4. Kimyoviy hossalari.

To'yinmagan uglevodorodlar o'z molekulasida qo'sh bog yoki uch bog tutgani uchun ular birikish reaksiyalariga oson kirishadi. Qo'sh bogning hosil bo'lishi va uning turli o'zgarishlarga uchrashi inson va hayvon organizmida sodir bo'ladigan ko'pgina biokimyoviy jarayonlar uchun hosdir. Shu tufayli ushbu bobda ko'pchilik reaksiyalar qo'sh bogli birikmalar misolida kurib chiqiladi. Bunday birikmalarning molekulalarida π -elektronlar hisobiga manfiy zaryadli anchagina keng soha bor. Shuning uchun ham bu molekulalar nukleofillardir, binobarin ular elektrofil reagentlarning hujumi uchun qulaydirlar. Demak, to'yinmagan uglevodorodlar uchun birikish reaksiyalari (I) hosdir. Undan tashqari, to'yinmagan uglevodorodlar oksidlanish (II) va polimerlanish (III) reaksiyalariga ham kirishadi.

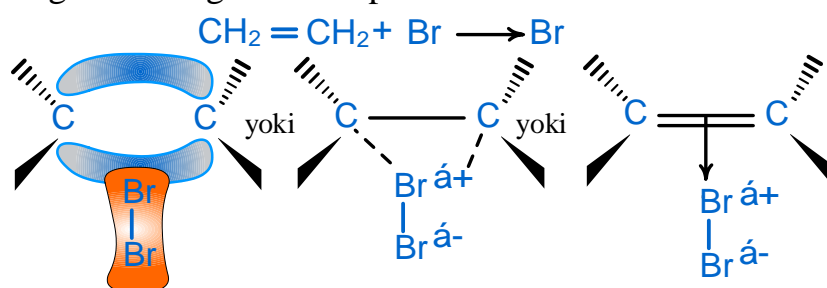
7.4.1. Birikish reaksiyalari.

1.To'yinmagan uglevodorodlarga galogenlarning birikish reaksiyasi. Oddiy sharoitda brom qutbsiz erituvchilarda alkenlarga oson birikadi:



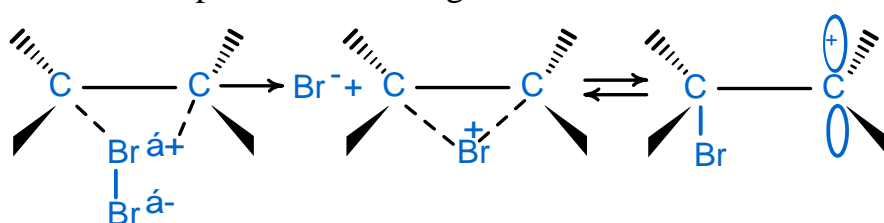
Vodorod bromid ajralib chiqmasdan bromli suvning rangsizlanishi qo'sh bog uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya elektrofil birikish AE kabi kechadi. Reaksiya davomida galogen molekulasidagi bog geterolitik parchalanishga uchraydi. Bu reaksiya bir necha bosqichda boradi:

a) π -Kompleksning hosil bo'lishi . Galogen π -bogga yaqinlashganda galogenning qutbsiz molekulasi qutblanadi va faol elektrofil zarrachaga aylanadi. Keyin qisman musbat zaryadga ega bo'lib qolgan galogen atomi π -bogga hujum qiladi. Bunda turgun bulmagan π -kompleks hosil bo'ladi:



π - kompleks (tasvirlashning turli usullari)

b) π - Kompleksning σ - kompleksga aylanishi. Bunda galogen atomlari orasidagi bog geterolitik o'zilib galogenoniy ioni hosil bo'ladi. shamasi halqali galogenoniy ioni σ - kompleks deb ataladigan karbkation bilan muvozanatda bo'ladi:



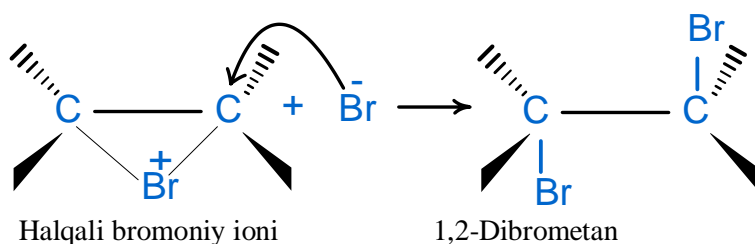
π – kompleks

σ - kompleks

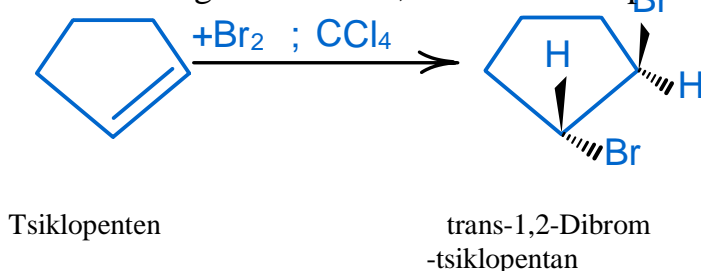
Halqali
bromoniy ioni

Karbkationlar - musbat zaryadlangan uglerod atomida valent elektronlar sekstetini saqlagan beqaror intermediatlaridir.

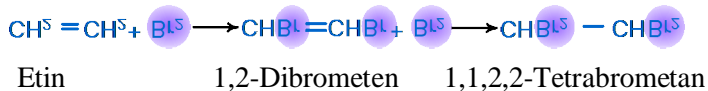
v) Galogenoniy ioniga nukleofil hujum. Endi ajralib chiqqan galogenid-ion (bizning misolimizda brom anioni) galogenoniy ioniga galogenga qarama-qarshi tomondan hujum qiladi. Natijada trans-birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



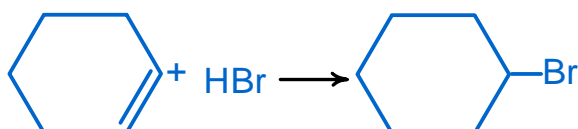
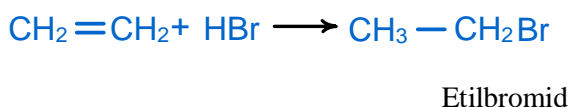
Tsiklopenten bromlanganda trans-1,2-dibromtsiklopentan hosil bo'ladi:



trans - birikish bu jarayonning haqiqatan ham bir necha bosqichda borishni tasdiqlaydi, aks holda reaksiya bir bosqichda borib, tsis - birikish sodir bo'lishi kerak edi. Alkinlar, tutashgan va ajratilgan dienlar ham galogenlarni huddi alkenlar kabi biriktirib oladi. Bunda birikish ikki bosqichda borib, dastlab bir molekula, keyin esa ikkinchi molekula galogen birikadi. Masalan:

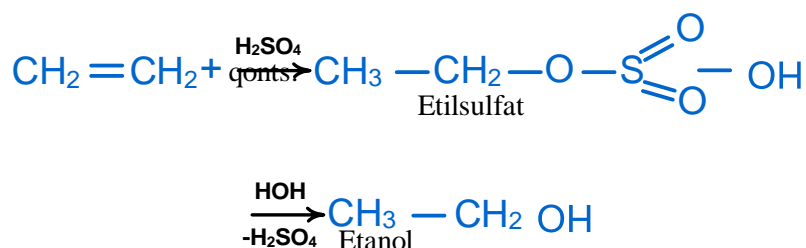


2. To'yinmagan uglevodorodlarga vodorod galogenid, suv, sulfat kislotaning birikishi. Vodorod galogenid, suv, sulfat kislotaga anchagina yumshoq sharoitda to'yinmagan uglevodorodlarga birikadi. Vodorod galogenid birikkanda alkanlar va tsikloalkanlarning galogenli osilalari olinadi:



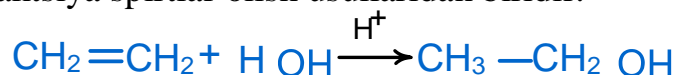
Tsiklogeksilbromid

Alkenlarga qontsentrlangan sulfat kislota birikkanda avval sulfat kislotaning nordon efiri hosil buuladi. Sungra murakkab efir gidrolizlanib spirtga aylanadi:



Suv to'ynmagan uglevodorodlarga katalizatorsiz birikmaydi. Qo'sh bog yoki uch bog buyicha gidratlash kuchli kislotalar - sulfat, ortofosfat va boshqa kislotalar katalizatorligida juda oson kechadi.

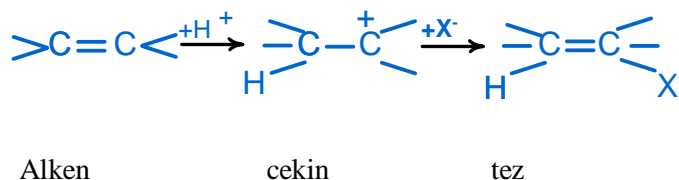
Bu reaksiya spirtlar olish usullaridan biridir.



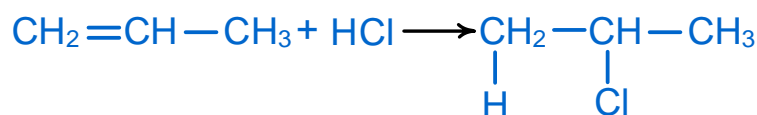
Yuqorida kurib utilgan reaksiyalar geterolitik elektrofil mehanizm buyicha kechadi. Agar vodorod galogenid, sulfat kislota va suvni umumiy holda NH deb belgilasak, unda yuqoridagi reagentlarda elektrofil zarracha sifatida eng oddiy elektrofil - 1 proton H^+ bo'ladi. Yuqoridagi reaksiyalar mehanizmini quyidagicha ikki bosqichda ifodalash mumkin:

a) Proton H^+ ning to'ynmagan uglevodorod (bizning misolimizda alken)ga ujum qilishi va karbkationning hosil bo'lishi . Bu jarayon sekin boradi va reaksiyaning tezligini belgilaydi;

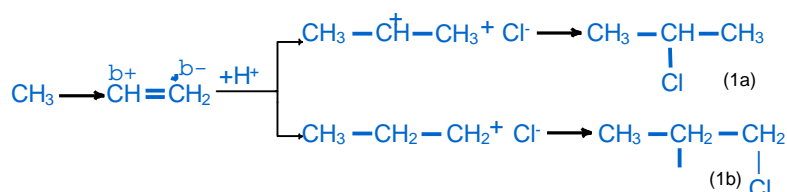
b) Olingan karbkationga anion H^- ning nukleofil hujumi va ohirgi mahsulotning hosil bo'lishi :



Agar to'ynmagan uglevodorod nosimmetrik bo'lsa, u holda NH tipidagi reagent (suv, vodorod galogenid, sulfat kislota) larning birikishi V. V. Markovnikov qoidasiga (1869 i.) buysinadi. Bu qoidaga ko'ra, NH to'ynmagan birikmalar bilan reaksiyaga kirishganda vodorod atomi qo'sh bog yoki uch bog bilan boglangan, o'zida eng ko'p vodorod atomi saqlagan uglerod atomiga birikadi. Masalan:



V.V.Markovnikov qoidasini elektron nuqtai nazaridan quyidagicha tushuntirish mumkin. Ma'lumki, metil guruh va boshqa radikallar musbat induktsion effekt +Iga ega. Shu tufayli propen molekulasidagi qo'sh bog bilan boglangan uglerod atomlari orasida elektron zichlik ko'payadi va π -elektronlar qutblanadi. Bu metilen guruh =SN₂ uglerodida qisman manfiy, metil guruh -SN= uglerodida esa qisman musbat zaryad o'sil bo'lishi ga olib keladi.

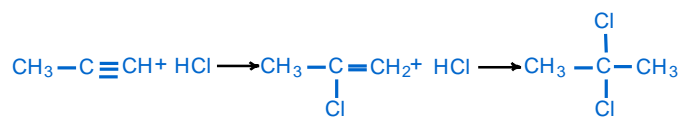


Propenning reaksiyaga kirishmagan molekulasida elektron zichlikning ana shunday taqsimlanishi statik omil deyiladi. Shunday qilib, statik omil elektrofil hujumning ohirgi metilen guru-ga yunalishini osonlashtiradi (1a reaksiya). Bu reaksiyada ikkilamchi karbkation I hosil bo'ladi.

Propen molekulasidagi metil guru-ning musbat induktsion ta'siri natijasida metil guruh -SN= uglerodi ham oz bo'lsada manfiy zaryadga ega bo'lib qolgan. Shuning uchun ham elektrofil zarracha N+ metin guruh -SN= uglerodiga ham qisman birikadi. Bunda birlamchi karbkation II hosil bo'ladi (1b reaksiya).

Bu ikki karbkationlarning turgunligi ulardagi musbat zaryadning qisman qayta taqsimlanish imqoniyati bilan belgilanadi. Agar I karbkationning musbat zaryadi ikkita metil radikalining +I - effekti bilan neytrallansa, II karbkationning musbat zaryadi faqat bitta etil radikalning +I - effekti bilan neytrallanadi. Shuning uchun I karbkation II karbkationga nisbatan barqaror, uning o'sil bo'lishi oson va tez amalga oshadi. Oraliq, karbkationlarning ana shunday nisbiy turgunligi dinamik omil deyiladi. Binobarin, dinamik omil ham reaksiyaning asosan 1a yunalishda borishini tasdiqlaydi. Shu sababli karbkationlar galogen anionini biriktirib, tegishli galoidli alkillarga aylanganda 2-hlorpropan 90%, 1-hlorpropan esa faqat 10% miqdorida o'sil bo'ladi.

Alkinlar am vodorod galogenid, suv va sulfat kislotani biriktirib oladi. Masalan:



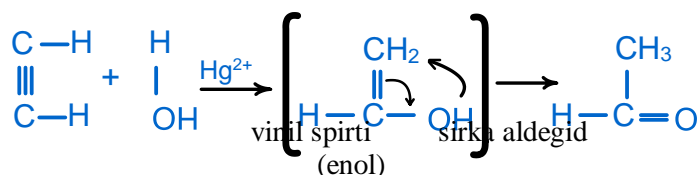
Metilatsetilen

2-hlorpropen

2,2-dihlorpropan

Bu reaksiyalarning mehanizmi alkenlarning tegishli reaksiyalariga asosan uhashdir.

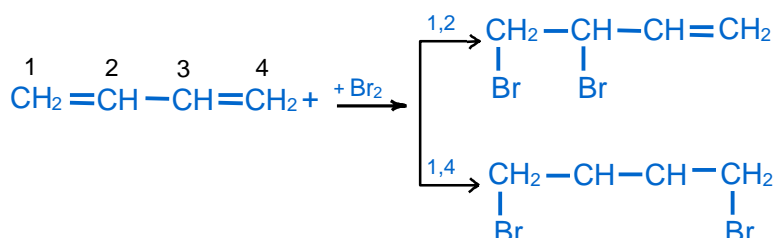
Suvni birikish reaksiyasi ustida alo-ida tuhtalib utamiz. Bu reaksiyani 1881 yilda rus olimi Kucherov kashf etadi, shuning uchun ham bu reaksiya uning nomi bilan ataladi. Reaksiya suyultirilgan sulfat kislotada muhitida ikki valentli simob to'zlarining katalitik ta'sirida boradi:



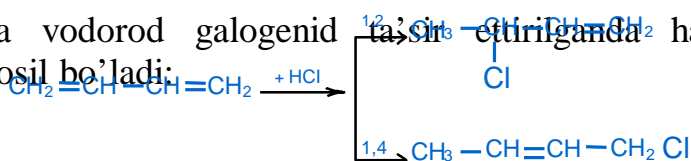
Agar atsetilen gomologlari gidratlansa ketonlar hosil bo'ladi. Qo'sh bog tutgan uglerod atomidagi gidroksil guruh turgun emas, bunday molekularlar vinil spirt misolida kursatilganidek qayta guru-lanadi (Eltekov qoidasi).

Tutashgan va ajratilgan dienlar ham vodorod galogenid, suv va boshqa NH tipidagi reagentlarni biriktirib oladi. Farqi shundaki, agar alken faqat bir molekula suvni yoki vodorod galogenidni biriktirsa, yuqoridagi dienlar sharoitga qarab vodorod galogenid yoki suvning bitta yoki ikkita molekulasini biriktirib olishi mumkin.

Oralatma qo'sh bogli dienlarda birikish reaksiyasining o'ziga hos borishi. Oralatma qo'sh bogli dienlarga, masalan 1,3-butadienga galogen ta'sir ettirsak, u asosan uglerod zanjirining chekkalaridagi uglerod atomlariga birikadi (1,4-birikish). Bunda ikkala qo'sh bog o'zilib, ilgari oddiy bog joylashgan urinda bitta qo'sh bog hosil bo'ladi. Galogenning juda oz qismigina yonma-yon turgan qo'shni uglerod atomlariga birikadi (1,2-birikish).



1,3-butadienga vodorod galogenid ta'sir ettirilganda ham 1,2-va 1,4-birikish ma-sulotlari hosil bo'ladi:



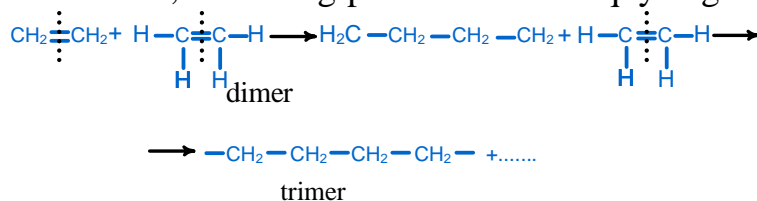
1,2- va 1,4-birikish ma-sulotlarining o'zaro nisbati ko'pchilik tajriba sharoitiga boglik bo'ladi.

Oralatma qo'sh bogli dienlarda birikish reaksiyasining o'ziga hos borishini bu dienlarning elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi.

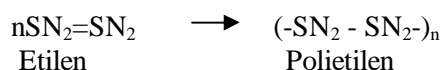
7.4.2. Polimerlanish reaksiyalari.

Ilgari aytib utilganidek, to'yinmagan uglevodorodlar polimerlanish reaksiyalariga ham kirishadi. Polimerlanish reaksiyasi birikish reaksiyasining alohida kurinishidir. Uni karrali bogning o'zilishi tufayli to'yinmagan

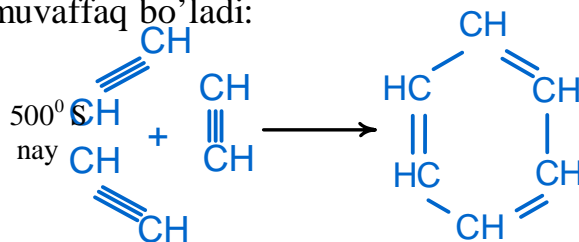
uglevodorodlarning bir molekulasiga boshqa molekularning birikishi kabi tasvirlash mumkin. Alkenlarda monomerning ikkita molekulasini bir-biri bilan birikishidan dimer, uchta molekulasining o'zaro birikishidan esa trimer hosil bo'ladi va hokazo. Masalan, etilenning polimerlanishini quyidagicha tushuntirish mumkin:



Etilenning polimerlanishini umumiy tarzda ushbu tasvir buyicha ifodalash mumkin:

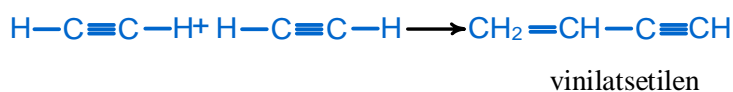


Alkinlar ham polimerlanish reaksiyalariga oson kirishadi. Sharoitga qarab halqali polimerlanish yoki ochiq zanjirli polimerlanish sodir bo'ladi. Halqali polimerlanishni 1860 yili frantsuz olimi Bertlo atsetilen bilan utkazib benzol olishga muvaffaq bo'ladi:

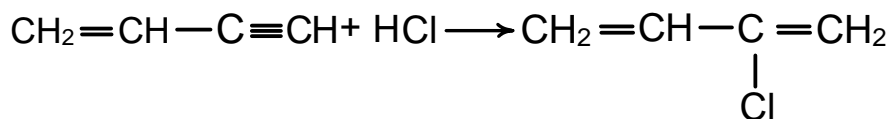


Atsetilendan benzol hosil qilish reaksiyasini keyinchalik Zelinskiy va Kazanskiy chuqur urgandi va 75% gacha benzol hosil qilishga erishildi.

Ingliz olimi N'yulend va uning shogirdlari ochiq zanjirli polimerlanishni urganib, ikki molekula atsetilendan vinilatsetilen hosil qildilar. Buning uchun atsetilen 800S da mis (II)-hlorid va ammoniy hloridning hlorid kislotadagi eritmasidan utkaziladi:



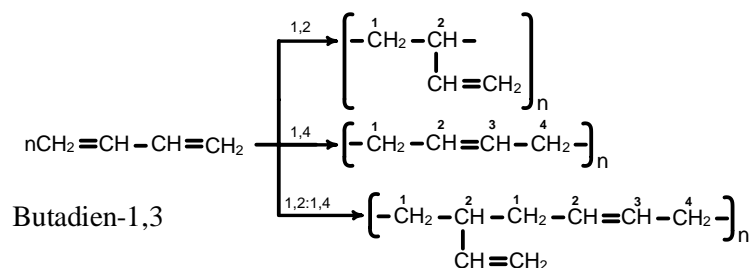
Bu reaksiya katta amaliy ahamiyatga ega, chunki vinilatsetilenga vodorod hloridni ta'sir ettirilganda hlorpren hosil bo'ladi:



Hlorpren

Hlorpren esa sun'iy kauchuk ishlab chiqarishda monomer sifatida ishlatiladi.

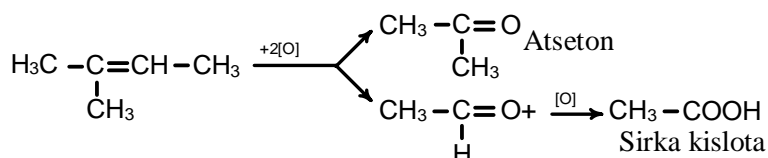
Oralashma qo'sh bogli dienlar ham oson polimerlanadi. Masalan, 1,3-butadien natriy metalli tasirida polimerlanib, kauchukka aylanadi. Polimerlanish jarayonida 1,3-butadien; molekulari bir-biri bilan 1,2-yoki 1,4-olatlarda birikadi, shuningdek bitta molekula 1,2-, boshqasi 1,4-olatda reaksiyaga kirishishi mumkin:



7.4.3. Oksidlanish reaksiyalari

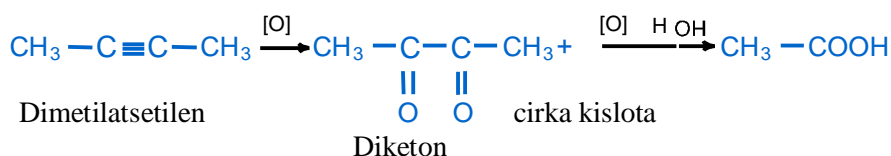
Alkenlar nisbatan oson oksidlanadilar. Oksidlanishning yunalishi va hosil bo'ladigan mahsulotlarning tabiati alkenning tuzilishiga, oksidlovchining turiga va reaksiya sharoitiga bogliq. Masalan, sovuqda alkenlarga kaliy permanganatning suvdagi yoki ishqordagi eritmasi ta'sir ettirilganda glikollar hosil bo'ladi (E. E. Vagner reaksiyasi).

Alkenlar shiddatli oksidlanganda (nitrat kislota, kaliy permanganat va sulfat kislota, kaliy bihromat va sulfat kislota) uglerod-uglerod qo'sh bogi batamom o'ziladi va kislota hamda ketonlar hosil bo'ladi:



Bu reaksiya katta nazariy ahamiyatga ham ega. Reaksiya mahsulotlarini tuzilishini urganib, qo'sh bogning molekuladagi holatini aniqlash mumkin.

Alkinlar oddiy oksidlovchilarning ta'siriga alkenlarga nisbatan turgun. Ular kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanganda zanjir uch bog bor joydan o'ziladi va karbon kislotalar hosil bo'ladi:



7.5. Ayrim vakillari

Modda molekulasiga qo'sh bogning kiritilishi uning fiziologik ta'sirini kuchaytirishi yoki jiddiy ravishda o'zgartirishi mumkin. Masalan, hloroform va etilhlordga nisbatan trihloretilen $\text{SNSl}=\text{SSl}_2$ ko'proq, be-ush qiluvchi ta'sirga ega, morfin molekulasidagi metil guruh urniga allil guruh kiritilganda esa ta'siri ji-atidan morfinga qarama-qarshi modda olinadi.

Etilen va propilen - polietilen va polipropilenni olish uchun hom ashyodir.

Izopren polimeri - tabiiy kauchuk. Izoprenli zveno - tabiatda eng ko'p tarqalgan to'zilish qismlardan biridir (terpenlar).

Atsetilen - kuchli behush qiluvchi ta'sirga ega, ammo u havo bilan portlovchi aralashma hosil qilishi tufayli shu maqsadda ishlatilmaydi. Sanoatda u sirka aldegid, kauchuk, tolalar sintezida qullanadi.

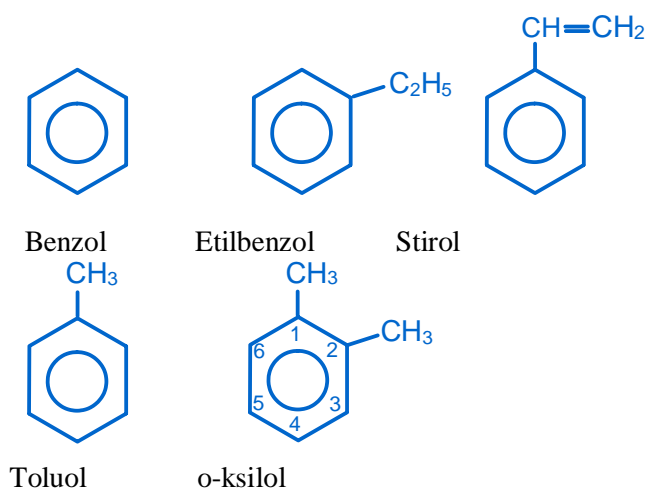
Tsiklopenten halqasi ba'zi bir biologik faol birikmalar - usimliklarning usishini

tezlashtiruvchi moddalar (auksinlar) molekulasining asosida yotadi.

8 bob

AROMATIK UGLEVODORODLAR (Arenlar).

Aromatik uglevodorodlarga tarkibida bir yoki bir necha benzol halqasi bo'lgan ulevodorodlar kiradi. Shunga ko'ra aromatik uglevodorodlar (arenlar) bir halqali (molekulada bitta benzol halqasi bor) va ko'p halqali aromatik uglevodorodlarga bo'linadi. Alkanlar metanning hosilalari deb qaralganidek, aromatik uglevodorodlar ham benzolning hosilalari deb qaraladi. Haqiqatda ham benzoldagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining radikallarga almashtirilganda hosil bo'lgan benzol hosilalari aromatik uglevodorodlardir.



8.1. Umumiy tavsif

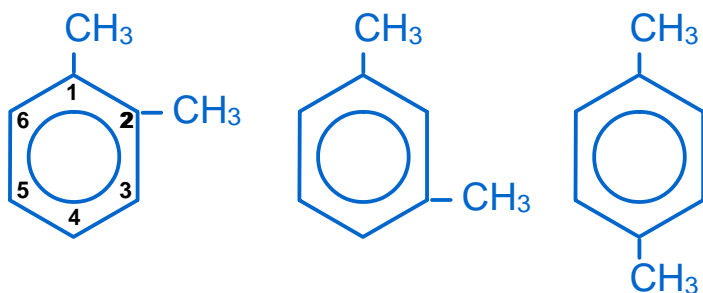
Ratsional nomlashda avval benzol halqasidagi vodorodga almashingan radikallar atalib, sungra "benzol" so'zi qo'shib qiladi. chunki, uglevodorod $S_6N_5 - SN_3$ metilbenzol, uglevodorod $S_6N_4(SN_3)$ (C_6H_5) metil etilbenzol deb ataladi va hokazo.

Urinbosarli nomlar majmuida atash uchun benzol halqasi tartibli raqamlanadi va halqadagi o'rinbosarlarning holati raqam bilan ko'rsatiladi. Masalan, yuqoridagi o-ksilolni urinbosarli nomlar majmuida 1,2-dimetilbenzol deb ataladi.

Undan tashqari amalda keng qullaniladigan ba'zi bir benzol gomologlari empirik nom bilan ataladi. Masalan, metilbenzol $S_6N_5-SN_3$ toluol, dimetilbenzol $S_6N_4(SN_3)_2$ esa ksilol deb ataladi. Aromatik uglevodorodlar radikali Ar (aril) deb belgilanadi.

Aromatik uglevodorodlar va aromatik birikmalarning boshqa sinflarida ko'pincha ikki va undan ortiq o'rinbosarlarning bir-biriga nisbatan joylanishi bilan bogliq bo'lgan izomeriya uchraydi. Dalmashingan benzol hosilalari uchta izomerga

ega. O'rinbosarlarning bir-biriga nisbatan joylanishi shu benzol hosilasi nomi oldiga orto-, meta yoki para- old qo'shimchasi quyish bilan ko'rsatiladi:



Orto-dimetilbenzol
(o-dimetilbenzol)

meta-
dimetilbenzol
(m-dimetilbenzol)

para-
dimetilbenzol
(p-dimetilbenzol)

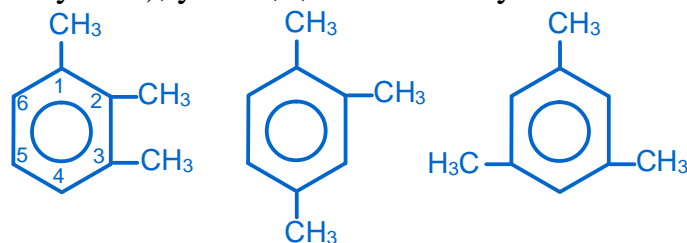
Halqaro urinbosarli nomlar majmuasida o-dimetilbenzol, 1,2-dimetilbenzol, 1,3-dimetilbenzol 1,3-dimetilbenzol va n-dimetilbenzol 1,4-dimetilbenzol deb ataladi.

Bir hil o'rinbosarlar saqlagan uchalmashingan benzol molekulasida ham o'rinbosarlar uch hil holatda joylashishi mumkin:

1) o'rinbosarlar uchta yonma-yon turgan uglerod atomlarida bo'lgan izomer qator (r), yoki vitsinal (v), yoki 1,2, 3-izomer deyiladi.

2) uchta urinbosardan ikkitasi qo'shni uglerod atomlarida, uchinchi esa ularning biriga nisbatan meta-holatda joylashgan izomer nosimmetrik (asimm. yoki as), yoki 1,2, 4-izomer deyiladi.

3) uchala urinbosar bir-biriga nisbatan meta-holatda joylashgan izomer simmetrik (simm. yoki s), yoki 1,3, 5-izomer deyiladi:



Qator
trimetilbenzol

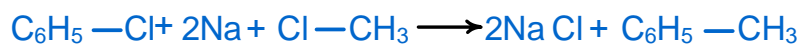
Nosimmetrik
trimetilbenzol

Simmetrik
trimetilbenzol

8.2. Olinish usullari.

Aromatik uglevodorodlar asosan toshkumirni quruq haydash bilan olinadi. Neft ham aromatik uglevodorodlarning asosiy manbalaridan biri hisoblanadi.

1. Aromatik uglevodorodlarni aromatik va yog qatori galogenli hosilalaridan olish. Fittig tomonidan taklif etilgan bu usul Vyruts usuliga uhshash bo'lib, unda natriy metalli yordamida aromatik va yog qatori galogenli hosilalardan galogen tortib olinadi, natijada qolgan radikallar o'zaro birikadi:



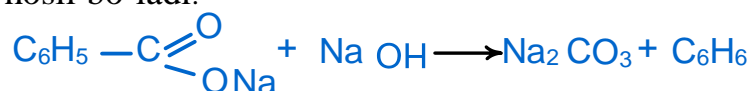
Toluol

2. Fridel - Krafts sintezi. Bu usulda aromatik uglevodorodlar va yog qatori galogenli hosilalar katalizator ishtirokida reaksiyaga kiritiladi. Katalizator sifatida

suvsiz $\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{ZnCl}_2$ va boshqalar ishlatiladi. Bu reaksiyada aromatik uglevodorod va yog qatori galogenli hosiladan vodorod galogenid ajralib chikadi, kolgan radikallar esa o'zaro birikadi:



3. Aromatik uglevodorodlarni aromatik kislota to'zlaridan olish. Aromatik kislotaning quruq to'zlari natronli ohak bilan kizdirilganda parchalanib ketib, aromatik uglevodorod hosil bo'ladi:



8.3. Fizikaviy hossalari.

Aromatik uglevodorodlar o'ziga hos hidga ega bo'lgan suyuqliklar yoki qattiq moddalardir, ular suvdan engil, suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yahshi eriydi. Arenlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari ularning tuzilishiga kuchli bogliq (6.1. jadval).

Jadval 6.1. Benzol qatori aromatik birikmalar

Ôi òì oëàñè	Òèèèèèè è íî è	° òèí áí ñàðèè è íî è ààð ì àæì oé á' èè-à íî è	Ñòp µè-í èø · àðì ðàòè °Ñ	±àéí àø · àðì ðàòè °Ñ
C_6H_6	Ááí çì è	Ááí çì è	+5,5	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	Òì èóì è	Ì àòèèááí çì è	-95	111
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_3$	o-Èñèèì è	1,2-Àèì àòèèááí çì è	-48	139
	ì -Èñèèì è	1,3-Àèì àòèèááí çì è	-25	144
	n-Èñèèì è	1,4-Àèì àòèèááí çì è	13	138
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$	Ýòèèááí çì è	Ýòèèááí çì è	-95	136
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$	Ì òì ì èèááí çì è	ì -ì òì ì èèááí çì è	-99,5	159
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	Èòì è	Èçì ì òì ì èèááí çì è	-96	152
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$	n-Òèì è	1-ì àòèè-4-èçì ì òì -ì èèááí çì è	-67	177

8.4. Kimyoviy hossalari.

Aromatik uglevodorodlarning asosiy hossasi ularning elektrofil urin olish reaksiyasi SE ga moyilligidir. Undan tashqari, arenlar yana aromatiklikning yuqolishi bilan boradigan birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishsa ham bu reaksiyalar sust boradi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga turgundir.

8.4.1. Elektrofil urin olish reaksiyalari S_E

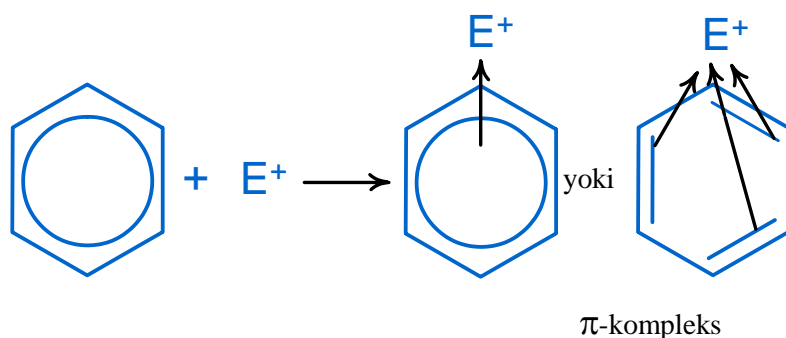
Benzol halqasining har ikki tomonida π -elektron zichlikning mavjudligi tufayli arenlar nukleofillar bo'lib, elektrofil reagentlarning hujumi uchun qulaydir. Shuning uchun ham arenlar elektrofil urin olish reaksiyalariga - galogenlanish,

nitrolanish, sulfolanish, alqillanish va atsillanish reaksiyalariga oson kirishadi. Quyida biz shu reaksiyalarning umumiy mehanizmi bilan tanishib, sungra ularning har biri uchun reaksiya tenglamalarini yozamiz.

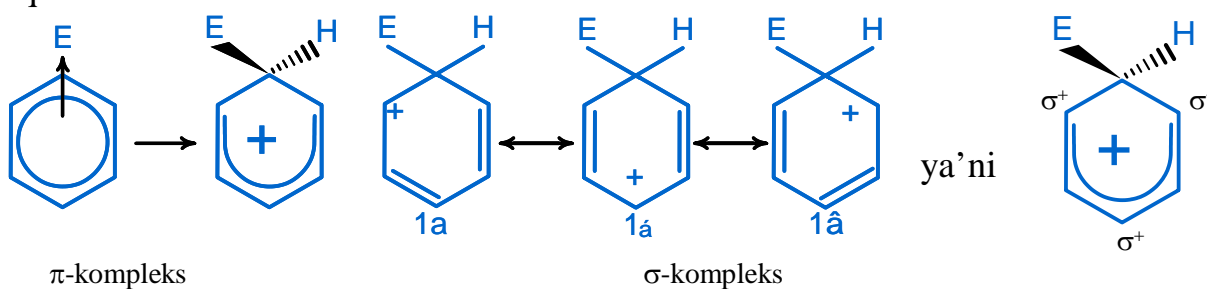
a) Elektrofil zarrachaning hosil bo'lishi .



Elektrofil zarracha sifatida qutblangan molekula $E^{\delta^+} - Y^{\delta^-}$ ning elektron etishmaydigan qismi yoki tuliq musbat zaryadli E^+ ishtirok etadi. Elektrofil zarracha E^+ bogning geterolitik parchalanishidan hosil bo'ladi. b) π -Kompleksning hosil bo'lishi . Elektrofil zarracha aromatik substratga hujum qiladi, bunda turgun bulmagan π -kompleks hosil bo'ladi: π -Kompleksda elektrofil zarracha bir vaqtning o'zida aromatik sistemaning hamma π -elektronlari bilan boglangan bo'ladi.



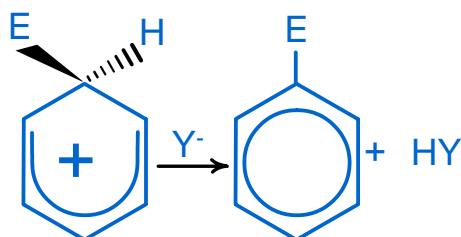
v) π -Kompleksning σ -kompleksga aylanishi. Reaksiyaning bu bosqichida elektrofil zarracha kovalent bog hosil qilish uchun oltita π -elektronli sistemadan ikkita p-elektronni tortib oladi va benzol halqasidagi uglerodlarning biri bilan σ -bog hosil qiladi:



Hosil bo'lgan σ -kompleks endi aromatik to'zilishga ega bulmagan beqaror kation. Undagi turтта π -elektron halqadagi oltita ugleroddan beshtasining beshta orbitalida joylashgan, oltinchi uglerod atomi esa to'yingan holatga utgan (sp^2 -gibridlangan holatdan sp^3 -gibridlangan holatga utgan). σ -kompleksni aniq kurinishda 1a, 1b, 1v formulalar bilan ifodalash mumkin. Bu formulalardan kurinib turibdiki, elektrofil zarracha E ga nisbatan orto- va para -holatlarda elektron zichlik eng kam bular ekan. Buni umumiy tarzda 1 formula bilan ifodalash mumkin.

Hozirgi vaqtda ba'zi bir σ -komplekslarni sof holda ajratib olishga muvaffaq bulindi.

g) σ -kompleksdan protonning ajralishi. Bu bosqichda σ -kompleks protonni yuqotib barqaror benzol hosilasiga aylanadi:

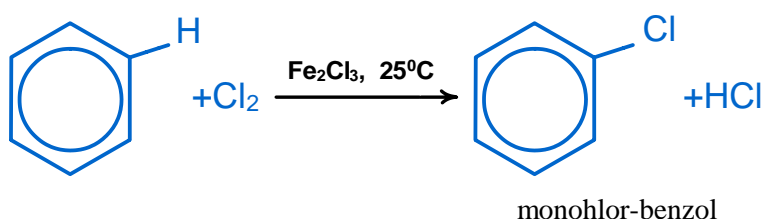


Ajralib chiqqan proton nukleofil zarracha bilan boglanadi.

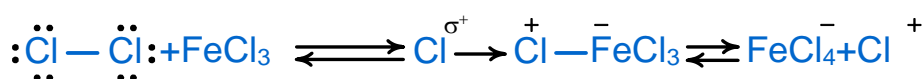
Almashingan benzolning barqaror tuzilishi hosil bo'lishi da σ -kompleksning beshta uglerod atomlarida joylashgan turtta π -elektronlari S-N bogidan vodorod ajralishi hisobiga hosil bo'lgan ikkita elektron bilan birikadi va elektronlar sekstetini hosil qiladi.

8.4.2. Galogenlanish reaksiyasi.

Benzol halqasidagi vodorod atomlarini galogenga almashtirish katalizator ishtirokisiz sodir bulmaydi. Shuning uchun ham oddiy sharoitda benzol bromli suvni rangsizlantirmaydi. Galogenlanish reaksiyasi katalizatorlar - Lyuis kislotalari ta'sirida oson kechadi. Masalan:



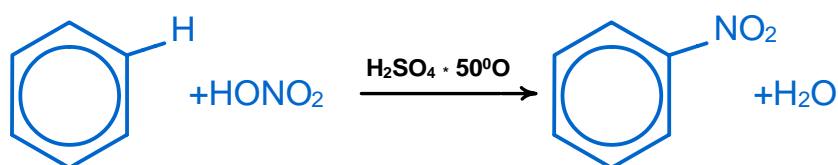
Elektrofil reagent sifatida galogenning Lyuis kislotasi bilan hosil qilgan kompleksi yoki galogen kationi ishtirok etadi.



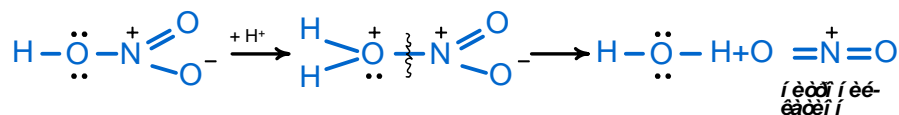
Reaksiya AlCl_3 katalizatorligida olib borilsa, ikki, uch va hatto hamma vodorod atomlari almashinishi mumkin.

8.4.3. Nitrolash reaksiyasi.

Benzol halqasidagi vodorod atomlarini nitrat kislota qoldigiga almashtirish nitrolovchi aralashma (1 qism qontsentrlangan nitrat va 2 qism qontsentrlangan sulfat kislota) ta'sirida amalga oshiriladi:



Nitrolovchi aralashmada nitrat kislota o'zidan kuchliroq, sulfat kislotaga nisbatan asos vazifasini utaydi. Shuning uchun u protonlanib, keyin N - O bogi buyicha parchalanganda nitroniy - kationi NO_2^+ osil bo'ladi.

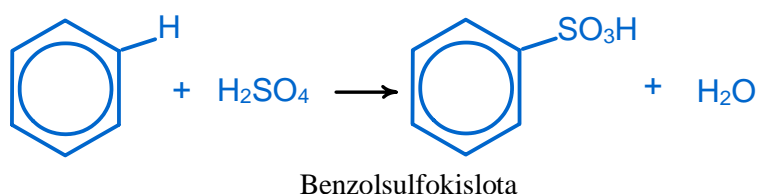


Nitroniy - kationi bu reaksiyada elektrofil zarracha vazifasini utaydi. Bu kation yana atsetilnitrat $\text{SN}_3 - \text{COONO}_2$ - amda azot V- oksid N_2O_5 dan osil bo'lishi mumkin.

Nitrobenzol sanoatda N. N. Zinin reaksiyasi bilan anilin olish uchun ko'p miqdorda ishlatiladi.

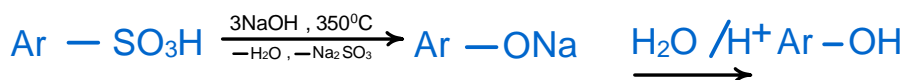
8.4.4. Sulfolash reaksiyasi.

Benzolni sulfolash massa ulushi 65 % dan yuqori bo'lgan sulfat kislota bilan amalga oshiriladi:



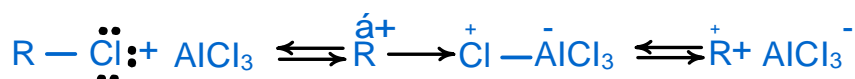
Benzolni sulfolash reaksiyasi qaytar reaksiyadir. Sulfo guruxni boshqa guru.larga almashtirish mumkin.

Benzolsulfokislota ning bu hossasidan organik sintezda keng foydalaniladi, masalan, aromatik sulfokislotalarni ishqorlar bilan qizdirib fenollar olinadi:

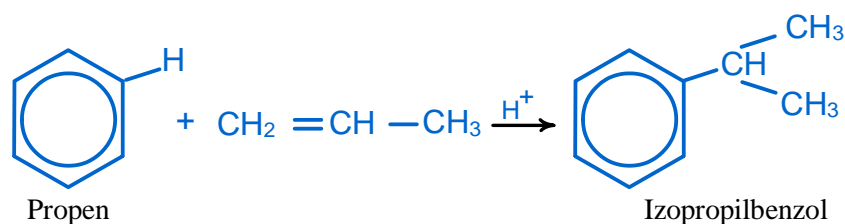


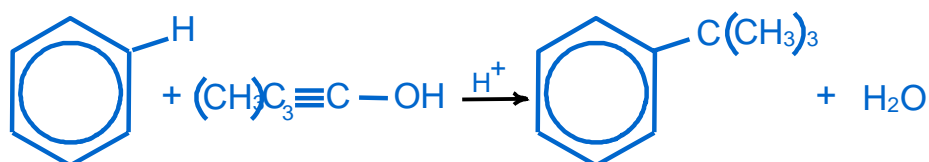
8.4.5. Alkillash va atsillash.

Aromatik uglevodorodlarni alkillash bilan arenlarni olish usullarida tanishgan edik (Fridel - Krafts reaksiyasi). Aromatik uglevodorodlarni galogenli hosilalar bilan alkillashda elektrofil zarracha sifatida galogenli hosilaning Lyuis kislotasi bilan kompleksi yoki erkin karbkation ishtirok etadi:



Alkillash reaksiyasida alkilgalogenidlardan tashqari karbkationlarning boshqa manbalari - alkenlar va spirtlardan ham foydalanish mumkin. Bu reaksiyalar kislotalar katalizatorligida boradi:



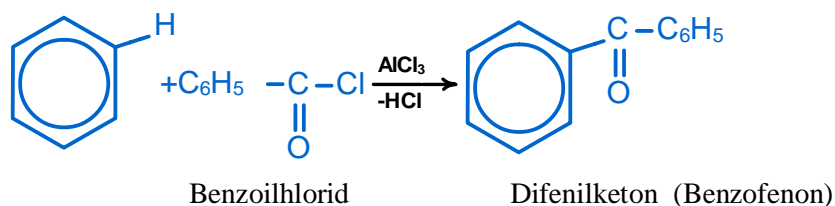
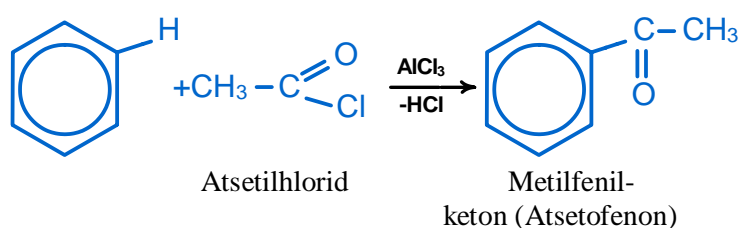


Uchlamchi-butilspirt

Uchlamchi-butylbenzol

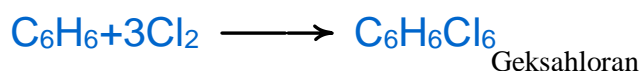
Aromatik substratlarni alkilash tirik organizmda ham kechishi mumkin. Masalan, ba'zi bir kofermentlar va moyda eruvchi darmondorilarning biosintezida yonaki izoprenil guru-ni kiritish uchun elektrofilning manbai sifatida Z-metil-3-butenildifosfatdan foydalaniladi.

Aromatik uglevodorodlarni atsillash reaksiyasi bilan aromatik (2) va alkil-yog-aromatik (1) ketonlar olinadi. Atsillash reaksiyasida aromatik uglevodorodlarga ochiq zanjirli yoki aromatik kislota hlorangidridlari ta'sir ettiriladi:



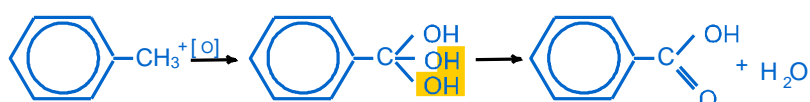
Bu reaksiyalarda elektrofil zarracha sifatida atsilhloridning Lyuis kislotasi bilan hosil qilgan kompleksi yoki erkin karbkationlar ishtirok etadi.

2. Birikish reaksiyalari yoki aromatik hossaning yuqolishi bilan boradigan reaksiyalar. Oddiy sharoitda aromatik uglevodorodlar birikish reaksiyalariga kirishmaydi. Biroq alohida sharoitda aromatik uglevodorodlar birikish reaksiyasiga kirishishi mumkin. Masalan, kvarts lampa yorugligida kislorodsiz sharoitda benzoldan hlor utkazilsa u benzolga birikadi va geksahlortsiklogeksan yoki geksahloran xosil bo'ladi:



Katalizatorlar ta'sirida bir molekula benzol uch molekula vodorodni biriktirib olib, geksagidrobenzol yoki tsiklogeksanga aylanadi:

3. Aromatik uglevodorodlarning oksidlanishi. Benzol halqasi qiyin oksidlanadi. Kuchli oksidlovchilar (KMnO_4 kislotali mu-itda va boshqalar) ta'sirida benzol gomologlaridagi yon zanjirlar oson oksidlanib pirovardida aromatik kislotalar hosil bo'ladi.

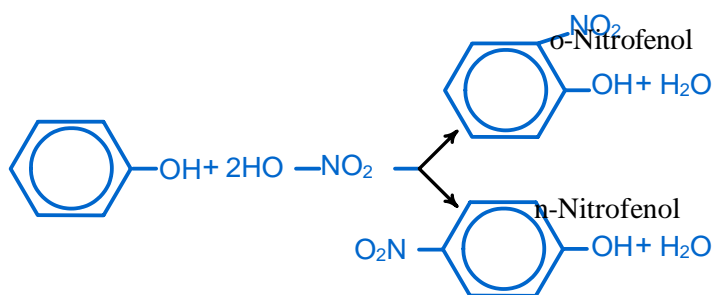


Inson uchun toluolning benzolga nisbatan kam zaharliligi toluolning organizmda oson oksidlanib benzoy kislotaga aylanishi bilan tushuntiriladi.

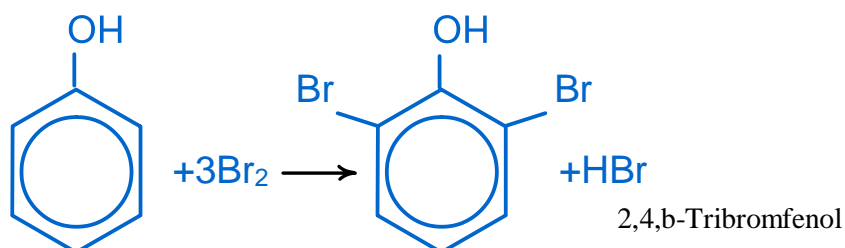
8.5. Benzol xalqasidagi yunaltirish qoidalari

Ma'lumki, benzol galogenlanganda, nitrolanganda, sulfolanganda, alkilanganda, atsillanganda faqat bitta monoalmashingan ma-sulot hosil bo'ladi, chunki benzoldagi oltita uglerodning hammasi teng qiymatlidir. Monoalmashingan benzol hosilalari SE reaksiyalarga kirishsa, u holda uchta - orto-, meta- va para-almashingan izomerlar hosil bo'ladi. Bu izomerlarning o'zaro nisbati, shuningdek monoalmashingan benzolning benzolga nisbatan reaksiyon qobiliyati halqadagi mavjud urinbosarning tabiatiga bogliq bo'ladi. O'rinbosarlar tabiatiga ko'ra ikki turga bo'linadi.

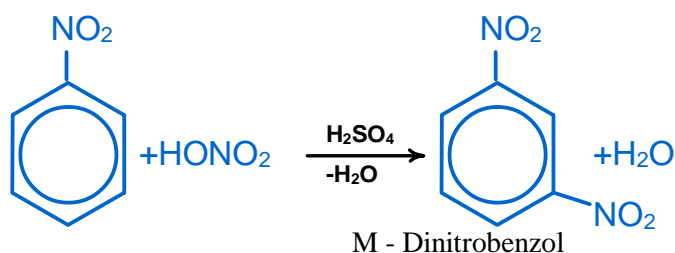
1. I tur o'rinbosarlar (yunaltiruvchilar). I tur o'rinbosarlari elektronodonor o'rinbosarlar bo'lib kelayotgan guruhni orto- va para-olatlariga yunaltiradi:



I tur o'rinbosarlar SE reaksiyalarning borishini engillashtiradi. Masalan, benzoldan farqli ravishda fenol uy xaroratida katalizator ishtirokisiz ham bromli suv bilan bromlanadi. Bunda yuqori unum bilan 2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi:



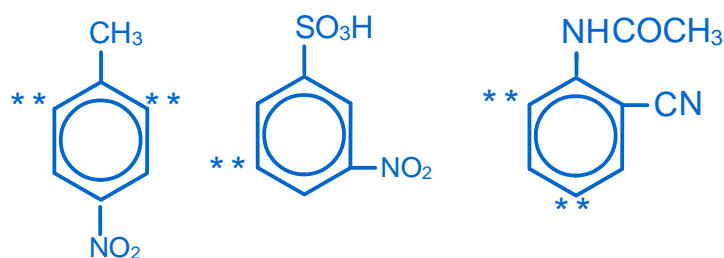
2. II tur o'rinbosarlar (yunaltiruvchilar). II tur o'rinbosarlari elektronoaktseptor o'rinbosarlar deyilib kirib kelayotgan guruhni meta-holatga yunaltiradi:



II tur o'rinbosarlar SE reaksiyalarning kechishini qiyinlashtiradi. Masalan, nitrobenzol benzolga qaraganda 104 marta sekin nitrolanadi.

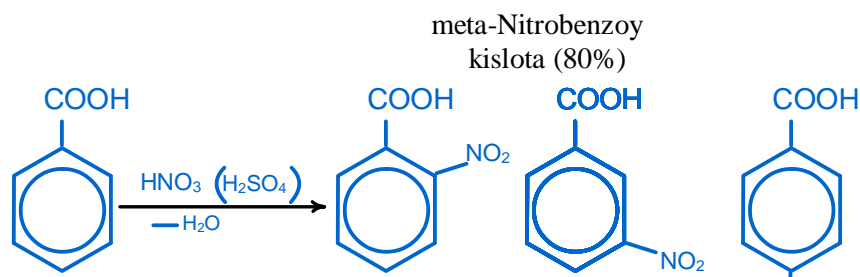
O'rinbosarlarning reaksiya tezligiga ta'sirida ba'zi bir mustasnolar bor. Chunonchi galogenlar birinchi tur o'rinbosarlar kabi kirib kelayotgan elektrofil urinbosarni orto- va para-holatlarga yunaltirsada, benzol halqasidagi vodorodlarning harakatchanligini kamaytiradi, ya'ni elektrofil o'rinbosarlarning halqaga kirishini qiyinlashtiradi. Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Ma'lumki, elektrofil urin olish reaksiyasining borishiga mezomer ta'sirdan tashqari yana induksion ta'sir ham ta'sir qiladi. Induksion ta'sir o'z yunalishi buyicha mezomer ta'sirni kuchaytirishi yoki, aksincha, kamaytirishi mumkin. Galoidbenzoldagi galogen manfiy induksion ta'sirga ega bo'lgani uchun urin olish reaksiyasining borish tezligini kamaytiradi, ya'ni galoidbenzol molekulasida induksion ta'sir mezomer ta'sirni kamaytiradi.

Dialmashigan benzollarda halqaga kirib kelayotgan uchinchi guruhning qaysi holatni egallashi halqadagi mavjud har ikkala urinbosarning tabiatiga bogliq. Masalan, quyidagi moddalarda halqadagi mavjud har ikkala urinbosarning yunaltirish ta'siri bir-birini kuchayyadi. Bunday yunaltirish muvafiqlashgan yunaltirish deyiladi:



Bu formulalarda urinbosarning qaysi xolatlarga kirishi yuldo'zchalar bilan kursatilgan.

Agar halqadagi urinbosarning biri ikkinchisining yunaltirish ta'sirini kamaytirsa, bunday yunaltirish muvofiqlashmagan yunaltirish deyiladi. Bu holda reaksiya natijasida bir necha mahsulotdan iborat murakkab aralashma hosil bo'lib, bu aralashmada Ch tur urinbosarning yunaltirishi buyicha hosil bo'lgan mahsulotlar ko'proq bo'ladi. Shuni aytishimiz kerakki, benzol halqasidagi yunaltirish qoidalari qonun tabiatiga ega emas, amalda reaksiya natijasida hamma izomerlar ham ozmi ko'pmi hosil bo'ladi, faqat qoidaga binoan hosil bo'ladigan izomerning miqdori boshqa izomerlar miqdoriga qaraganda ancha ko'p bo'ladi. Masalan, benzoy kislota nitrolanganda nitroguruh asosan meta-holatga utishi bilan bir qatorda boshqa holatlarga ham boradi. Aniq tekshirishlar bu reaksiyada 80% m-nitrobenzoy kislota, 19% o-nitrobenzoy kislota va 1% n-nitrobenzoy kislota hosil bo'lishi ni kursatdi:



Benzoy kislota

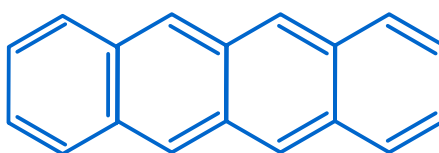
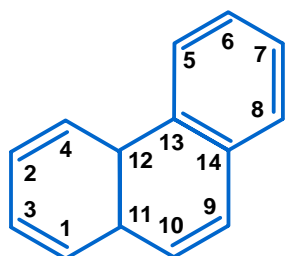
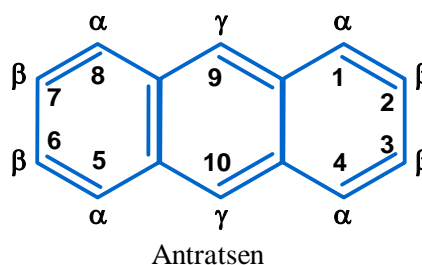
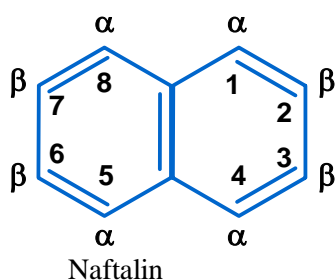
orta-Nitrobenzoy
kislota (19%)

para-Nitrobenzoy
kislota (1%)

U yoki bu izomerning hosil bo'lishi ga yana harorat, katalizator ta'sir etadi.

8.6. Aromatik ko'p xalqali qondensirlangan uglevodorodlar

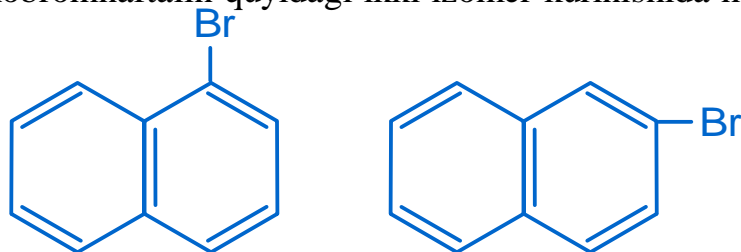
Bu guruh birikmalarda benzol halqalari bir-biri bilan shunday boglanganki, ularda ba'zi uglerod atomlari umumiy hisoblanadi. Naftalin, antratsen, fenantren va naftatsen shular jumlasidandir.



Ko'p halqali qondensirlangan uglevodorodlar toshkumir smolasida anchagina miqdorda saqlanadi va undan ajratib olinadi. Bu birikmalarda π -elektronlar zichligi benzoldagidek bir tekis taqsimlanmagan. Shuning uchun ularning termodinamik turgunligi kamroq. Elektrofil urin olish reaksiyalari bu birikmalarda benzolga nisbatan yumshoqroq sharoitda kechadi. Bundan tashqari, aromatik ko'p halqali qondensirlangan uglevodorodlar birikish va oksidlanish reaksiyalariga benzolga qaraganda osonroq kirishadi.

Naftalin $S_{10}N_8$ ikkita qondensirlangan benzol halqasidan tashkil toptan bo'lib, uning molekulasida har ikkala benzol halqasiga tegishli bo'lgan ikkita uglerod atomi mavjud. Naftalin molekulasidagi uglerod atomlari atrofida π -elektronlar zichligining tekis taqsimlanmagani shu uglerod atomlaridagi vodorodlarning hossalari namoyon bo'ladi. Shunga ko'ra naftalin molekulasida o'zaro teng qiymatli turta α

va β -olatlar mavjud. Umumiy uglerod atomlari bilan bevosita boglangan turtta uglerod atomlari α bilan, qolgan turtta uglerod atomlari esa β bilan belgilanadi. α va β -holatlardagi uglerod atomlarida π -elektronlar zichligi turlicha bo'lgani uchun bitta urinbosari bor naftalin hosilalarining ikki hil izomeri bo'ladi. Masalan, monobromnaftalin quyidagi ikki izomer kurinishida mavjuddir:



α - bromnaftalin

β - bromnaftalin

Ba'zan naftalin molekulasidagi uglerod atomlarining holatini 1 dan 8 gacha bo'lgan raqamlar bilan belgilanadi. 1,4,5,8 - xolatlar mutlaqo bir hil bo'lib, ular α -holatlarga mos keladi. Shuningdek 2,3, 6,7 - xolatlar ham teng qiymatli bo'lib, β -holatlarga mos keladi.

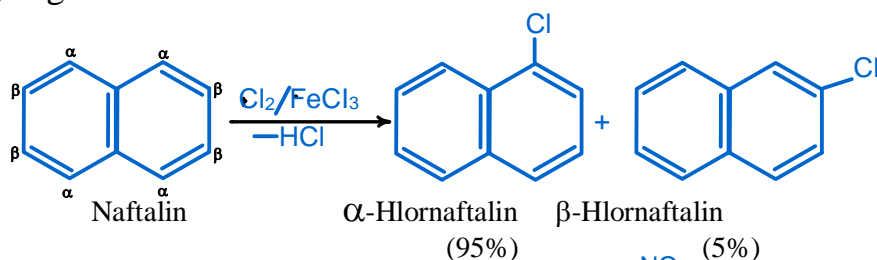
Naftalin toshkumir smolasi tarkibida 8-10 % bo'ladi va undan ajratib olinadi.

Fizikaviy hossalari. Naftalin o'ziga hos hidli, yaltiroq oq kristall modda. Uchuvchan va oson sublimatlanadi, 800S dan suyuqlanadi. Naftalin suvda erimaydi, issiq spirtida, efirda va benzolda eriydi.

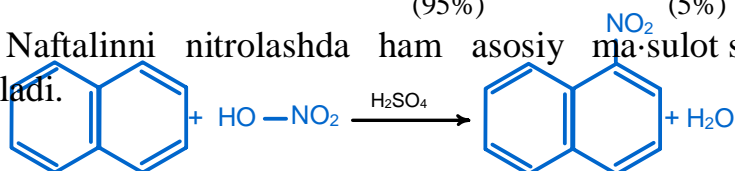
Kimyoviy hossalari. Naftalin huddi benzol singari aromatik tabiatiga ega, ya'ni uning uchun elektrofil urin olish reaksiyalari SE hosdir. Undan tashqari, naftalin yana birikish va oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

I. **Elektrofil urin olish reaksiyalari.** Naftalin SE reaksiyalarga benzolga qaraganda oson kirishadi. Bu reaksiyalar natijasida urinbosar hamma vaqt asosan α -holatdagi vodorod atomiga almashinadi. β -izomerlar kam miqdorda hosil bo'lgani uchun ular boshqa usulda olinadi yoki reaksiya sharoiti o'zgartiriladi.

1. Naftalin galogenlanganda, asosan, α -galogennaftalinlar va 5 % atrofida β -galogennaftalinlar hosil bo'ladi. Masalan:



2. Naftalinni nitrolashda ham asosiy ma'sulot sifatida α -nitronaftalin hosil bo'ladi.

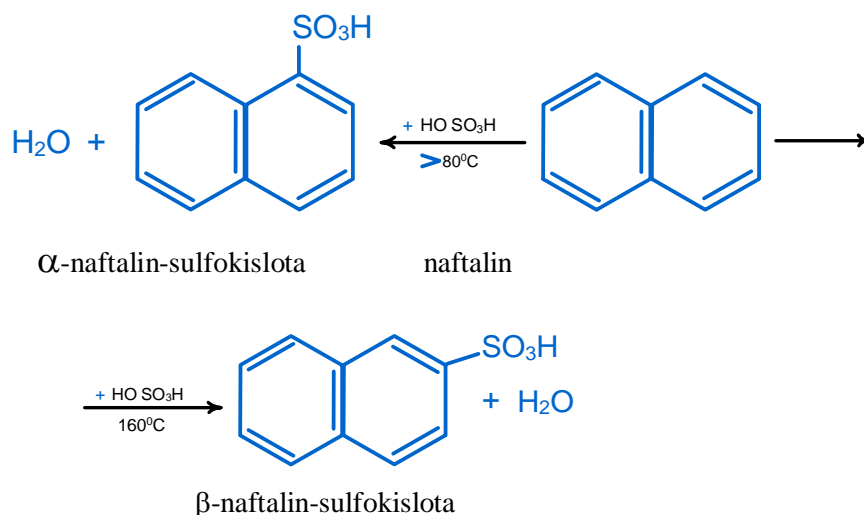


naftalin

α - nitronaftalin

β -Nitronaftalin bir necha oraliq mahsulotlari orqali bilvosita yul bilan olinadi. α va β -nitronaftalinlar sariq kristall moddalardir.

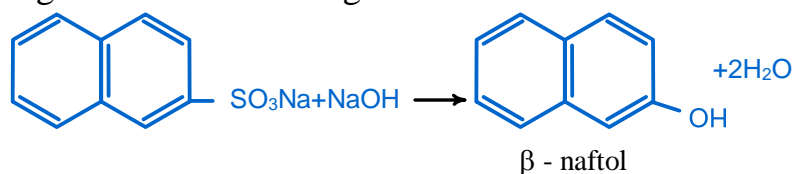
3. Naftalin sulfolash reaksiyasi haroratga qarab har hil yunalishda borishi mumkin. 80°S da faqat α -naftalinsulfokislota, 160°S da esa asosan β -naftalinsulfokislota hosil bo'ladi:



α -Naftalinsulfokislota sulfat kislota ishtirokida 160°S gacha qizdirilganda ham β -naftalinsulfokislota ga aylanadi.

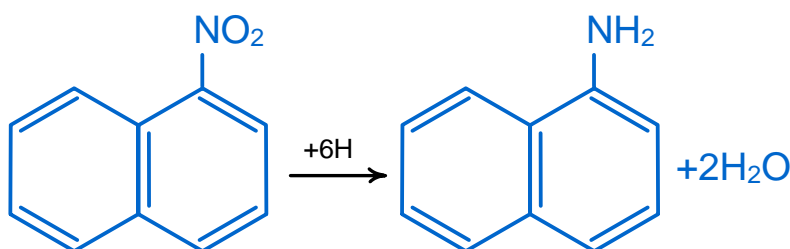
β -Naftalinsulfokislota boshqa bir qancha β -almashingan naftalin hosilalarini olishda dastlabki maxsulot sifatida katta ahamiyatga ega.

4. Naftalin molekulasidagi vodorodlarni gidroksilga to'gridan - to'gri almashtirib bulmaydi. Buning uchun avvalo naftalindan α - va β -naftalinsulfokislotalar olinib, sungra ularning natriyli to'zlari NaOH bilan qizdiriladi. Bunda sulfoguruh gidroksil guruhga almashinadi va tegishli naftollar hosil bo'ladi.



Naftollar suvda yomon eriydigan kristall moddalardir, kimyoviy xossalari jihatidan fenollarga uxshaydi.

5. Naftalin molekulasidagi vodorod atomlarini aminoguru-ga almashtirilsa naftilaminlar hosil bo'ladi (naftalin qoldigi - S_{10}N_7 naftil deb yuritiladi). α -naftilamin α -nitronaftalinni qaytarib olinadi:



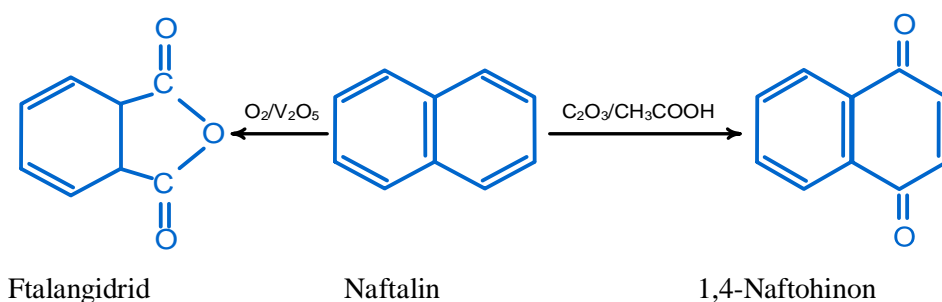
α - Nitronaftalin

α - Naftilamin

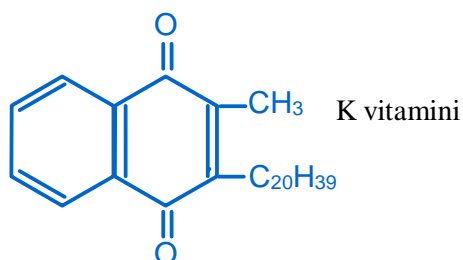
β -Naftilamin ham β -nitronaftalinni qaytarib olinsa bo'ladi-ku, ammo β -nitronaftalin kimmatroq modda. Shuning uchun β -naftilamin β -naftolga ammoniy biosulfit qo'shib avtoklavda 150⁰S da qizdirish yuli bilan olinadi. α - va β -naftilaminlar - kristall moddalardir.

II. Naftalinning oksidlanishi.

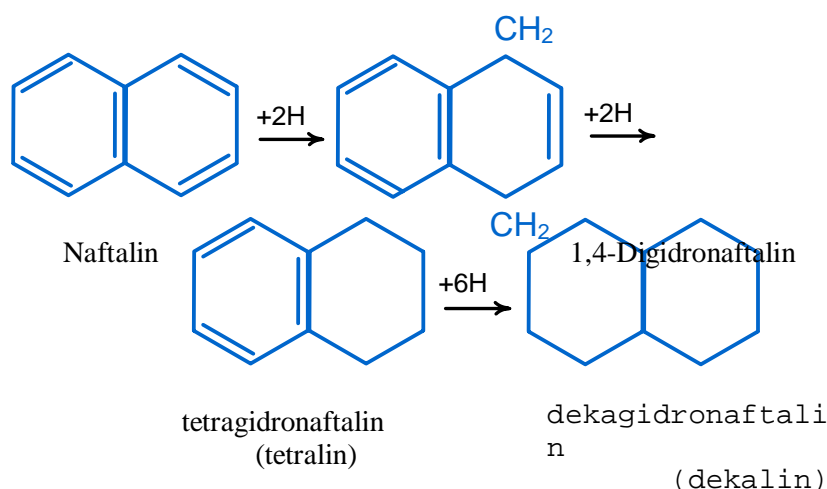
Naftalin oksidlanganda sharoitga qarab yoki ftal angidrid, yohud 1,4-naftoxinon hosil bo'ladi:



1,4-naftoxinon sariq ignasimon kristallar kurinishida bo'lib, uchuvchan, utkir qitiqlovchi xidga ega. 1,4-naftoxinon halqasi K - darmondori molekulasining asosida yotadi. K darmondori kimyoviy ji-atdan 2-metil-3-ftil-1,4-naftoxinondir:



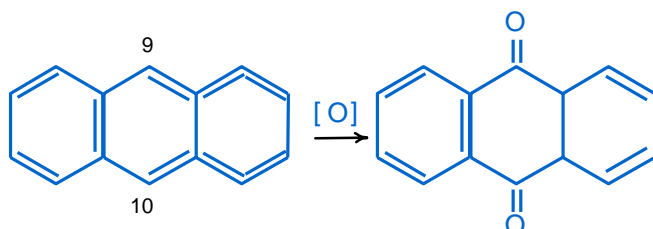
III. Naftalinga vodorodning birikishi. Naftalin benzolga nisbatan oson gidrogenlanadi. Bunda gidrogenlanish sharoitiga qarab digidronaftalin, tetragidronaftalin (tetralin) va deka-gidronaftalin (dekalin) hosil bo'ladi:



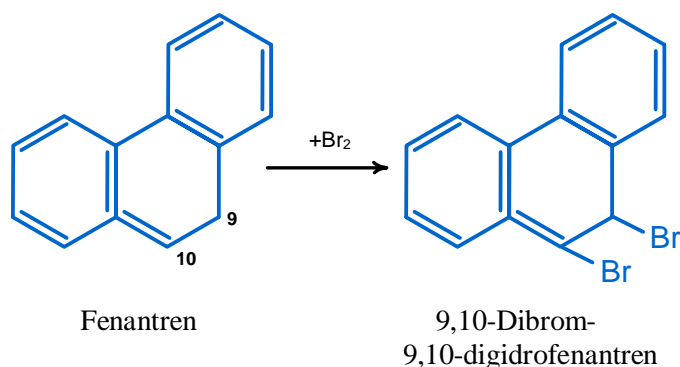
Antratsen va fenantren o'zaro izomer birikmalar bo'lib, umumiy $S_{14}N_{10}$ molekulyar formula bilan ifodalanadi. Antratsen va fenantren hosilalarini nomlash uchun vodorod tutgan uglerod atomlari ilgari kurib utilgan formulalarda

kursatilganidek tartibli raqamlanadi yoki harflar bilan belgilanadi. Antratsendagi 1,4,5,8-holatlar α -olatlar; 2,3,6,7- β -hlatlar va 9,10-holatlar yoki I-mezo- holatlar deb ataladi.

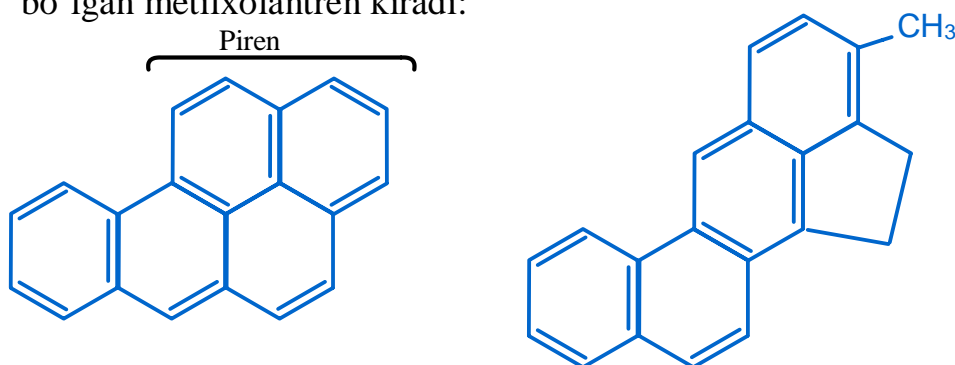
Antratsen - 217⁰S da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, u issiq benzolda eriydi, spirt va efirda qiyin eriydi, suvda esa erimaydi. Antratsen naftalinga nisbatan oson oksidlanadi. Ayniqsa 9,10-xolatlardagi vodorodlar harakatchan. Shu tufayli antratsenga nitrat kislotaga ta'sir ettirilganda u oksidlanib antraxinonga aylanadi:



Fenantren - 101⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. Fenantrenning 1-4, va 5-8 uglerod atomlarini tutgan chetki halqalari benzolga o'xshash aromatik tabiatga ega. Urta halqaning 9 va 10-uglerod atomlari orasidagi qo'sh bog deyarli rasmiy qo'sh bog tabiatiga ega. Shuning uchun fenantren 9 va 10-xolatlarda to'yinmaganlikni namoyon qiladi - bromni oson biriktirib oladi, oson oksidlanadi va xokazo.



Fenatren halqasi fiziologik ta'sir qilish xususiyatiga ega bo'lgan bir qancha birikmalar asosini tashkil qiladi. Qisman gidrogenlangan fenantren halqasi morfin, kodein kabi alkaloidlar, yurak glikozidlari, jinsiy gormonlar va ba'zi bir darmondorilar molekulasining asosida yotadi. Naftatsen halqasi tetratsiklin qatori antibiotiklarining asosini tashkil etadi. Ba'zi bir ko'p halqali qondensirlangan arenlar kantserogen ta'sirga ega. Ular usimta kasalligining kelib chiqishi va oldini olish bilan bogliq holda keng miqyosda urganilmoqda. Bu moddalar jumlasiga tamaki tutunida aniqlangan 3,4-benzpiren va xolesterindan hosil bo'lishi mumkin bo'lgan metilxolantren kiradi:



8.7. Ayrim vakillari

Benzol, toluol va ksilollar dorivor birikmalar, portlovchi moddalar, tolalar, buyoqlar va boshqalarning sintezida dastlabki birikmalardir. Kumol esa fenol va kapron tolalarining sintezida qo'llanadi.

Tsimol tuzilishi jihatdan terpenlarga yaqin bo'lib, ba'zi bir usimliklarning efir moylarida uchraydi. Stirol qimmatbaho polimerlarni ishlab chiqarishda dastlabki modda sifatida keng ishlatiladi

β -Naftol tibbiyotda ichak kasalliklarini davolashda dezinfektsiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi. K darmondori tibbiyotda antigemorragik modda sifatida qo'llanadi. α - va β -naftilaminlar buyok moddalar tayyorlashda ko'p miqdorda ishlatiladi. Antraxinon halqasi sanoat miqyosida alizarin buyogini olishda dastlabki modda hisoblanadi.

III Qism

ORGANIK BIRIKMALARNING MUCHIM BO'LGAN SINFLARI. GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

9 bob

UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

9.1. Umumiy tavsif

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogen atomlariga almashinishidan hosil bo'ladigan organik birikmalar uglevodorodlarning galogenli hosilalari deb ataladi. Uglevodorodlarning galogenli xosilalari uglevodorod qoldigining tabiatiga qarab ochiq zanjirli, alitsiklik va aromatik galogenli hosilalarga bo'linadi.

Ochiq zanjirli galogenli hosilalar radikalning tabiatiga qarab to'yingan va to'yinmagan galogenli hosilalarga, molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab esa mono-, di- va poligalogenli hosilalarga bo'linadi.

To'yinmagan galogenli hosilalardan biz alkenilgalogenidlar, ya'ni alkenlarning monogalogenli hosilalari bilan tanishamiz. Ular galogenning joylashishiga qarab quyidagi ikki turga bo'linadi:

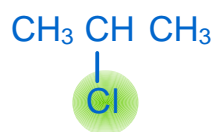
1. Birinchi tur - galogen qo'sh bog tutgan uglerod atomiga birikkan to'yinmagan monogalogenli hosilalar. Alkenlar monogalogenli hosilalarining bu turi vinilgalogenidlar deb ataladi: $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{Hal}$
2. Ikkinchi tur - galogen oddiy bog tutgan uglerod atomiga birikkan to'yinmagan monogalogenli hosilalar. Alkenlar monogalogenli hosilalarining bu turi allilgalogenidlar deb ataladi: $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{SN}_2-\text{Hal}$

9.2. Tuzilishi, izomeriyasi va nomlar majmui.

Metan va etanning monogalogenli hosilalari izomerga ega emas. Propan molekulasidan esa quyidagi ikkita izomerlarni xosil qilish mumkin:

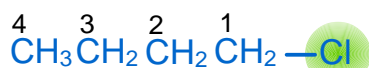


1-xlorpropan

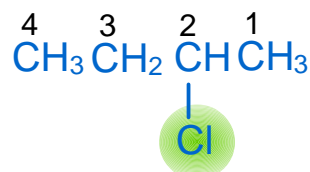


2-xlorpropan

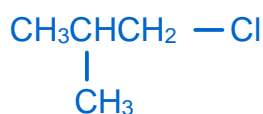
Butanning ikkita izomeridan esa turtta monogalogenli hosila olinadi, yani:



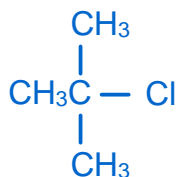
Birlamchi butil xlorid (RFN)
1-xlorbutan (ChUN)



Ikkilamchi butil xlorid (RFN)
2-xlorbutan (ChUN)



Izobutilhlorid (RFN)
2-metil-1-hlorpropan (HUN)



Uchlamchi butilhlorid (RÔN)

Bu misollardan kurinib turibdiki, monogalogenli hosilalarning izomeriyasi galogenning holatiga va uglerod qovurgasi izomeriyasiga bogliq.

Galogenli hosilalarni atashda radikal-funksional (RFN) va xalqaro urinbosarli nomlash (ChUN) lardan foydalaniladi. RFN ga muvofiq galoidalkillarning nomi, yuqorida kursatilganidek, tegishli bir valentli uglevodorod radikallarining nomiga ftorid, xlorid, bromid va yodid so'zlarini qo'shib hosil qilinadi.

Benzol qatorining galogenli C_6H_5 hosilalari galogen atomining uglevodorod molekulasida joylanishiga qarab ikki tipga bo'linadi:

1) galogenning aromatik halqa uglerodi bilan bevosita boglanishidan hosil bo'lgan hosilalari - arilgalogenidlar;

2) galogenning aromatik halqa yon zanjiriga boglanishidan hosil bo'lgan hosilalari - arilakilgalogenidlar. Arilakilgalogenidlarni RFN ga muvofiq nomlash ochiq zanjirli, galogenli hosilalarni nomlashga o'xshash, masalan:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}_2$ - Sl benzil xlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ - Vr benzil bromid deb ataladi, chunki $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ - benzil radikal deb ataladi. Arilgalogenidlarni atashda ular benzolning almashgan hosilalari deb qaraladi.

Shunga muvofiq ochiq zanjirli monogalogenli hosilalarni nomlash uchun dastlab galogen atomi tutgan o'zun zanjir topiladi, o'zun zanjir galogen yaqin tomondan tartibli raqamlanadi, galogen atomi boglangan uglerodning zanjirdagi

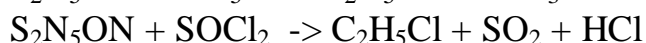
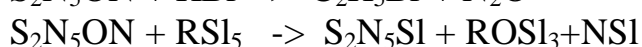
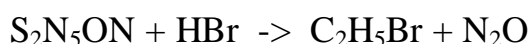
tartib raqami ko'rsatiladi, sungra galogen va nihoyat uglevodorodning nomi yoziladi. Agar galogenli hosila to'yinmagan bo'lsa, u holda qo'sh bog yoki uch bogning ham urni ko'rsatiladi.

Masalan: $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{SN}_2-\text{SI}$ 1-xlor-2-propen deb ataladi.

9.3. Olinish usullari

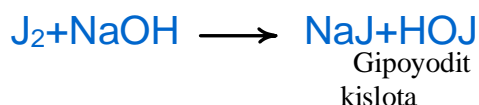
1. Alkanlarga galogenlarning bevosita ta'sir ettirib olish. Bu reaksiyani alkanlarning kimyoviy xossalarini urganishda kurib utgan edik.

2. Spirtlardan olish. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirilganda galoidalkillar hosil bo'ladi:

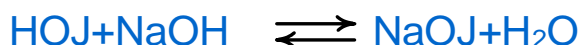


3. To'yinmagan uglevodorodlarga vodorod galogenidning birikishi.

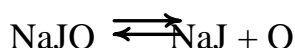
4. Yodoformning olinishi. U spirtga yoki atsetonga ishqoriy muhitda yod ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya bir necha bosqichda boradi. Birinchi bosqich - kuchli oksidlovchi hisoblangan gipoyodit kislotaning hosil bo'lishi:



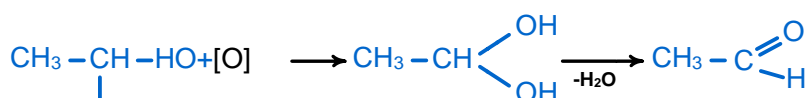
Gipoyodit kislota ishqor bilan neytrallanadi, ammo ruy beradigan gidroliz natijasida eritmada gipoyodit kislota to'zi hamda erkin gipoyodit kislota mavjud bo'ladi:



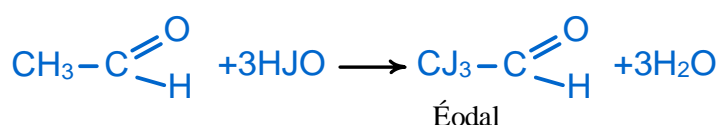
Natriy gipoyodit oson oksidlanadigan moddalar ishtirokida o'z kislorodini osonlikcha beradi:



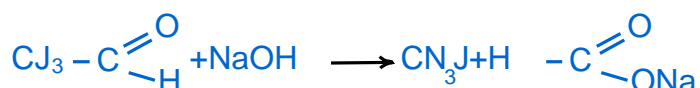
Ikkinchi bosqich - etil spirtning oksidlanib sirka aldegidga utishidir:



Uchinchi bosqich H aldegidni yodlash. Sirka aldegidning metil guruh vodorodlari ancha harakatchan, ular galogen atomlariga oson almashinadi:

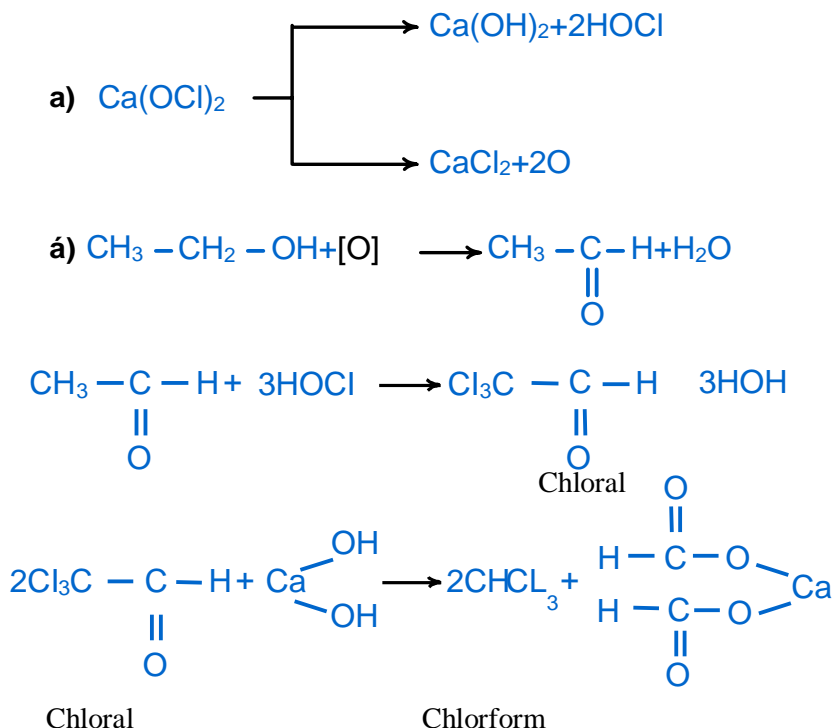


Turtinchi bosqich - yodaldan yodoformning hosil bo'lishi :



Éodoform

5. Chloroformning olinishi. Chloroformning olinishi yodoformning olinishiga o'xshashdir. Amalda xloroformni olishda spirtga xlorli ohak ta'sir ettiriladi. Bunda quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:



7. Aromatik galogenli hosilalarni olish. Galogen halqada joylashgan galogenli hosilalarni olish bilan arenlarning kimyoviy xossalarini o'rganish jarayonida tanishgan edik. Galogen aromatik halqaning yon zanjirida joylashgan galogenli hosilalarni olish ochiq zanjirli, monogalogenli hosilalarni olish kabi.

9.4. Fizikaviy xossalari.

Odatdagi sharoitda metil va etil xlorid hamda metil bromid gazlardir. Galoidalkillarning urta vakillari suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Galogen atomi massasining ortib borishi bilan galoidalkillarning qaynash harorati ortib boradi.

Monogalogenli xosilalar (xlor - va bromalkillar) mis sim yo'zasida yashil xoshiyali alanga hosil qilib yonadi. Aromatik galogenli xosilalar ogir suyuqliklar, yohud kristall moddalardir. Alkilgalogenidlar shilliq pardalarni qitiqlaydigan va ko'z yoshi otkizadigan hidga ega, arilgalogenidlar esa kuchsiz hidli birikmalardir.

9.5. Kimyoviy xossalari.

Alkilgalogenidlar, allilgalogenidlar, aralkilgalogenidlar reaksiyaga yaxshi kirishadigan organik birikmalardir. Bu ular (galogen sr^3 -gibridlangan uglerod bilan boglangan birikmalar) molekulasining qutblanganligi bilan tushuntiriladi. Masalan, metil-galogenid SN_2 - Hal molekulasida turta kovalent bog bo'lib, undagi uglerod-galogen kovalent boglanish qolgan uchta uglerod-vodorod boglanishdan farq qiladi.

Uglerod-galogen boglanishdagi umumiy juft elektronlarning zichligi elektronga moyil bo'lgan galogenga tomon ko'proq siljigan. Bu siljish galogen

atomida qisman manfiy zaryad, uglerod atomida esa qisman musbat zaryad hosil bo'lishiga, ya'ni

molekulaning qutblanishiga olib keladi:

Shuning uchun bu birikmalar nukleofil urin olish reaksiyalarida substrat vazifasini utaydi.

Uglevodorodlar galogenli hosilalarining reaksiyaga kirishish qobiliyati galogenning tabiatiga ham bogliq. Ftor-xlor-brom-yod qatorida galogenning qo'zgaluvchanligi ortib boradi. Shu sababli uglerod-yod boglanish boshqa uglerod-galogen boglanishga nisbatan oson qutblanadi. Shuning uchun ham nukleofil urin olish reaksiyalarida yodli hosilalar eng faol, ftorli hosilalar esa juda xam sustdir.

Shunday qilib, alkilgalogenidlar, allilgalogenidlar, aralkilgalogenidlar molekulasida galogen harakatchan va ular uchun nukleofil urin olish (SN) reaksiyalari xosdir. Bundan tashqari alkilgalogenidlar yana ajralish reaksiyalariga, allilgalogenidlar esa birikish (A) reaksiyalariga kirishadi.

Quyida sp^3 -gibridlangan uglerod atomi bilan boglangan galogenli hosilalarda boradigan nukleofil urin olish reaksiyalari bilan tanishib chiqamiz.

9.5.1. Nukleofil urin olish reaksiyalari.

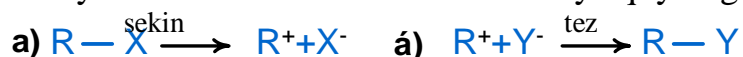
Yuqorida kursatib utilganidek, alkilgalogenidlardagi galogen atomi bilan boglangan uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega va shuning uchun ham u nukleofil urin olish reaksiyalarida zarrachalar hujumi uchun qulaydir. Alkilgalogenidlarning nukleofil urin olish reaksiyalari bir-biridan farq qiladigan ikki xil mexanizm bo'yicha boradi:

1) SN_2 mexanizm - nukleofil bimolekulyar urin olish bo'lib, bir bosqichda kechadi. Chozirgi vaqtda metilgalogenidlar, birlamchi alkilgalogenidlar o'z galogenlarini shu mexanizm buyicha urin almshtirishi aniqlangan. Bunda reaksiya turgun bulmagan oraliq mahsulot yoki faol kompleksning hosil bo'lishi bilan boradi:



Bu bir bosqichli reaksiyaning tezligi ikkala reagent (Y^- va $R - Ch$)ning qontsentratsiyasiga bogliq. Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ikkita zarracha (Y^- va $R - X$) reaksiyaga kirishganligi uchun "bimolekulyar" degan ibora ishlatiladi.

2) SN_1 mexanizm - nukleofil monomolekulyar urin olish bo'lib, ikki bosqichda boradi. Uchlamchi alkilgalogenidlar va allilgalogenidlar o'z galogenlarini "shu mexanizm buyicha almashtiradi. Bunda reaksiya quyidagi kurinish bo'yicha boradi:



Sekin boradigan birinchi bosqich urin olish reaksiyasining tezligini belgilaydi. Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda faqat bitta molekula (erituvchining molekulari hisobga olinmaydi) qatnashganligi uchun u "monomolekulyar" reaksiya deyiladi.

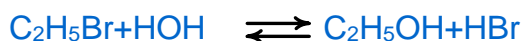
Ikkilamchi alkilgalogenidlar o'z galogenlarini bir vaqtning o'zida ikkala

mexanizm buyicha almashtirishi mumkin.

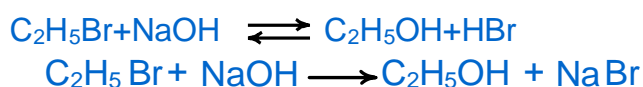
Yuqorida keltirilgan urin olish reaksiyalarining SN_1 va SN_2 mexanizmlarini alkilgalogenidlarning gidrolizlanish reaksiyasi misolida kurib chiqamiz.

1. Alkilgalogenidlarning gidrolizlanish reaksiyasi.

a) galoidalkillarga suv ta'sir ettirilsa spirtlar hosil bo'ladi. Suv ta'sir ettirilganda reaksiya, odatda, juda sekin boradi, chunki bu reaksiya qaytar reaksiyadir:



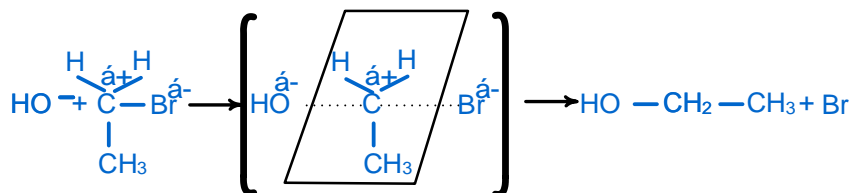
b) ishqor ta'sir ettirsak reaksiya engil kechadi, chunki ishqor galogenli hosila bilan reaksiyaga kirishish bilan bir vaqtda ajralib chiqayotgan kislotani ham boglaydi:



v) kumush gidroksid ta'sirida esa reaksiya juda tez sodir bo'ladi:



Biz kurib chiqqan etil bromidning gidrolizlanish reaksiyasining mexanizmi quyidagicha bo'ladi: manfiy zaryadli gidroksil guruh (nukleofil reagent) etil bromid molekulasining qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga brom joylashgan tomonga qarama-qarshi bo'lgan tomondan hujum qiladi. Natijada oraliq mahsulot yoki faol kompleks hosil bo'ladi:

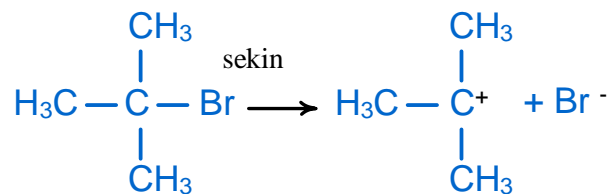


Oraliq mahsulotda uglerod qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham boglangan. Unda $S - ON$ kovalent bogi hali tiliq hosil bulmagan, $S - Vg$ bog esa butunlay o'zgilgan emas. Markaziy uglerodning reaksiyaga kirishmagan uchta bog'lari orasidagi burchaklar 120° ga teng va ular bir tekislikda yotadi. Molekulaga kirib kelayotgan gidroksil, markaziy uglerod va molekuladan ajralib chiqayotgan brom atomlari bir chiziqda yotadi va bu chiziq yuqoridagi tekislikka perpendikulyar joylashadi. Demak, oraliq mahsulotda markaziy uglerod sp^2 -gibridlangan atom tabiatiga ega bo'ladi. Ohirgi bosqichda ON^- yaqin kelib haqiqiy $S - ON$ kovalent bogni hosil qiladi. Markaziy uglerod bilan brom urtasidati bog esa butunlay o'zilib etil spirti hosil bo'ladi. Bu bir bosqichli reaksiyaning tezligi ham ishqorning, ham etil bromidning qonsentratsiyasiga bogliq.

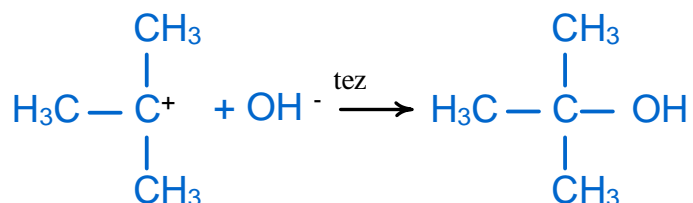
Uchlamchi alkilgalogenidlarning gidrolizi SN_2 mexanizmi buyicha bormaydi. Bunga sabab shuki, uchlamchi alkilgalogenidlardagi uchta hajmli alkil guruhlar

molekulaning galogenga qarama-qarshi bo'lgan tomonini tO'sib, ON- ning yaqinlashib xujum qilishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun ham uchlamchi alkilgalogenidlarning gidrolizi SN₁ mexanizm bo'yicha ikki bosqichda boradi.

Birinchi bosqichda uchlamchi butil bromid uchlamchi butil karboniy kationi va brom anioniga sekin dissotsialanadi:

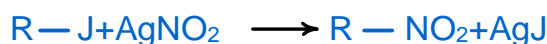


Ikkinchi bosqichda esa karboniy kationi gidroksil bilan juda tez reaksiyaga kirishib uchlamchi butil spirtni hosil qiladi:

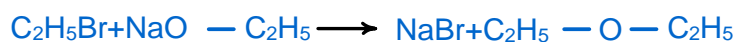


Bu reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi butil bromidning qontsentratsiyasiga bogliq bo'lib, ishqorning qontsentratsiyasiga bogliq emas.

2. Alkilgalogenidlarni kumush nitrit bilan qizdirish orqali nitrobirikmalar olish mumkin:



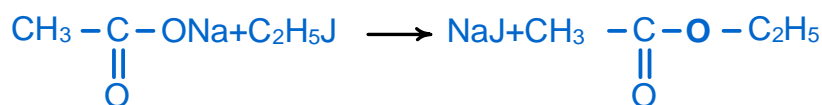
3. Alkilgalogenidlarga alkogolyatlar ta'sir ettirilsa oddiy efirlar hosil bo'ladi:



Dietil efir

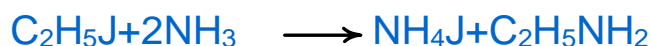
Bu reaksiya alkogoliz reaksiyasi deb yuritiladi.

4. Alkilgalogenidlarni karbon kislotalarning kumush yoki boshqa to'zlari bilan qizdirilsa murakkab efirlar hosil bo'ladi:



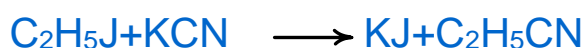
Bu reaksiya atsetoliz reaksiyasi deb ataladi.

5. Alkilgalogenidlar ammiak bilan reaksiyaga kirishib aminlarga aylanadi:



Bu reaksiya ammonoliz-reaksiyasi deb ataladi.

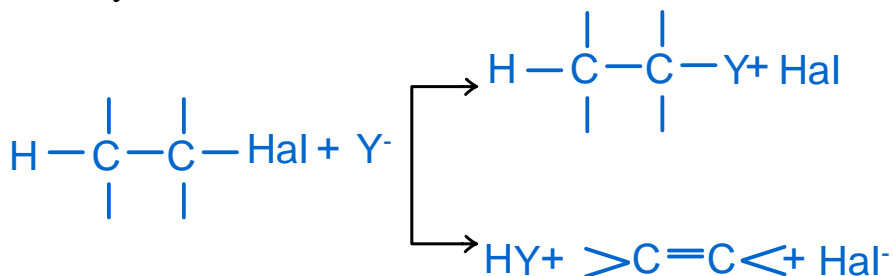
6. Alkilgalogenidlar bilan tsianid kislota to'zlari reaksiyaga kirishsa nitril hosil bo'ladi:



Avval aytib utilganidek, alkilgalogenidlar nukleofil urin olish reaksiyalari bilan bir qatorda ajralish (E) reaksiyalariga ham kirishadi.

9.5.2. Ajralish reaksiyalari.

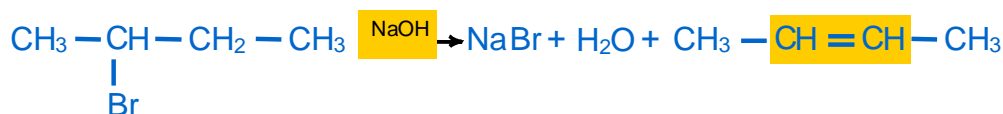
Agar har bir ta'sir qilayotgan nukleofil reagent bir vaqtning o'zida asos ham ekanligi e'tiborga olinsa, galogenga nisbatan β -vodorod atomlari saqlagan alkilgalogenidlarda nukleofil urin olish reaksiyalari bilan bir qatorda ajralish reaksiyalari ham sodir bo'lishi mumkin:



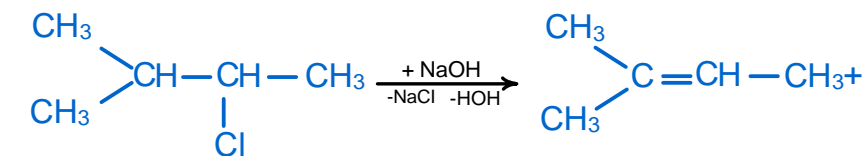
Bu erda Hal - galogen, Y⁻ - nukleofil reagent.

Ma'lum sharoitda ajralish reaksiyasi asosiy reaksiyaga aylanadi. Bunga misol qilib galogenli hosilalarning degidrogalogenlanishini va degalogenlanishini kursatish mumkin.

Alkilgalogenidlarni degidrogalogenlash kuchli asoslar - ishqorning spirtli eritmasi yoki ishqoriy metallning alkogolyati - ta'sirida utkaziladi. Masalan:



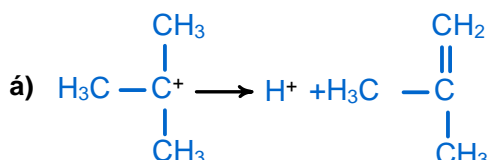
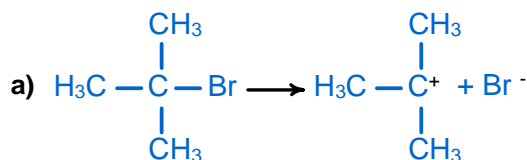
Alkilgalogenidlardan vodorod galogenidning ajralish reaksiyasida vodorod protoni asosan eng kam gidrogenlangan uglerod atomidan ajraladi (A. M. Zaytsev qoidasi). Masalan:



Asosiy mahsulot

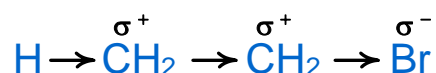
Qo'shimcha mahsulot

Ajralish reaksiyalari ham monomolekulyar E1 hamda bimolekulyar E2 mexanizm buyicha borishi mumkin. Monomolekulyar E1 reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning tezligini belgilovchi va sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta molekula qatnashadi va uning ionlanishidan karboniy ion hosil bo'ladi. Tez boradigan ikkinchi bosqichda esa karboniy ion protonni ajratib alkenga aylanadi:

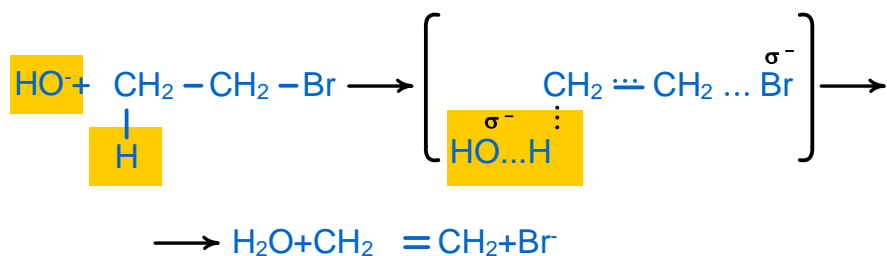


E1 va SN1 reaksiyalar uchun karboniy kationining hosil bo'lish bosqichi umumiydir. SN1 reaksiyalaridagi singari E1 reaksiyalarda ham reaksiyaning tezligi faqat alkilgalogenidning qontsentratsiyasiga bogliq bo'lib, asosning qontsentratsiyasiga bogliq emas. Uchlamchi alkilgalogenidlardan vodorod galogenid E1 mexanizm bo'yicha ajraladi.

Nukleofil bimolekulyar urin olish reaksiyasi SN₂ bilan bir qatorda bimolekulyar E2 reaksiyasi ham sodir bo'ladi. Yuqori harorat va kuchli asos bo'lgan nukleofil reagent ajralish reaksiyasi sodir bo'lishi ga imqon yaratadi. Agar nukleofil reagent sifatida kuchli asoslar olinsa, u holda bu nukleofil faqat galogen bilan birikkan uglerod atomiga hujum qilibgina qolmay, balki galogenning - 1 - ta'siri tufayli qisman musbat zaryadga ega bo'lib qolgan qo'shni uglerod atomi vodorodiga ham xujum qiladi:

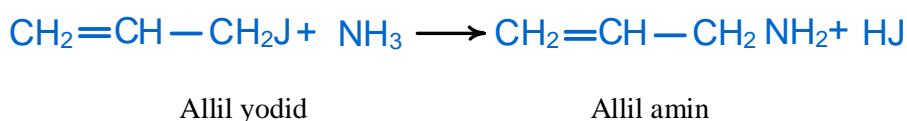
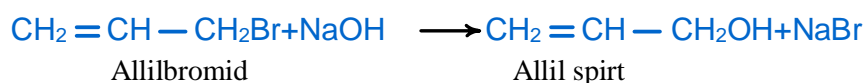


E2 reaksiya oraliq mahsulotning hosil bo'lishi orqali bir bosqichda boradi. E2 reaksiyaga misol qilib ishqoriy metall alkogolyati ta'sirida qizdirish bilan etilbromiddan etilen olishni kursatish mumkin:



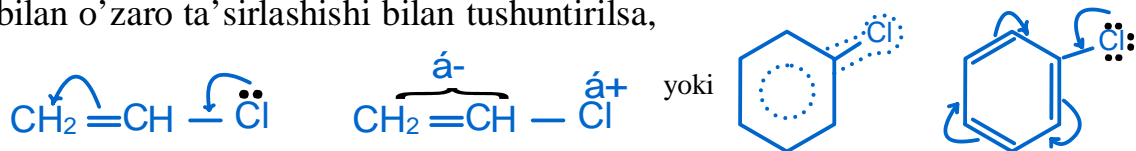
Shunday qilib to'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalarida bir vaqtning o'zida SN₁ va E2 yoki SN₁ reaksiyalari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalarning asosan qaysi yunalishda borishi nukleofil reagentning asoslik darajasiga hamda reaksiya sharoitiga bogliq.

Allilgalogenidlarda galogen atomi alkilgalogenidlardagi kabi qo'zgaluvchan, shuning uchun ular nukleofil urin olish reaksiyalariga oson kirishadi, masalan:



Allilgalogenidlar yana alkenlarga xos bo'lgan birikish, oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

Arilgalogenid va vinilgalogenidlarning kimyoviy xossalari alkilgalogenidlar, allilgalogenidlar hamda alkilgalogenidlarning kimyoviy xossalardan jiddiy farq qiladi. xalqa yoki qo'sh bog tutgan uglerod bilan birikkan galogen mustaxkam boglangan bo'lib, xarakatchan emas. Arilgalogenidlardagi galogenning mustaxkamligi galogen atomi erkin elektronlar juftining halqaning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashishi bilan tushuntirilsa,



vinilgalogenidlardagi galogenning mustahkamligi galogen atomi erkin elektronlar juftining qo'sh bogning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlanishi bilan tushuntiriladi:

Bunday o'zaro ta'sirlashish natijasida S - Hal bogining o'zunligi qisqaradi, dipol momentining qiymati kamayadi, ya'ni galogenning harakatchanligi kamayadi. Shu tufayli arilgalogenidlar va vinilgalogenidlar oddiy sharoitda nukleofil urin olish reaksiyalariga kirishmaydi. Arilgalogenidlar benzol halqasi hisobiga elektrofil urin olish reaksiyalariga, vinilgalogenidlar esa polimerlanish reaksiyalariga kirishadi.

9.6. Galogenli hosilalarning tibbiy-biologik α -amiyati va halq xujaligida ishlatilishi.

Etilxlorid qaynaganda katta miqdorda issiqlik yutiladi. Agar inson tanasining biror qismiga etilxlorid purkalsa, u tezda buglanib ketadi va tananing shu qismi mo'zlaydi. Shuning uchun ham etilxlorid tibbiyotda kichikroq operatsiyalarda ogriqni qoldiruvchi modda sifatida ishlatiladi. Etilxlorid sanoatda tetraetil qurgoshin tayyorlash uchun ishlatiladi. Tetraetil qurgoshin benzinning oktan sonini oshirish uchun qullanadi. Chloroform ozroq hidlanganda qishini hushsizlantiradi, kuchli behush qiluvchi ta'sirga ega. U ingalyatsion narkoz uchun qo'llanadi, ammo nisbatan zaharli moddadir.

Yodoform tibbiyotda antiseptik modda sifatida qullanadi. U sepiladigan dori sifatida yoki surtma moy tarzida qo'llanadi.

Ftorotan meditsinada umumiy behush qiluvchi modda sifatida keng qullanadi. Chloroformga nisbatan ancha zaharsiz va hushsizlanish tezda tarqaladi.

Trixloretilen kuchli behush qiluvchi vosita, ayniqsa qisqa mudlatli xushsizlanish zarur bo'lganda ishlatiladi.

Odatda xlorning aromatik halqaga kiritilishi birikmalarning zaharliligini oshiradi, galogeni aromatik halqaning yon zanjiriga kiritilishi esa ko'z yoshi oqizish xossasining paydo bo'lishiga olib kelishi aniqlangan.

Ftororganik birikmalar boshqa galogenli birikmalardan o'zining xossalari bilan farqlanadi. Shuning uchun ham ular ustida qisqacha tuxtalamiz.

Chozirgi vaqtda ftororganik birikmalar asosida umumiy anesteziya uchun qo'llaniladigan moddalar, yangi trankvilizatorlar, asab sistemasi stimulyatorlari, kuchli shamollashga qarshi dorilar, usimtalarga qarshi yangi dorivor vositalar ishlab chiqarilmoqda. Perftoruglerodlar asosida sun'iy qonning yaratilishi tibbiyotda juda katta yutuq bo'ldi. Perftoruglerodlarning sun'iy qon ishlab chiqarish uchun ishlatilishi ularning kimyoviy va fizikaviy xossalari asoslangan. Ular kimyoviy faol emas, hatto faol emasligi bo'yicha inert gazlardan ham yuqori.

Perftoruglerodlar barcha mikroorganizmlarga nisbatan biologik inert bo'lib, odam organizmida metabolizmga uchramaydi.

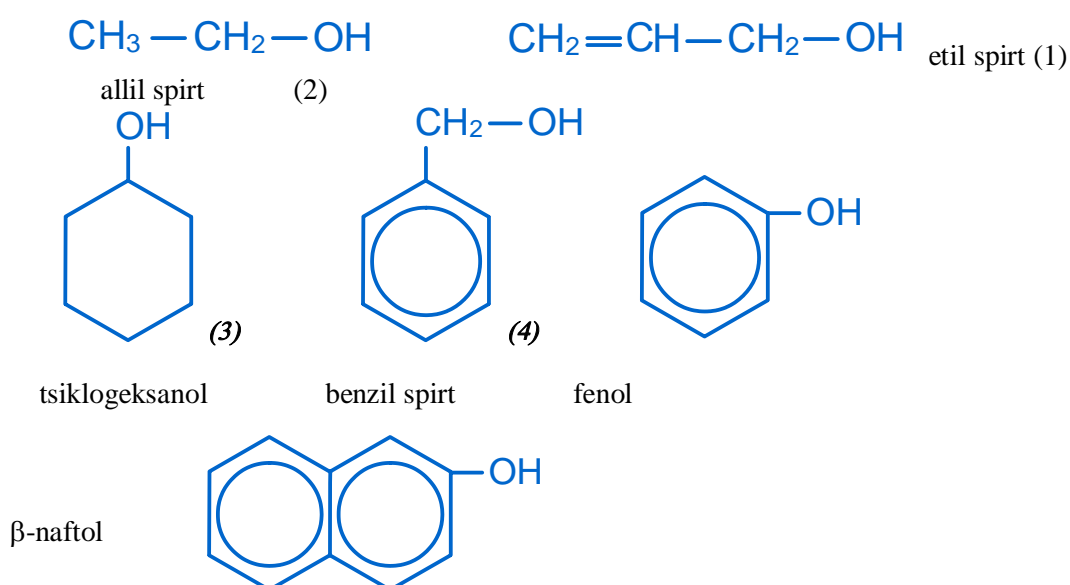
Tibbiyotda ftorganik birikmalardan behush qiluvchi modda sifatida ftorotandan tashqari yana metoksifluran ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$), fluroksen ($\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$), enfluran ($\text{CHF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHClF}$) ishlatiladi.

10 bob

BIR ATOMLI SPIRTLAR

10.1. Umumiy tavsif

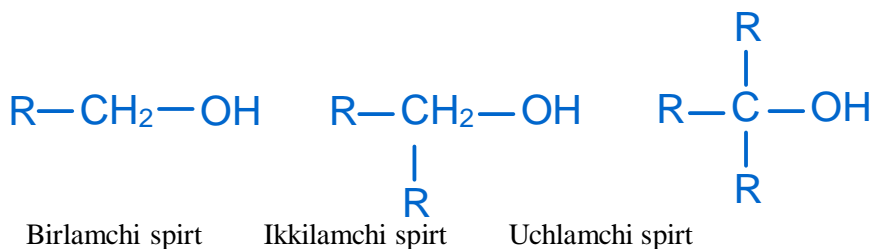
Gidroksil guruh ON organik birikmalarning eng muhim sinflari bo'lgan spirtlar va fenollarda mavjud bo'ladi. Gidroksil guruh fenollarda aromatik halqaning uglerod atomi bilan bevosita boglangan bo'lsa, spirtlarda - xohlagan birorta boshqa uglevodorodning uglerodi bilan boglangan bo'ladi. Masalan:



Gidroksil guruhning qaysi uglevodorod qoldigi bilan boglanganiga qarab spirtlar to'yingan (1), to'yinmagan (2), alitsiklik (3) va aromatik (4) spirtlarga bo'linadi.

Spirtlar va fenollar gidroksil guruhlarning soniga qarab bir atomli va ko'p atomli spirtlar va fenollarga bo'linadilar.

Ochiq zanjirli uglevodorod molekulasidagi istalgan bir vodorod atomini gidroksil guruhga almashtirib hosil qilinadigan organik birikmalar ochiq zanjirli bir atomli spirtlar deb ataladi. Ochiq zanjirli, bir atomli spirtlarning umumiy formulasi $\text{R}-\text{OH}$ bo'lib, ular radikalning tabiatiga qarab to'yingan va to'yinmagan spirtlarga, gidroksil birikkan uglerod atomining turiga qarab esa birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarga bo'linadi



To'yinmagan etilen qatori bir atomli spirtlar ikki turga bo'linadi.

1. Birlamchi tur to'yinmagan bir atomli spirtlarda gidroksil guruh qo'sh bog tutgan uglerod atomiga birikkan bo'ladi. Bu tur to'yinmagan bir atomli spirtlar vinil spirti turi deb ataladi:



Vinil spirt

2. Ikkinchi tur to'yinmagan bir atomli spirtlarda gidroksil guruh qo'sh bog tutmagan uglerod atomiga birikkan bo'ladi. Ular allil spirti turi deb ataladi: $\text{SN}_2 = \text{SN} - \text{SN}_2 - \text{ON}$

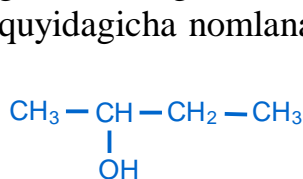
To'yinmagan atsetilen qatori bir atomli spirtlarga misol qilib propargil spirtni kursatish mumkin: $\text{NS} - \text{S} - \text{SN}_2\text{ON}$

Agar alitsiklik uglevodorodlardagi bitta vodorod atomi gidroksilga almashingan bo'lsa, bunday birikmalar alitsiklik bir atomli spirtlar deyiladi. Bunga misol qilib yuqorida formulasi keltirilgan tsiklogeksanolni keltirish mumkin.

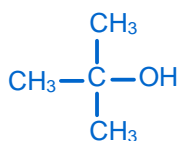
Benzol gomologlarining yon zanjiridagi vodorod atomining gidroksil guruhga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar aromatik spirtlar deb ataladi. Misol qilib yuqorida formulasi keltirilgan benzil spirtni ko'rsatish mumkin.

10.2. Nomlar majmui va izomeriyasi.

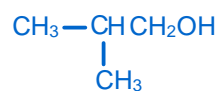
To'yingan bir atomli spirtlarni radikal - funktsional nomlar majmui (RFN) bo'yicha atash xuddi to'yingan galogenli hosilalarni atash kabidir. Ularni CHalqaro O'rinbosarli nomlar majmui (HO'N) bo'yicha atashda tegishli to'yingan uglevodorodlarning to'liq nomiga - ol qo'shimchasi qo'shiladi. Agar spirt bir necha izomerga ega bo'lsa, u holda ularni atash uchun gidroksil saqlagan o'zun zanjir topiladi, gidroksil guruh yaqin tomondan tartibli raqamlanadi, radikal va gidroksilning holati ko'rsatiladi. Masalan, butil spirtning mazkur izomerlari quyidagicha nomlanadi:



Ikkilamchi butil spirt
(RFN) Butanol 2-=(ChUN)-
Metiletilkarbinol (RN)



Izobutil spirt (RFN)
2-metil-1-propanol (ChUN)
Izopropilkarbinol (RN)



Uchlamchi butil
spirt (RFN)
2-metil-2-propanol
(ChUN)

To'yingan bir atomli spirtlarni ratsional nomlar majmui (RN) da atashda ularni eng oddiy spirt - metil spirt (karbinol) ning hosilasi deb qaraladi va spirtlarning nomi karbinolning metil guruh vodorodlari almashingan radikallarning nomiga "karbinol" bilan hosil qilinadi.

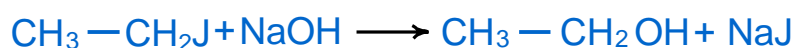
To'yinmagan bir atomli spirtlarni RFN da atash tegishli to'yinmagan galogenli hosilalarni atashga o'xshash. To'yinmagan bir atomli spirtlar Chalqaro o'rinbosarli nomlar majmuida to'yingan bir atomli spirtlar kabi ataladi. Faqatgina bu

holda qo'shimcha ravishda qo'sh bog yoki uch bogning o'rni ham ko'rsatiladi. Masalan, allil spirt $SN_2=SN= - SN_2ON$ 2-propen-1-ol deb atalsa, propargil spirt $NS - S-SN_2ON$ propin-1-ol deb yuritiladi.

10.3. Olinish usullari.

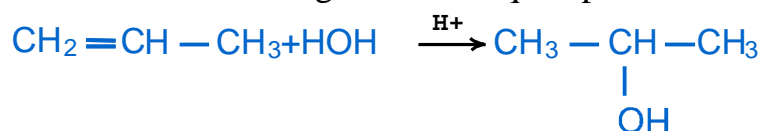
1. Spirtlar tabiatda erkin holda juda kam miqdorda uchraydi. Masalan, metil spirt bilan bir o'simliklarning efir moylarida, etil spirt hayvon va o'simlik organizmida uchraydi. Ammo murakkab va oddiy efir holda spirtlar tabiatda keng tarqalgan. Masalan, metil spirt oddiy efir holda lignin tarkibida, tsetil spirt $S_{16}N_{33}ON$ murakkab efir holda spermatset tarkibida, miritsil spirt $C_{30}H_{61}OH$ esa mum tarkibida uchraydi.

2. Alkilgalogenidlar ishqorning suvdagi eritmasi bilan gidrolizlanganda spirtlar hosil bo'ladi:

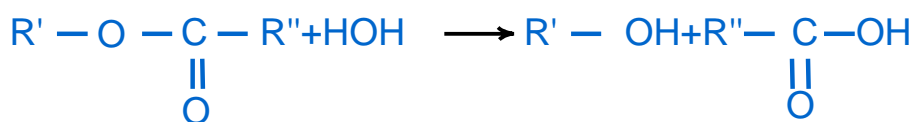


Etil yodid

3. Olefinlarni katalitik gidratlash orqali spirt olish mumkin:



4. Murakkab efirlarni gidrolizlab spirtlar hosil qilish mumkin:

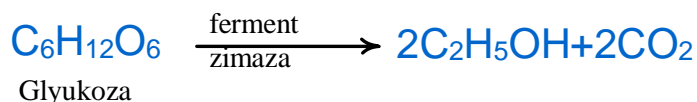


Murakkab efir

Spirt

Kislota

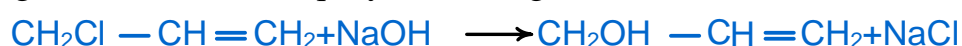
5. Monosaxaridlarni achitqi fermentlar ta'sirida bijitish bilan ham spirtlar olinadi:



Glyukoza

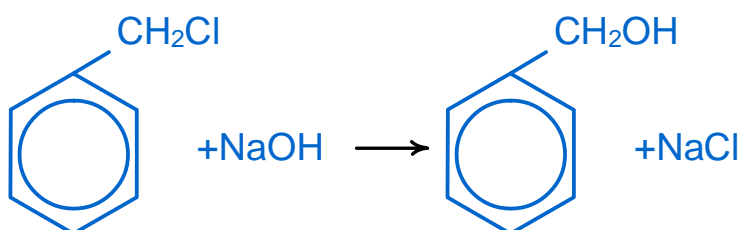
6. Vinil spirt turiga kiruvchi to'yinmagan spirtlarni olib bo'lmaydi. Ular beqaror bo'lib, reaksiya sharoitida dar hol izomerlanib aldegid va ketonlarga aylanadi.

7. Allil spirti turiga kiruvchi to'yinmagan spirtlar va aromatik spirtlar tegishli galogenli hosilalarni ishqoriy muhitda gidrolizlab olinishi mumkin. Masalan:



Allil xlorid

Allil spirt



10.4. Fizikaviy xossalari.

Normal zanjirli birlamchi spirtlarning dastlabki namoyandalari (S11 gacha) oddiy sharoitda suyuqlik bo'lib, undan keyingilari (C12 dan boshlab) qattiq jismlardir. Normal zanjirli spirtlar tarmoqlangan zanjirli spirtlarga nisbatan ancha yuqori haroratda qaynaydi.

Spirtlarning dastlabki namoyandalari - to butil spirtgacha suv bilan har qanday nisbatda ham aralashadi, birlamchi butil spirtidan boshlab spirtlarning suvda eruvchanligi keskin kamayadi, yuqori spirtlar esa deyarli suvda erimaydi.

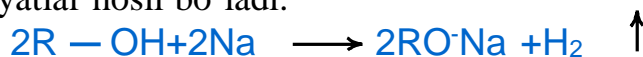
10.5. Kimyoviy xossalari.

Spirt molekulasidagi kislorod atomi eng ko'p elektronga moyillikka ega. Shuning uchun kislorod va vodorod orasidagi elektronlar jufti kislorod atomi tomon siljigan, ya'ni O-N bogi qutblangan:

Ana shunday qutblanish tufayli vodorod atomi qisman musbat, kislorod atomi esa qisman manfiy zaryadlangan. Shuning uchun xam spirt gidroksilidagi vodorod atomi harakatchan bo'lib metallga, radikalga va kislota qoldigiga oson almashinadi.

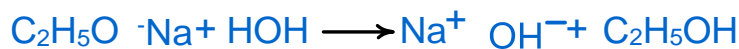
10.5.1. Gidroksildagi vodorod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar.

1. Gidroksildagi vodorod atomining natriy metaliga almashinishi natijasida alkogolyatlar hosil bo'ladi:

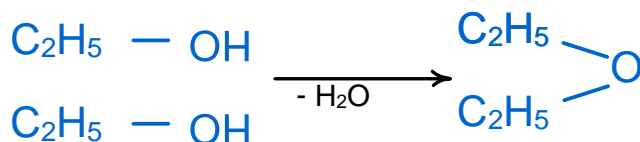


Alkogolyat

Alkogolyatlarning hosil bo'lish reaksiyalarida spirtlar ko'chsiz kislota xossalari namoyon qiladi. Spirtlar suvga nisbatan ancha kuchsiz kislotalardir, shuning uchun ham suv spirtlarni alkogolyatlardan siqib chiqaradi:

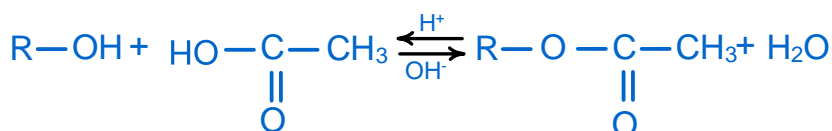


2. Gidroksildagi vodorod atomining radikallarga almashinishi natijasida oddiy efirlar hosil bo'ladi. Buning uchun spirtni qontsentrlangan sulfat kislota kabi suv tortib oluvchi moddalar bilan qizdiriladi:



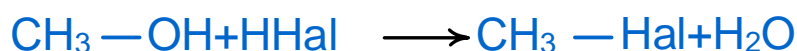
Oddiy efir

3. Gidroksildagi vodorod atomining kislota qoldigiga almashinishi natijasida murakkab efir hosil bo'ladi:

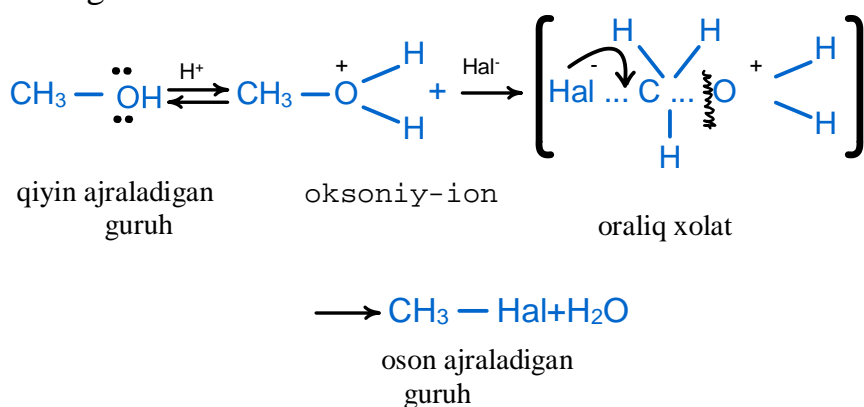


Kislorod atomining elektromanfiyligi uglerodnikiga nisbatan ko'p bo'lganligi uchun spirtlar molekulasidagi S - O bog ham qutblangan. Albatta, bunday qutblanish oqibatida spirtning gidroksil guruhi dissotsilanmaydi, ion hosil qilmaydi, shuning uchun ham u lakmus qogozini rangini o'zgartirmaydi. Shunday bo'lsa ham ba'zi reaksiyalarda S - O bogning qutblanganligi natijasida gidroksil guruh ma'lum darajada harakatchan bo'ladi va spirtlar S - O bogning o'zilishi hisobiga nukleofil o'rin olish (SN) va ajralish (E) reaksiyalariga kirishadi.

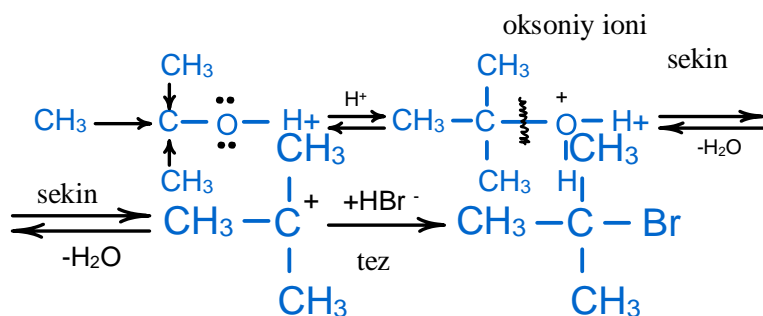
4. Spirtlarga vodorod galogenid, shuningdek fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalari ta'sir ettirilganda galogenli hosilalar olinadi.



Birlamchi spirtlarning sp^3 - gibridlangan uglerod atomida kehadigan nukleofil o'rin olish reaksiyasi ham birlamchi alkilgalogenidlardagi kabi SN mexanizmi bo'yicha boradi. Biroq spirtlarda qiyin ajraladigan ON- bo'lganligi uchun gidroksilni to'gridan-to'gri nukleofilga almashtirish mumkin emas. Bunday hollarda qiyin ajraladigan guruhni oson ajraladigan guruhga aylantiriladi. Chunonchi, spirtlarda bu reaksiyani kislotali kataliz sharoitida utkazish bilan amalga oshiriladi:

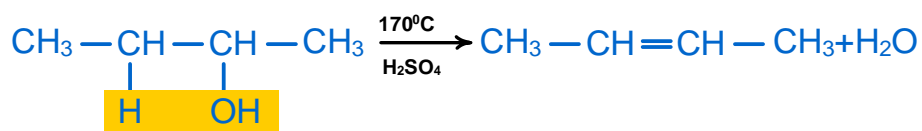


Bu reaksiya uchlamchi spirtlar bilan SN, mexanizm bo'yicha boradi. Biroq, bu holda xam, xuddi SN₂ reaksiyadagi kabi avval spirtning protonlanishi sodir bo'ladi. Natijada qiyin ajraladigan ON- oson ajraladigan guruh - suv molekulasiga utkaziladi:



10.5.2. Spirtlarning degidratlanishi.

Spirtlar sharoitga qarab ichki molekulyar yoki molekulalararo degidratlanishga uchraydi. Molekulalararo degidratlanish natijasida oddiy efirlarning hosil bo'lishi ni yuqorida ko'rib utgan edik. Agar spirtlar ortiqcha sulfat kislota, $ZnCl_2$ va boshqa suvni tortib oluvchi moddalar ishtirokida yuqori haroratda qizdirilsa, spirtning bir molekulasidan suv ajralib chiqadi (ichki molekulyar degidratlanish) va alkenlar hosil bo'ladi:



Yuqorida aytib utilgandek, vinil spirti turiga kiruvchi to'yinmagan spirtlar beqaror bo'lib, ular hosil bo'lish jarayonida aldegid yoki ketonlarga aylanib ketadi. Ammo ularning oddiy va murakkab efirlari barqaror birikmalardir.

Allil spirti turiga kiruvchi to'yinmagan spirtlar to'yingan bir atomli spirtlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Shu bilan birga ular alkenlarning hossalari ham namoyon qiladi.

10.6. Biologik axamiyatli spirtlar va ularning xosilalari

Metil spirt, $64,5^\circ\text{S}$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Yaxshilab tozalangan metil spirt vino spirtning hidiga o'xshash hidga, texnik metil spirt esa o'ziga xos yoqimsiz hidga ega. Metil spirt - kuchli zaharli modda, u ichilsa qishini ko'r qilib qo'yadi, ko'proq miqdorda esa o'linga olib keladi. Tekshirishlar ovqat hazm qilish yo'lida metil spirtidan formaldegid va chumoli kislota hosil bo'lishini ko'rsatdi. Metil spirt ko'pgina sanoat miqyosidagi organik sintezlarda keng ishlatiladi.

Etil spirt rangsiz, kudiruvchi mazali, utkir hidli, 78°S da qaynaydigan suyuqlik. Etil spirt oz miqdorda qishini mast qiladi, ko'p miqdorda esa behushlikka o'xshash holatga olib keladi. Tozalangan etil spirt dorishunoslikda nastoykalar tayyorlashda hamda dezinfektsiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Allil spirt sanoatda glitserinning sintezida oraliq mahsulot hisoblanadi. Propargil spirt 115°S da qaynaydigan qulansa hidli rangsiz suyuqlikdir. Biorganik va biologik kimyo kafedrasining xodimlari tomonidan propargil spirtning ko'p sonli hosilalari sintez qilingan. Hozirgi vaqtda ulardan ba'zilari mikroblarga, viruslarga, yalliglanishga, aritmiyaga, shuningdek sil va o'simta kasalliklariga qarshi ta'sir ko'rsatishi aniqlangan.

Propargil spirt hosilalaridan ba'zilari rezina mahsulotlari, sun'iy tolalar, teri va sovun ishlab chiqarishda ishlatilmoqda.

Ko'p atomli spirtlar

Molekulasida ikki va undan ortiq, gidroksil guruhlar saqlagan organik birikmalar ko'p atomli spirtlar deyiladi. Gidroksil guruhlarining soniga ko'ra ular ikki atomli, uch atomli va hokazo spirtlarga bo'linadi. Ko'p atomli spirtlardan biz ikki va uch atomli spirtlar bilan tanishib chiqamiz.

10.7. Namlar majmui. Izomeriyasi.

Ko'p atomli spirtlarning izomeriyasi uglerod qovurgasining tuzilishiga, gidroksil guruhlarining holatiga hamda ularning skeletining fazoviy joylashishiga bogliq.

Ikki atomli spirtlar umumiy nom bilan glikollar deyiladi. Glikollarni RN bo'yicha atash uchun shuncha uglerod atomi saqlagan olefinlarning nomiga "glikol" so'zi qo'shib aytiladi. Masalan, $\text{SN}_2\text{ON-SN}_2\text{ON}$ etilenglikol, $\text{SN}_2\text{ON-SNON-SN}_3$ esa propilenglikol deb ataladi.

Halqaro o'rinbosarli nomlar majmui (HO'N) ga muvofiq ikki atomli spirtlar umumiy nom bilan diollar, uch atomli spirtlar esa triollar deb ataladi. Ularning alohida namoyandalarini atash uchun tegishli alkanlarning to'liq nomiga "diol" yoki "triol" qo'shimchasi qo'shiladi, gidroksillarning holati esa raqamlar bilan ko'rsatiladi. Masalan, yuqorida formulasi keltirilgan etilenglikol $\text{SN}_2\text{ON-SN}_2\text{ON}$ etandiol; 1,2-propilenglikol $\text{SN}_2\text{ONSNON} - \text{SN}_3$ esa 1,2-propandiol deb ataladi. Uch atomli spirtlarning birinchi namoyandasi $\text{SN}_2\text{ON-SNON-SN}_2\text{ON}$ 1,2,3-propantriol, $\text{SN}_2\text{ON-SNON-SNON-SN}_3$ esa 1,2, 3-butantriol deb ataladi.

Olinish usullari. Ko'p atomli spirtlarni tegishli galogenli hosilalarni gidrolizlab olish mumkin. Bundan tashqari, etilenglikolni, etilenni yumshoq sharoitda oksidlab, glitserinni esa yoglarni gidrolizlab hosil qilish mumkin.

10.8. Fizikaviy xossalari.

Ikki va uch atomli spirtlar suvda yaxshi eriydigan quyuk suyuqliklar bo'lib, shirin ta'mga ega. Molekulaga ikkinchi va uchinchi gidroksilning kirishi ularning xossasiga ta'sir ko'rsatadi. Chunonchi, diollar bir atomli spirtlarga nisbatan yuqoriroq haroratda qaynaydi, bu esa, o'z navbatida, molekulada qo'shimcha vodorod boglanishlarning paydo bo'lishi bilan boglangan.

Etilenglikol rangsiz, ta'mi shirin, quyuk suyuqlik, u 197^0 S da qaynaydi. Suv va spirt bilan yaxshi aralashadi.

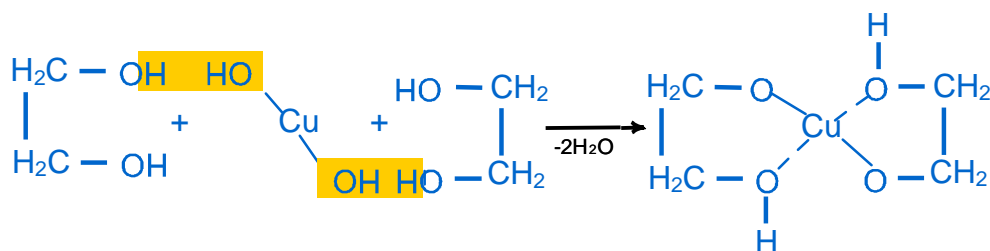
Glitserin 290^0 S da qaynaydigan quyuk, shirin ta'mli, gigroskopik suyuqlik, suv va spirt bilan har qanday miqdorda aralashadi, efir va xloroformda erimaydi.

10.9. Kimyoviy xossalari.

Ko'p atomli spirtlarning kimyoviy xossalari bir atomli spirtlarning kimyoviy xossalariga o'xshash. Ular ham bir atomli spirtlar singari alkogolyatlar, oddiy va murakkab efirlar xosil qiladi, oksidlanib tegishli aldegid va kislotalarga aylanadi.

10.9.1. Ichki kompleks birikmalarni xosil bo'lishi

Spirt gidroksillari sonining ortishi oqibatida ko'p atomli spirtlar bir atomli spirtlarga nisbatan ko'proq kislotali xossaga ega. Shuning uchun ikki va uch atomli spirtlar ishqorlar bilan ham reaksiyaga kirishadi, ogir metallar gidroksidlarini eritib yuboradi. Masalan:



Mis glikolyat

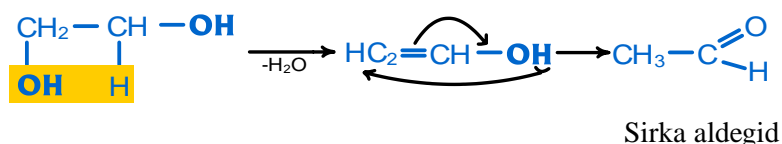
Hosil bo'lgan birikmada mis atomi ikki molekula etilenglikol bilan ikkita asosiy va ikkita qo'shimcha valentliklar bilan boglangan (qo'shimcha bog'lar kisloroddagi erkin elektronlar jufti hisobiga hosil bo'ladi). Molekula ayrim atomlarining qo'shimcha valentliklar hisobiga birikishidan hosil bo'lgan ichki kompleks birikmalar xelatlar deb ataladi. Demak yuqoridagi hosil bo'lgan birikma xelat birikma deyiladi.

10.9.2. Degidratlanish reaksiyasi

Etilenglikoldan suv molekulasi ajralib chiqishi sharoitga qarab ikki xil bo'lishi mumkin: ichki molekulyar suvsizlanish va molekulalararo suvsizlanish:

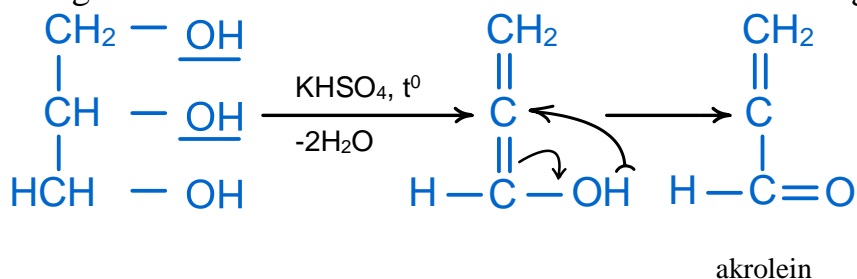
a) Etilenglikol ichki molekulyar suvsizlanishga uchratilganda sirka aldegid hosil bo'ladi:

Bunda oraliq modda sifatida to'yinmagan vinil spirt hosil bo'ladi. Ammo bitta uglerodda bir vaqtning o'zida ham qo'sh bog, ham gidroksil guruh bo'ladigan birikmalar beqaror bo'lishi sababli vinil spirt tezda qayta guruxlanib sirka aldegidga aylanadi.



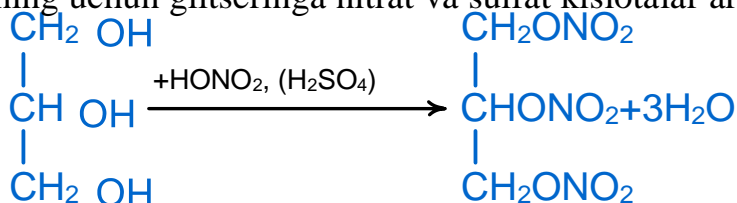
Etilenglikol molekulalararo suvsizlanishga uchratilganda xalqali birikma dioksan hosil bo'ladi. Dioksan 1906 yili A. E. Favorskiy tomonidan sintezlangan. U rangsiz, tiniq suyuqlik bo'lib, 101⁰ S da qaynaydi. Erituvchi sifatida keng ishlatiladi.

Glitserin degidratlanish reaksiyasi natijasida qulansa hidli, burun va ko'zni yalliglantiradigan α, β -to'yinmagan aldegid - akrolein hosil bo'ladi. Bu reaksiya glitseringa suvni kuchli tortib oluvchi birikmalar ta'sir ettirilganda sodir bo'ladi:



10.9.3. Efirlarni xosil bo'lish reaksiyasi

Glitserinning ko'p miqdori glitserin trinitrat hosil qilish uchun sarflanadi. Buning uchun glitseringa nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi ta'sir ettiriladi:

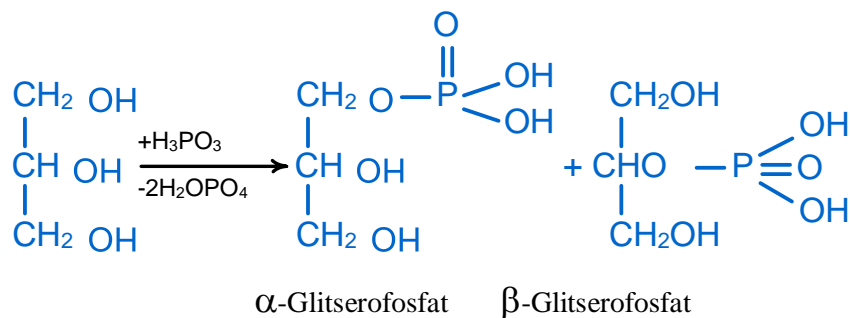


Glitserin trinitrati

Glitserin trinitrati ogir, moysimon shirin ta'mli suyuqlik, u dinamit tayyorlashda

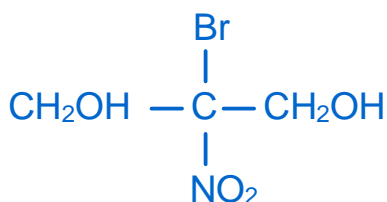
ishlatiladi. Glitserin trinitrati zaharli modda, ammo oz miqdorda u yurak qon tomirlarini kengaytirish xossasiga ega. Shuning uchun ham qimmatbaho tibbiyot vositasi hisoblanib, 1 %-li spirtli eritma va tabletka holdida qo'llaniladi. Dorishunoslikda glitserin surtma moylar va pastalar tayyorlashda qo'llanadi. Glitserin, shuningdek, oziq-ovqat sanoatida, vino, likyor va limonadlarni ishlatiladi.

Glitserin yana fosfat kislotasi bilan ham reaksiyaga kirishadi. Bunda α -va β -glitserofosfatlar aralashmasi hosil bo'ladi:



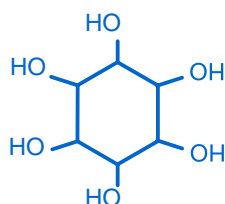
Glitserofosfatlar - fosfolipidlarning tarkibiga ham kiradi, ular tibbiyotda sog'likni mustaxkamlovchi vosita bo'lib xizmat qiladi.

Ikki atomli spirt hosilalaridan bronopol (2-brom-2-nitro-1,3-propandiol) antibakterial ta'sir ko'rsatadi.



U sut namunalari uchun qonservant sifatida qo'llanadi va 0,02% qonsentratsiyada yaxshi qonservant xossasini namoyon qiladi.

Halqali to'zilishli ko'p atomli spirtlardan muhimi - tsiklo-geksangeksol, ya'ni inozitdir. Hidroksil guruhlarining halqa tekisligining u yoki bu tomonida joylashishi mumkinligi tufayli inozitning to'qqizta fazoviy izomerlari ma'lum. Bu izomerlardan ikkitasi optik faol, ettitasi esa optik faol emas. To'qqizta izomerning faqat uchtagina tabiatda uchraydi. Ayniqsa, mezoinozit (mioinozit) deb ataladigan fazoviy izomer keng tarqalgan:



Mezoinozit ayvonlar organizmida (jigar, buyrak, miya, mushak va boshqalar) va, shuningdek, qator usimliklar (dukkaklilar, ko'zikorin va boshqalar) amda ba'zi bir mikroorganizmlar tarkibida uchraydi. Mezoinozit shirin ta'mga ega, u V darmondori guruhi-ga kiradi.

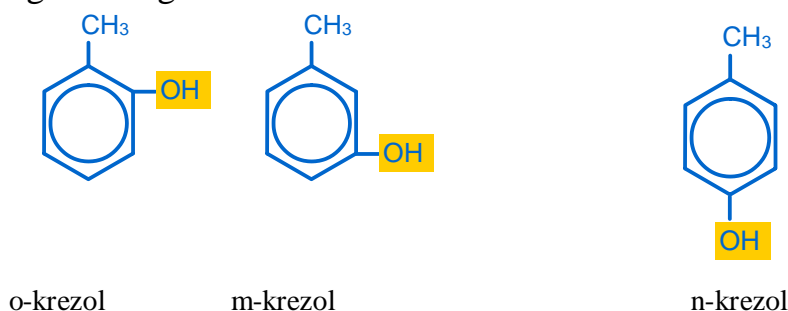
Tabiatda mezoinozitning oddiy va murakkab efirlari xam keng tarqalgan. Shulardan biri fitindir. Fitin - inozitgeksafosfor-kislotalarning kaltsiy va magniy

bilan xosil qilgan to'zidan iborat. U organizmda fosfor etishmasligi bilan bogliq bo'lgan kasalliklarda nerv faoliyatini yaxshilash uchun ishlatiladi.

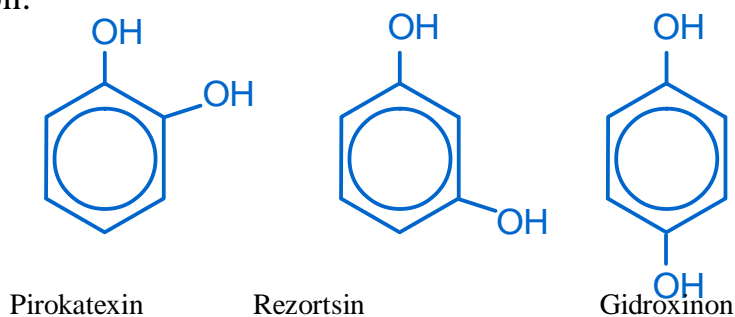
10.10. Fenollar

Benzol xalqada bir eki bir nechta vodorod atomlari gidroksi guruxi bilan almashgan birikmalarga fenollar deyiladi. Ular gidroksil guruxlarning soniga ko'ra bir, ikki va ko'p atomli bo'lishi mumkin.

Bir atomli fenol gomologlarini atashda gidroksildan boshqa urinbosarning o'lati gidroksilga nisbatan ko'rsatiladi. Masalan:

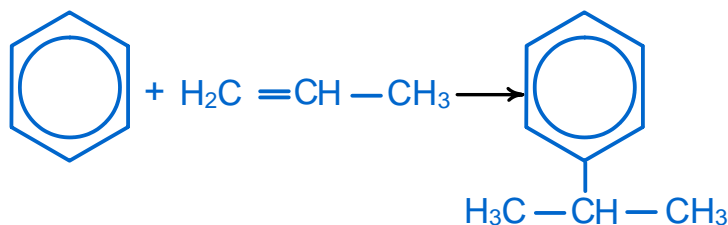


Ikki atomli fenollarda ikkita gidroksil guru· bir-biriga nisbatan orto-, meta- va para- o'latlarda joylanishi mumkin. Shunga ko'ra uchta ikki atomli fenollar mavjud: o-dioksibenzol yoki pirokatexin, m-dioksibenzol yoki rezortsin va n-dioksibenzol yoki gidroksinon:



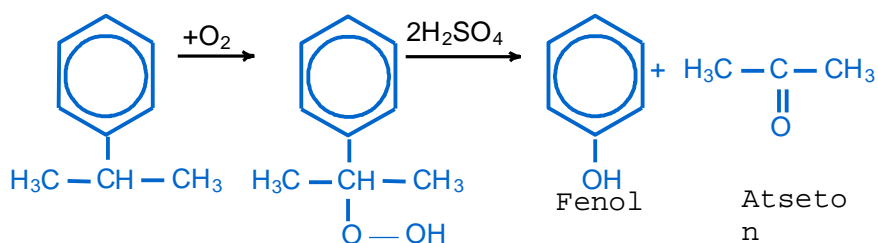
10.11. Olinish usullari.

. Bir atomli fenollar toshkumir smolasidan, aromatik sulfokislotalardan, diazoniyl to'zlaridan olinishi mumkin. Shuningdek, fenol kumol usuli bilan xosil qilinadi. Misol tariqasida fenolni kumol usuli bilan olishni keltiramiz. Bu usulda dastlab kreking jarayonida o'sil bo'ladigan propilen bilan benzol $AlCl_3$ katalizatori ishtirokida o'zaro ta'sirlashadi. Bunda kumol xosil bo'ladi:



Kumol

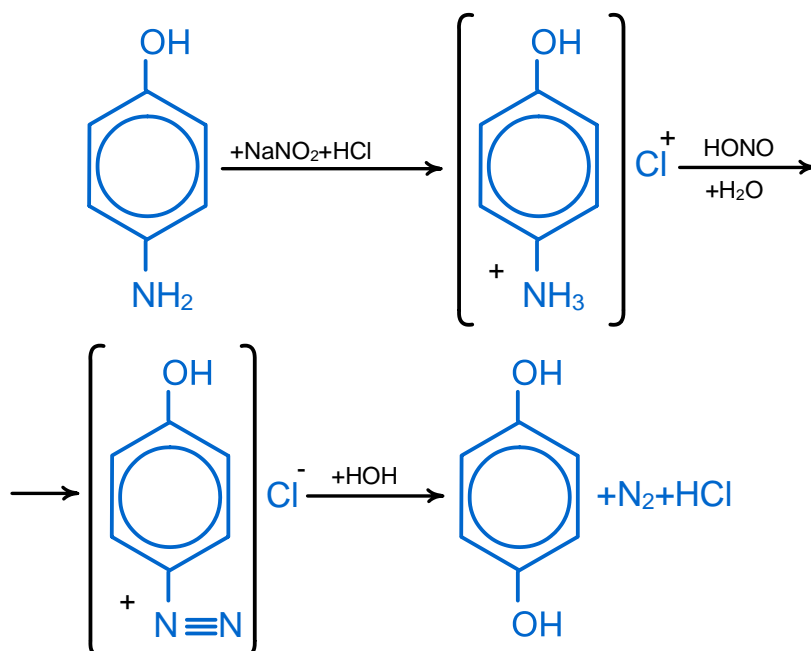
Olingan kumol xavo kislorodi bilan oksidlanadi. Bunda xosil bo'lgan kumol gidroperoksidi sulfat kislota bilan parchalansa fenol va atseton olinadi:



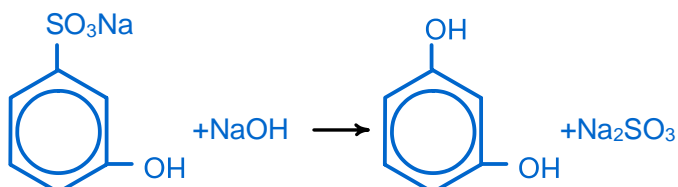
Ikki atomli fenollar quyidagi usullar bilan xosil qilinadi.

1. Galoid yoki aminofenollardan olish. Buning uchun galoidfenol, masalan xlorfenol, yuqori xaroratda katalizator ishtirokida (mis to'zlari) ishqorlar bilan reaksiyaga kiritiladi.

Aminofenol avval diazotlash reaksiyasiga kiritilib, sungra xosil bo'lgan diazoniyl to'zi parchalanadi:



2. Disulfokislotalar yoki fenolsulfokislotalarning to'zlarini ishqor bilan qizdirish;

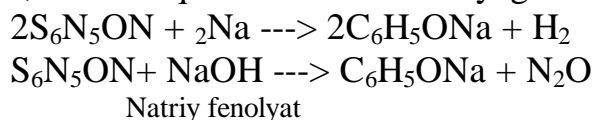


10.12. Fizikaviy xossalari

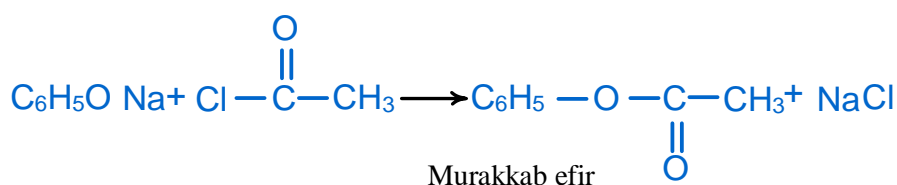
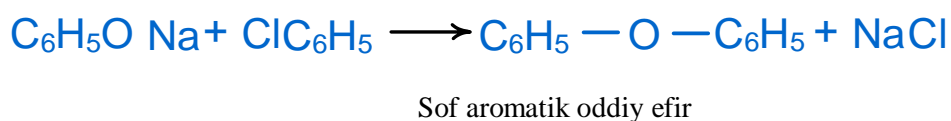
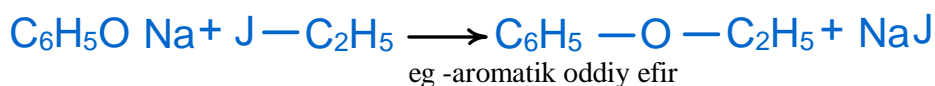
Fenollar o'ziga xos xidli, past xaroratda suyuqlanadigan qattiq moddalardir, suvda emon eriydi, spirtida, efirda, benzolda deyarli xamma fenollar yaxshi eriydi, teriga tushsa kuydiradi.

10.13. Kimeviy xossalari

Bir atomli fenollar qisman kislotali xossaga ega bo'lganligi tufayli faqat natriy metali bilan emas, balki ishqor bilan -am reaksiyaga kirishib fenolyat xosil qiladi:



Fenollar, aniqrogi fenolyatlar ochiq zanjirli va aromatik galogenli xosilalar bilan (mis kukuni katalizatorligida) oddiy, kislota xlorangidridlari yoki anhidridlari bilan esa murakkab efirlarni xosil qiladi:



Bundan tashqari, fenollar aromatik xalqa xisobiga elektrofil urin olish (SE) reaksiyalariga kirishadi. Bir atomli fenollar temir (III) -xlorid eritmasi bilan kuk- binafsha rangga buyaladi.

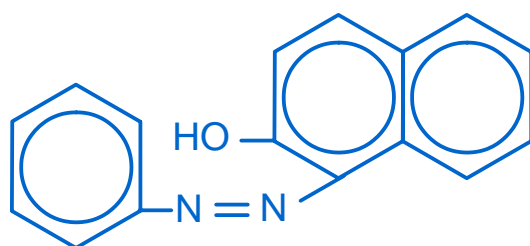
Ikki atomli fenollar bir atomli fenollarning xossalari o'xshash xossalarga ega: ular xam fenolyatlar, oddiy va murakkab efirlar xosil qiladi, temir (III)-xlorid bilan buyaladi, xalqadagi vodorod atomlarining urni almashinadi va xokazo. Biroq, xalqada ikkita gidroksilning mavjudligi ikki atomli fenollarning xossalari aks etadi va ular bir atomli fenollardan bir oz farq qiladi. Chunonchi, ikki atomli fenollar bir atomli fenollarga nisbatan suvda ancha oson eriydi. Bir atomli fenollar nisbatan oson oksidlanadi, ikki atomli fenollar yana xam oson oksidlanadi: ba'zi ikki atomli fenollar, masalan gidroxinon, oson oksidlanishi tufayli fotografiyada ochiltirgich sifatida ishlatiladi. Ikki atomli fenollarning za'arliligi bir atomli fenollarnikidan kam. Xar xil ikki atomli fenollar temir (III)-xlorid bilan o'ziga xos bo'lgan rangga buyaladi va shu bilan bir-biridan farqlanadi.

10.14. Biologik ahamiyatli fenollar va ularning xosilalari

Fenol yoki karbol kislota kuchli antiseptik modda, tibbiyotda shu maqsadda ishlatiladi, hozir esa bu maqsadda kam qullaniladi, chunki u juda za'arli. Uning 0,5-3,0% li eritmaları jarroxlilik asboblarni dezinfektsiyalash uchun ishlatiladi. Fenol sanoatda plastik massalar, dori-darmonlar (salitsil kislota va uning hosilalari), buyoqlar, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda keng qulamda ishlatiladi.

Krezollar fenolga nisbatan kuchliroq bakteritsid ta'sirga ega. Krezollar suvda juda yomon eriganligi uchun ularning sovunli eritmaları lizol nomi bilan dezinfektsiyalovchi vosita sifatida qullanadi.

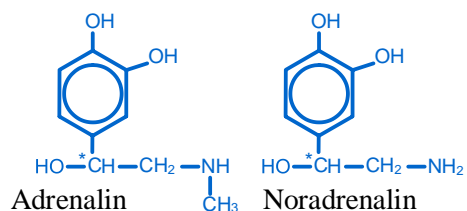
Timol ko'pchilik efir moylari tarkibida bo'ladi, u gijjaga qarshi vosita hamda antiseptik modda sifatida ishlatiladi.



β -Naftol lab buyogi- 2-fenilazo-2-naftol tarkibiga kiradi va parfyumeriyada keng ishlatiladi

Pirokatexin - kristall modda bo'lib, 105⁰S da suyuqlanadi. U oshlovchi moddalar va smolalar tarkibiga kiradi. Pirokatexinning tabiiy hosilalaridan adrenalin, noradrenalin, evgenol va izoevgenol diqqatga sazovardir.

Adrenalin yoki metilaminoetanolpirokatexin buyrak usti bezlarida hosil bo'ladi va qon tomirlarni toraytiradigan xossaga ega bo'lgan gormon hisoblanadi. U ko'pincha qon tuxtatuvchi vosita sifatida qullanadi.



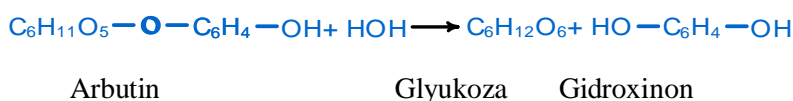
Tabiiy adrenalin za'arli kristall modda, optiq faollikka ega: $[\alpha]_D = -50,50$. Adrenalin yurak faoliyatini, uglevodlar almashinuvini boshqarishda ishtirok etadi.

Noradrenalin yoki aminoetanolpirokatexin tuzilishi jihatdan azotdagi metil guruhi bilan adrenalindan farq qiladi. Noradrenalin arterial bosimni adrenalina nisbatan ham oshiradi. Adrenalin va noradrenalin katekolaminlar deb ataluvchi moddalarning namoyandalari bo'lib, ular ishtirokida simpatik nervlarning uchlariga nerv impulslari utkaziladi. Shuning uchun ham bu moddalar faqat qon bosimiga ta'sir etmay, balki xayot faoliyatining boshqa ko'p tomonlariga ham ta'sir qiladi. Rezortsin - kristall modda bo'lib, tabiatda topilgan emas.

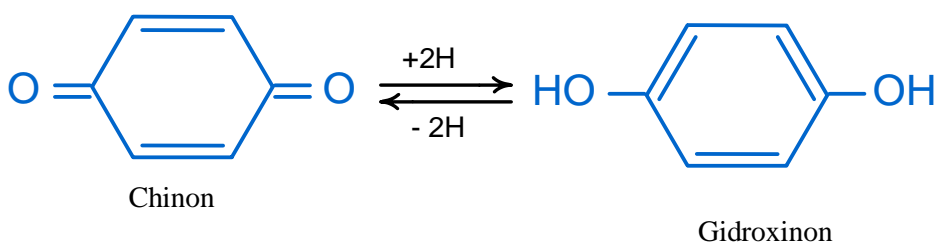
U ikki atomli fenollarning bayon qilingan olinish usullaridan biri bilan hosil

qilinadi. Rezortsin temir (III)-xlorid bilan binafsha rangga buyaladi. U anchagina oson oksidlanadi, ammo pirokatexinga nisbatan oksidlanishga barqarorroq. Masalan, pirokatexin kumush oksidini erkin metallgacha sovuqdayoq qaytargan xolda, rezortsin faqat qizdirgandagina qaytaradi. Rezortsinning za-ariligi pirokatexin va gidroxinonga qaraganda anchagina kam, shuning uchun u tibbiyotda antiseptik vosita sifatida qullanadi.

Gidroxinon. 170⁰S suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, ba'zi bir usimliklarda, masalan dorivor o'simlik Uvae ursi tarkibida arbutin glikozidi olida uchraydi. Arbutin gidroliz qilinganda glyukoza va gidroxinonga parchalanadi:

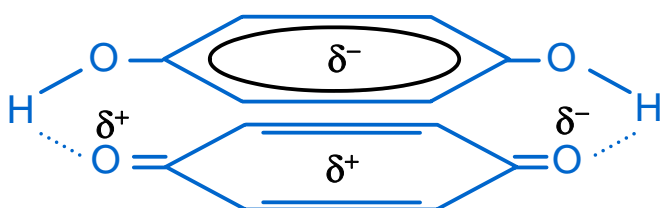


Sanoatda gidroxinon xinonni qaytarish yuli bilan olinadi:



Gidroxinon FeCl₃ eritmasi ta'sirida dastlab tuq-yashil rangga buyalib, sungra sariq rangga utadi. Bunda FeCl₃ oksidlovchi sifatida ta'sir qilib gidroxinonni sariq rangli xinonga aylantiradi (yuqoridagi reaksiyaning qaytar yunalishi).

Oraliq tuq-yashil rang xingidron deb ataladigan ma-sulotning osil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Chingidron, o'z navbatida, gidroxinon bilan xinonning birikish ma-sulotidir:

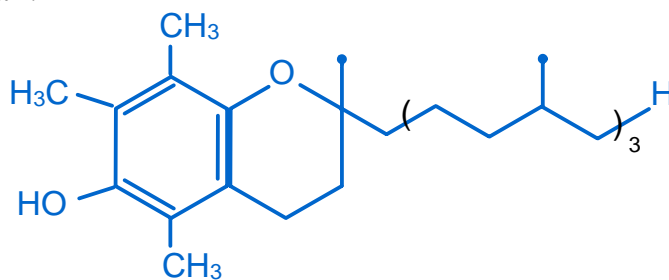


Chosil bo'lgan modda kompleks birikma bo'lib, undagi molekular vodrod boglanish xisobiga birikkan: gidroxinon xalqasida elektron bulutining zichligi ortsa, xinon xalqasida elektronlar bulutining zichligi kamayadi. Birikmalarning bunday tuzilishi "sendvichsimon" to'zilish deb yuritiladi.

Gidroxinon boshqa ikki atomli fenollarga nisbatan juda oson oksidlanadi, kumush to'zlarini sovuqda tez qaytaradi.

Tokoferollar, ya'ni E gurux darmondorilari am fenollar xosilasi xisoblanadi va usimliklar moyida uchraydi. Bu gurux moddalardan eng muximi E darmondoridir. E darmondori yana α-tokoferol deb xam ataladi. U kimyoviy tuzilishi jixatdan ikki atomli fenol - gidroxinonning xosilasi deb qaralishi mumkin. α-Tokoferol molekulasida izoprenoidli yon zanjir bir vaktning o'zida xam gidroxinon gidroksillaridan birining kislorodi xamda benzol xalkasidagi qo'shni uglerod atomi

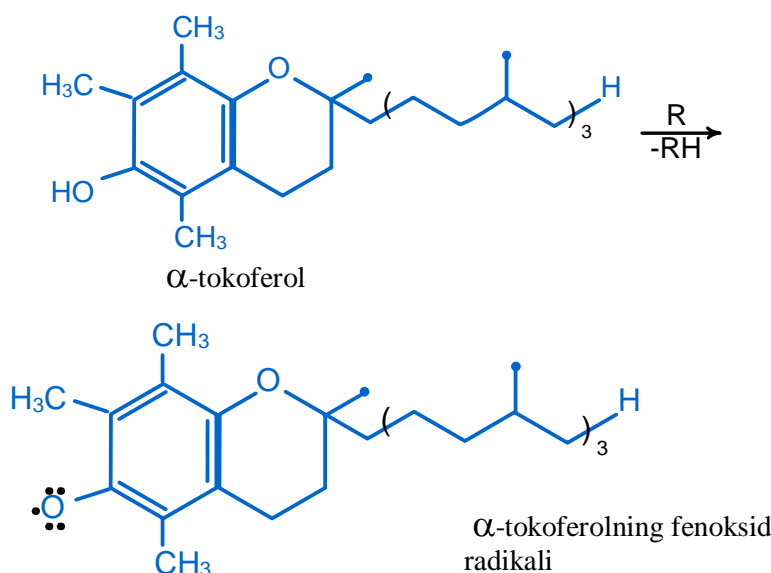
bilan boglangan:



E Darmondori

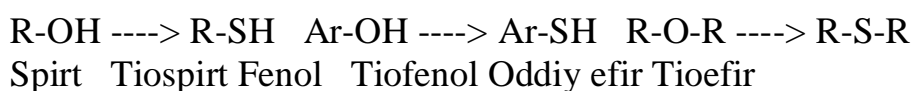
Benzol xalqasining qolgan vodorod atomlari metil guruxlarga almashingan. β , I - yoki σ -tokoferollarda bu metil guruxlar qisman yoki umuman bulmaydi.

Tokoferollarning vazifasi ozirgacha tulyq aniqlanmagan. Chamasi, tokoferollar to'yinmagan lipidlarga nisbatan antioksidant bo'lib izmat qiladi. Tokoferollarning organizmdagi oksidlanishga qarshi funktsiyasi ularning ujayralarda paydo bo'ladigan faol erkin radikallarni boglash qobiliyati bilan bogliq. Bunda tokoferollar nisbatan turgun bo'lgan fenoksid radikallariga aylanadi. Masalan, α -tokoferol erkin radikalni boglab fenoksid radikalga aylanadi:



Tiollar va ularning xosilalari

Tiollar va merkaptanlar tegishli spirt va fenollarning oltingugurt saqlovchi analoglari bo'lsa, sulfidlar yoki tioefirlar oddiy efirlarning oltingugurt saqlagan analoglaridir:

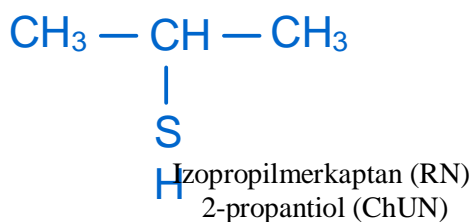
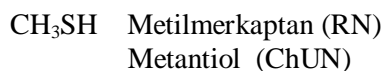


Tiollardagi vodorod sulfid qoldigi - SH tiol guru· deb yuritiladi.

10.15. Tuzilishi va nomlar majmui.

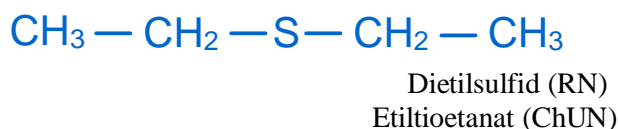
Tiospirtlarni ratsional nomlar majmuiga ko'ra atash uchun shu tiospirt

molekulasidagi radikal nomiga merkaptan so'zi qo'shiladi. Chalqaro urinbosarli nomlar majmui buyicha nomlashda esa tegishli to'yingan uglevodorod nomiga tiol qo'shimchasini qo'shib aytiladi va uglerod zanjiridagi tiol guruhi o'z o'ziga ko'rsatiladi. Masalan:



Tioefirlarni ratsional nomlar majmui buyicha atash uchun ularning molekulasidagi radikallar nomiga sulfid so'zi qo'shiladi. Chalqaro urinbosarli nomlar majmui buyicha atashda esa birinchi radikalning nomi tio so'zi orqali ikkinchi radikalga to'g'ri keladigan to'yingan uglevodorod nomiga qo'shib uqiladi.

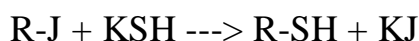
Masalan:



10.16. Olinish usullari.

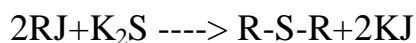
Tiospirtlar va tioefirlar turli ycyllap bilan olinadi. Quyida ularning ba'zi olinish usullari bilan tanishib chiqamiz.

1. Alkanlarning galogenli osilalariga kaliy yoki natriy gidrosulfid ta'sir ettirilganda tiospirtlar osil bo'ladi:



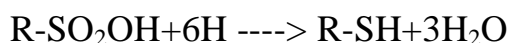
Bu usul tiospirtlar olishning umumiy usuli hisoblanadi.

2. Alkanlarning galogenli osilalariga kaliy yoki natriy gidrosulfid ta'sir ettirilsa tioefirlar osil bo'ladi:

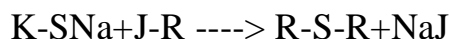


3. Alkilsulfokislotalar yoki ularning xlorangidridlari qaytarilganda tiospirtlar osil

bo'ladi:



4. Merkaptidlar bilan galogenli ·osilalarning o'zaro ta'siri natijasida tioefirlar olinadi:



Bu jarayon tioefirlar olishning umumiy usuli bo'lib, y molekulasida bir xil yoki turli xil radikallar tutgan tioefirlar olishga imqon beradi.

10.17. Fizikaviy xossalari.

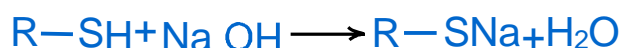
Tiospirtlar gazsimon, suyuq va qattiq ·olda bo'lib, ular juda qulansa xidlidir. Tiospirtlarning qaynash ·arorati tegishli spirtlarnikidan ancha past. Buning sababi tiospirtlarning molekulalararo vodorod boglanish ·osil qilishga moyilligining kamligidir.

Tiospirtlar suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Tioefirlar ·am suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, suvda yomon, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi. Ko'pchilik tioefirlar tegishli oddiy efirlarga nisbatan ancha yuqori ·aroratda qaynaydi. Masalan, dietilefir 350⁰S da, dietilsulfid 920⁰S da qaynaydi.

10.18. Kimyoviy xossalari.

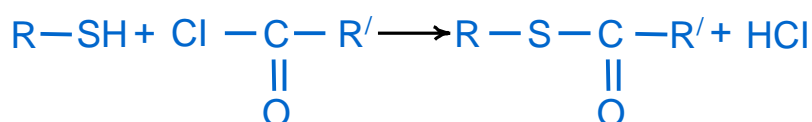
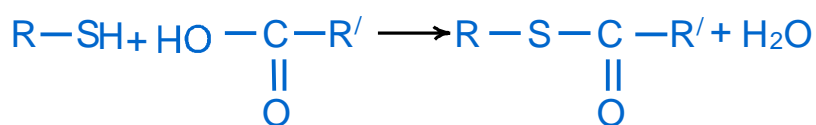
10.18.1. Merkaptidlarning ·osil bo'lishi . Tiospirtlarning kislotali xossalari spirtlarga nisbatan yuqori bo'lib, kuchsiz kislotalarga yaqinlashadi. Shu boisdan tiospirtlar faqat ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqorlar bilan ·am reaksiyaga kirishib merkaptidlar yoki tiolyatlar deb ataladigan to'zsimon birikmalar ·osil qiladi, masalan:



Ishqoriy metall merkaptidi alkilansa tioefirlar xosil bo'ladi (tioefirlarning olinish usullariga qarang).

10.18.2. Tioefirlarni xosil bo'lishi

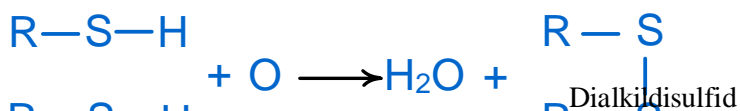
Merkaptanlarga, karbon kislotalar yoki ularning xlorangidridlari ta'sir ettirilsa karbon kislota tioefirlari ·osil bo'ladi:



Oxirgi vaqtda bunday birikmalarning ba'zi birlari biologik faol moddalar

ekanligi aniqlandi (masalan, koenzim A).

Tiospirtlarning oksidlanishi. Tiospirtlar spirtlarga nisbatan ancha oson oksidlanadi. Ular turli oksidlovchilar ta'sirida turlicha oksidlanadi va bunda har xil birikmalar hosil bo'ladi. Masalan, tiospirtlar kuchsiz oksidlovchilar, ammo avodagi kislorod ta'sirida ham oksidlanadi va bunda dialkildisulfidlar hosil bo'ladi:

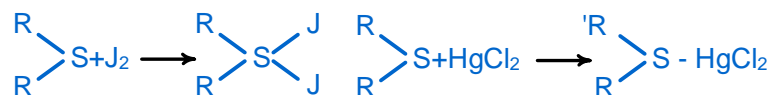
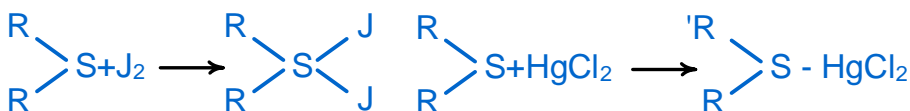


Tiospirtlar kuchli oksidlovchilar ta'sirida esa sulfokislotalarga aylanadi: $\text{R-SH} + 3\text{O} \longrightarrow \text{R-SO}_2\text{OH}$

Sulfokislota

Tiofirlar tiospirtlardan farqli ravishda neytral moddalardir. Ular kimyoviy reaksiyalarga, asosan, birikma tarkibidagi oltinguturt valentligining o'zgarishi hisobiga kirishadi.

Tiofirlarning galogenlarni biriktirib olishi. Tiofirlar osonlik bilan galogenlarni va ogir metallarning galogenli to'zlarini biriktirib oladi:



xosil bo'lgan to'zlar juda barkaror bo'lib, ular ammo uyuvchi ishqorlar ta'sirida ham parchalanmaydi.

10.18,3 Tiofirlarning oksidlanishi.

Tiofirlar oson oksidlanadi. Bunda ta'sir qilayotgan oksidlovchining kuchiga qarab sulfoksidlar R_2SO yoki sulfonlar R_2SO_2 hosil bo'ladi.

Sulfoksidlar va sulfonlar rangsiz, qaysiz kristall moddalardir.

Tibbiy-biologik ahamiyati va xalq xujaligida ishlatilishi. Tiospirtlarning disulfidlargacha qaytar oksidlanish reaksiyasi organizmda sodir bo'ladigan jarayonlarda katta ahamiyatga ega.

Tiol - SH funktsional guruh oksillar tarkibiga kiruvchi ba'zi bir α -aminokislotalar molekulasida bo'ladi.

Aminlar

Bir yoki bir necha vodorod atomi uglevodorod qoldigiga almashingan ammiak yoki ammoniy gidroksid hosilalariga aminlar deb ataladi. Uglevodorod

qoldigining tabiatiga qarab aminlar ochiq zanjirli va aromatik aminlarga tafovut qilinadi. Agar ammiakdagi vodorodlar faqat ochiq zanjirli uglevodorod qoldiqlariga almashingan bo'lsa, bunday aminlar ochiq zanjirli aminlar deyiladi. Ochiq zanjirli aminlar molekulasidagi uglevodorod radikallarining soniga qarab birlamchi R-NH₂, ikkilamchi

va uchlamchi bo'ladi.

Ammoniy gidroksidagi turttala vodorod atomi uglevodorod radikaliga almashingan bo'lsa, ammoniy gidroksidning bunday xosilalari turtlamchi ammoniy asoslar deyiladi.

Aromatik aminlarda uglevodorod qoldigining loakal bittasi aromatik uglevodorod radikali bo'lishi shart. Aromatik aminlar xam radikalga almashingan vodorod atomlari soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlarga amda turtlamchi arilalkilammoniy asosiga bo'linadi. Turtlamchi arilalkilammoniy asosining molekulasida ammoniy gidroksidning turtta vodorod atomlari aril va alkil radikallariga almashingan bo'ladi: [ArAlk₃N⁺]ON⁻. Bu formulada Ar - aromatik uglevodorod qoldigi bo'lsa, Alk - ochiq zanjirli uglevodorod qoldigidir.

Turtlamchi ammoniy asoslari, masalan tetrametilammoniy gidroksid [(CH₃)₄N⁺]OH⁻ ishqoriy metallarning gidroksidlariga o'xshash kuchli asos, chunki bu birikmada xam gidroksil gurux bilan azot orasidagi bog ionli bogdir.

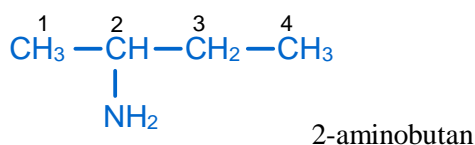
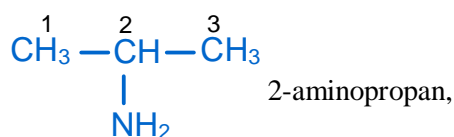
Aminlarda azot atomi piramidasimon to'zilikga ega. Azot atomida uchta turli urinbosar tutgan birikmalar xiraldir, biroq juda oson kechadigan inversiya tufayli aminlarda enantiomeriya ko'zatilmaydi:

10.19. To'zlishi, izomeriya va nomlar majmui.

Ratsional nomlar majmuiga ko'ra aminlarning nomi uglevodorod radikallari nomiga "amin" so'zini qo'shib xosil qilinadi.

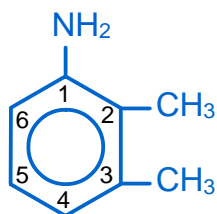
Masalan, SN₃ - NH₂ metilamin, (CH₃)₂NH dimetilamin, S₆N₅ - NH₂ fenilamin, SN₃ - NH - C₂H₅ metiletilamin va okazo.

Chalqaro urinbosarli nomlar majmui buyicha ochiq zanjirli aminlar uglevodorod xosilasi deb qaralib, odatdagidek o'zun zanjir topiladi, tartibli raqamlanadi, amino guruxning urni ko'rsatiladi xamda uglevodorod nomi oldiga "amino" so'zi qo'shiladi. Masalan:



Ko'pchilik aromatik aminlar tarixiy nom bilan ataladi. Masalan, ularning birinchi

namoyandasi $S_6N_5 - NH_2$ anilin deb atalsa, xalqasida bitta metil gurux saqlagan anilin xosilalari $S_6N_4(SN_3)NN_2$ toluidinlar, ikkita metil gurux saqlaganlari esa ksilidinlar $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ deb yuritiladi. Aromatik aminlarni xalqaro urinbosarli nomlar majmuiga ko'ra nomlashda xalqadagi o'rinbosarlarning xolati tartibli raqamlanib, sungra nomlanadi. Masalan, ksilidinning quyidagi izomerini 2,3-dimetil-1-aminobenzol deb ataladi.



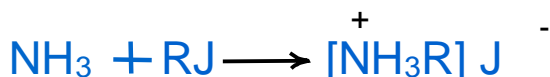
10.20. Olinish usullari

1. Ammiak yoki anilinni galoidalkillar bilan alkillab olish (Gofman reaksiyasi). Galoidalkillarga ammiak ta'sir ettirib birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi ochiq zanjirli aminlar xamda turtlamchi ammoniy asoslar xosil qilinadi.

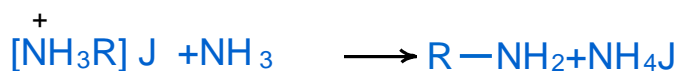
Ma'lumki, ammiak vodorod galogenid bilan ammoniy to'zi xosil qilib birikadi:



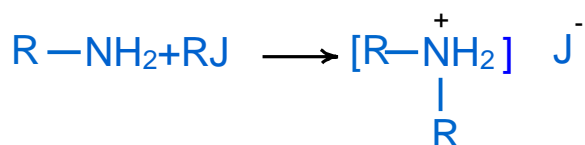
Shunga o'xshash, galoidalkillar xam ammiak bilan monoalkil turtlamchi ammoniy to'zini xosil qiladi:



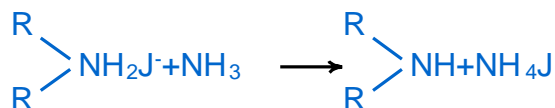
Bu to'z ammiakning ikkinchi molekulasini bilan reaksiyaga kirishib birlamchi aminga aylanadi:



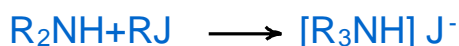
Ikkilamchi aminlar xam shunga o'xshash olinadi, bunda galogenli xosilaga ammiak emas, balki birlamchi amin ta'sir ettiriladi. Natijada dialkil turtlamchi ammoniy to'zi xosil bo'ladi.



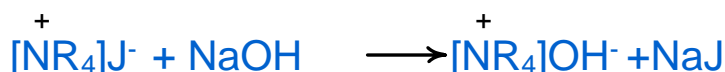
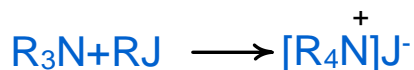
Ushbu to'z xam ammiak bilan birikadi va ikkilamchi aminga aylanadi:



Uchlamchi amin xam shu tarzda olinadi:



Nixoyat, uchlamchi aminga galoidalkil ta'sir ettirilsa, turtlamchi ammoniy asosning to'zi xosil bo'ladi.

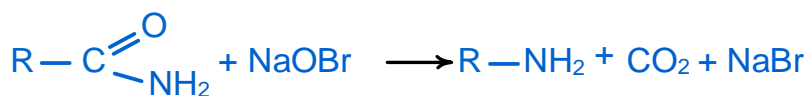


Turtlamchi ammoniy asosning to'ziga ishqor ta'sir ettirib sof turtlamchi asos olish mumkin:

Reaksiya natijasida xosil bo'lgan aralashmadagi aminlarning qaynash xaroratlari xar xil bo'lganligi sababli, ular bir-biridan bulaklab xaydash usuli bilan ajratiladi. Yuqoridagi reaksiyalarda galoidalkilga ammiak emas, balki anilin yoki uning xosilalari ta'sir ettirilsa, aromatik aminlarning aralashmasi xosil bo'ladi.

2. Karbon kislota amidlarini gipoxlorit va gipobromitlar bilan parchalab olish.

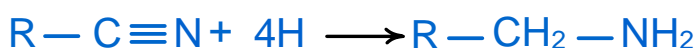
Karbon kislota amidlariga gipoxlorit yoki gipobromitlar ta'sir ettirilsa birlamchi aminlar xosil bo'ladi:



Bu reaksiya Gofman usuli buyicha parchalanish deb yuritiladi.

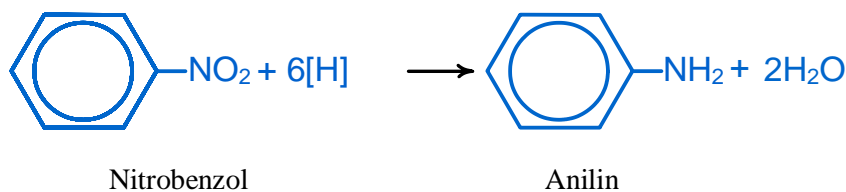
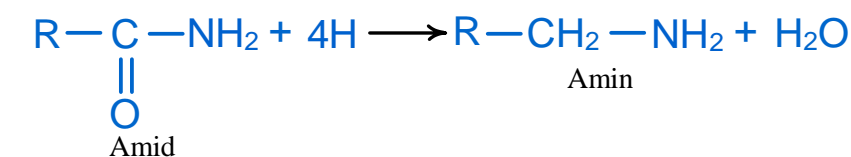
3. Tarkibida azot saqlovchi birikmalarni qaytarish bilan olish.

Nitrillar, amidlar, nitrozo- va nitrobirikmalar kabi azot saqlovchi birikmalar qaytarilganda xam aminlar xosil bo'ladi.



Nitril

Amin



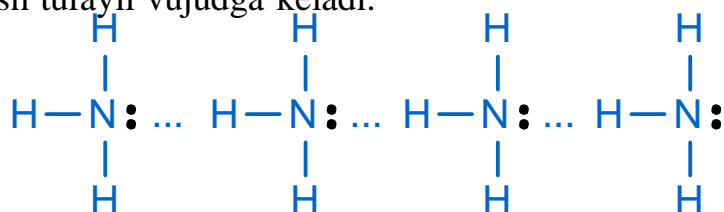
Oxirgi reaksiya organik kimyoda N. N. Zinin reaksiyasi deb yuritiladi. Tabiiy sharoitda aminlar azotli moddalarning, masalan α -aminokislotalarning dekarboksillanishi natijasida xosil bo'ladi.

10.21. Fizikaviy xossalari.

Ochiq zanjirli aminlarning dastlabki namoyandalari - metilamin, dimetilamin, trimetilamin odatdagi sharoitda ammiakka o'xshash utkir xidli, suvda yaxshi eriydigan gazlardir. Urta a'zolari suyuqlik, yuqori a'zolari esa xidsiz, suvda erimaydigan qattiq, moddalardir.

Aromatik aminlar moysimon suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, odatda qulansa xidli va za'arlidir. Aromatik aminlarning dastlabki namoyandalari suvda bir oz eriydi.

Ochiq zanjirli aminlar uchun -am, xuddi spirtlardagi kabi, molekularning assotsiatsiyalanishi xosdir. Amin molekularining assotsiatsiyalanishi vodorod boglanish tufayli vujudga keladi:



Uchlamchi ochiq zanjirli aminlarda vodorod boglanish bulmaganligi sababli ularning qaynash xaroratlari pastdir.

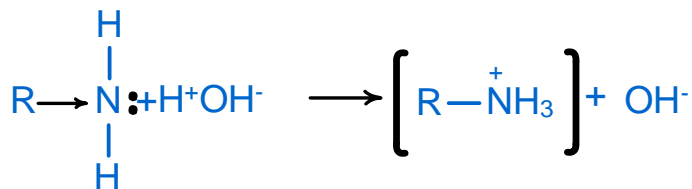
10.22. Kimyoviy xossalari.

10.22.1. Asos xossalari.

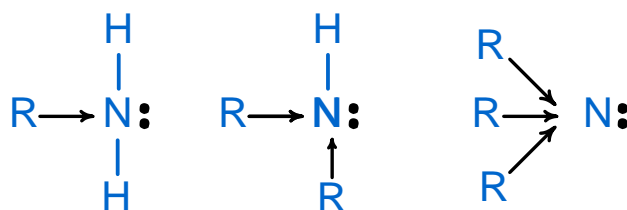
Ochiq zanjirli aminlar xam ammiak kabi asos xususiyatiga ega, ammo ularning asoslik xossalari ammiaknikidan birmuncha kuchli. Aminlar eritmalarining asosli reaksiyasi ular suvda eriganda gidroksil ionlarining katta qontsentratsiyasini xosil qilishi bilan izoxlanadi:



Aminlarning suv bilan reaksiyasi qaytar reaksiyadir. Yuqoridagi reaksiyada ochiq zanjirli elektronodonorlik xossasini namoyon qiladi, ya'ni:



Avval aytib utilganidek, ochiq zanjirli aminlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarga bo'linadi. Bularning qaysi biri eng kuchli asosli xossani namoyon qiladi? Bu savolga javob berish uchun alkillarning + I - effektga ega ekanligini xisobga olishimiz kerak.

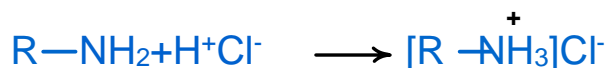


Demak, ochiq zanjirli uchlamchi aminlarning azot atomida elektron zichlik eng katta qiymatga ega bo'ladi, u vodorod protonini kuchliroq biriktiradi, eritmada gidroksil ionlarining qontsentratsiyasi ko'proq bo'ladi, ya'ni uchlamchi ochiq zanjirli aminlar eng kuchli asosli xossaga ega. Amaliyotda ko'pincha uchlamchi aminlarning asosliliği ikkilamchilarnikidan, ba'zan esa birlamchilarnikidan xam kam bo'lishi ko'zatiladi.

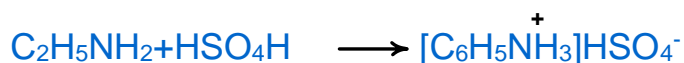
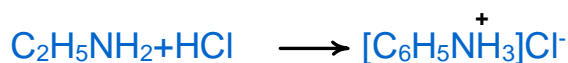
Aromatik aminlar ammiak va ochiq zanjirli aminlarga nisbatan kuchsiz asoslardir. Masalan, anilin eritmasi xatto qizil lakmusni kukartirmaydi. Bunga sabab shuki, aromatik aminlarda azotning umumlashmagan elektronlar jufti xalqaning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlanishi tufayli xalqa tomon siljiydi va azotda elektron zichligi kamayadi. Shuning natijasida uning asoslik xossalari kamayadi.

10.22.2. To'z xosil qilishi.

Aminlar kislotalar bilan reaksiyaga kirishib to'z xosil qiladi. Masalan, xlorid kislota bilan reaksiya quyidagicha boradi:



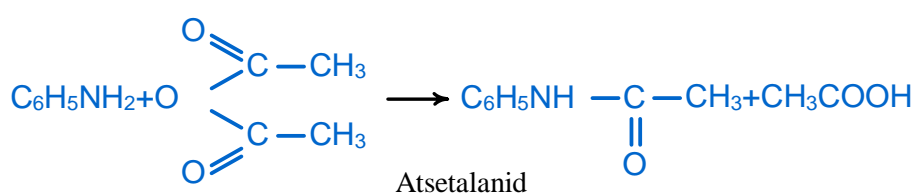
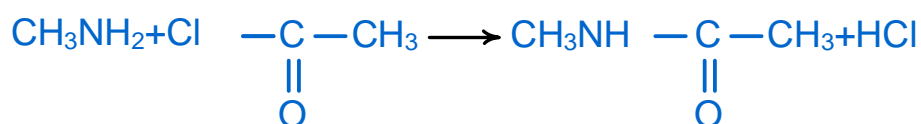
Aromatik aminlar juda kuchsiz asosli xossani namoyon qilsa xam kuchli mineral kislotalar bilan to'z xosil qilaoladi. Masalan, anilin xlorid kislota bilan suvda yaxshi eriydigan anilingidroxlorid to'zini, sulfat kislota bilan esa juda yomon eriydigan anilin gidrosulfat to'zini xosil qiladi:



Aminlarning alkilinishi. Aminlarning galoidalkillar bilan reaksiyaga kirishib, amino guruxdagi vodorodlarning radikallarga urin almashinishini Gofman reaksiyasida batafsil kurib utgan edik.

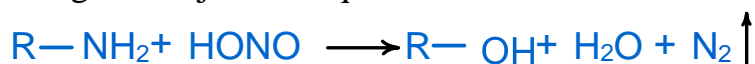
10.22.3. Aminlarning atsillanishi.

Birlamchi va ikkilamchi aminlarga kislota angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sir ettirilganda atsillanish sodir bo'lib amidlar xosil bo'ladi. Bu reaksiya azotdagi vodorod xisobiga boradi, shuning uchun uchlamchi aminlar atsillanmaydi.

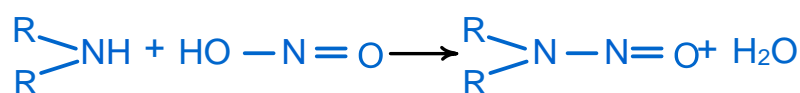


Atsetanilid isitmani tushiradigan dastlabki sintetik dorilardan biri bo'lib, tibbiyotda antifebrin (anti - qarshi va febris - isitma) nomi bilan ishlatilar edi. Keyinchalik antifebrin qizil qon tanachalarini eritib yuborish xossasiga ega ekanligi aniqlandi. Shuning uchun u hozirgi vaqtda, asosan, veterinariyada qullaniladi.

10.22.4. Aminlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi ochiq zanjirli aminlarni bir-biridan ajratish mumkin. Birlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib spirt xosil qiladi. Bunda gaz xolidagi azot ajralib chiqadi:

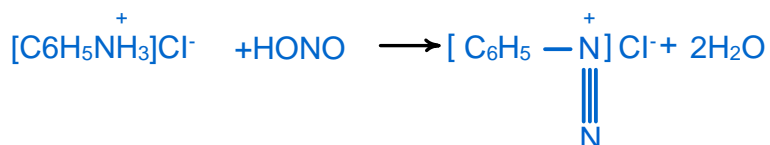


Ikkilamchi ochiq zanjirli aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda suv ajralib chiqadi va nitrozoamin xosil bo'ladi:



Uchlamchi ochiq zanjirli aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda ular o'zgarmaydi.

Birlamchi aromatik aminlar to'ziga nitrit kislota ta'sir ettirilganda diazoniyl to'zlari xosil bo'ladi:

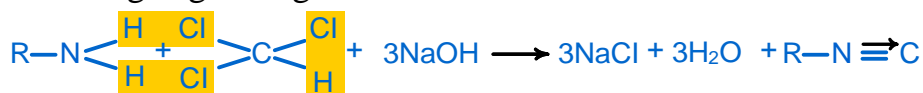


Diazoniyl to'zlari qator sintezlarda, jumladan azobuyoklar sintezida oraliq maxsulotlari sifatida muxim ahamiyatga ega.

Shu reaksiya yordamida birlamchi aromatik aminlarni birlamchi ochiq zanjirli aminlardan farq qilish mumkin. Ikkilamchi aromatik aminlar xam nitrit kislota bilan nitrozoaminlar xosil qiladi.

Uchlamchi sof aromatik aminlar, masalan trifenilamin, nitrit kislota bilan qontsentrlangan sulfat kislota ishtirokida reaksiyaga kirishib, ko'p rangdagi buyoq moddalarni xosil qiladi.

10.22.5. Izonitril xosil bulish reaksiyasi. Birlamchi ochiq zanjirli va aromatik aminlar xloroform bilan ishqorning spirtidagi eritmasida qizdirilsa, kuchli kungil aynatuvchi xidga ega bo'lgan modda - izonitril xosil bo'ladi:

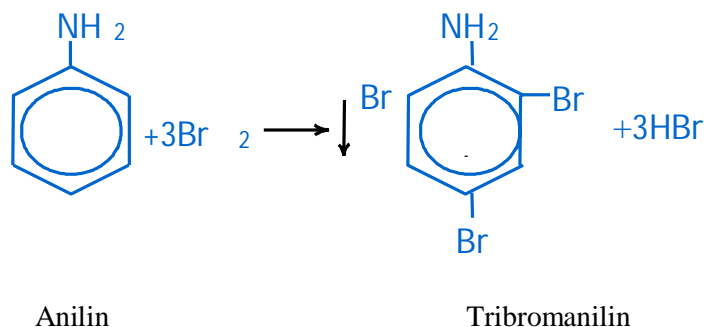


Izonitril xosil bulish reaksiyasi dorishunoslik amaliyotida muxim ahamiyatga ega. Birlamchi aminlar turkumiga kiruvchi ba'zi bir dorivor moddalar yoki ularning tarkibiy qismlarini aniqlashda provizorlar ushbu reaksiyadan keng foydalanadilar.

10.22.6. Benzol xalqasidagi vodorod atomlarining almashinish reaksiyalari.

Benzol xalqasida elektronodor aminogurux - NH₂ ning mavjudligi tufayli +M -

effekt vujudga keladi, xalqadagi elektron zichlik oshadi. Bu esa xalqadagi vodorod atomlarining, ayniqsa o-va n - xolatdagilarning faolligini oshiradi, shu tufayli birlamchi aromatik aminlardagi bu vodorod atomlari oson galogenlanadi, sulfolanadi, nitrolanadi xamda gidroksil gurux va boshqalarga osonlik bilan almashinadi. Masalan, aromatik aminlarga oddiy sharoitda bromli suv ta'sir ettirilganda benzol xalqasidagi uchta vodorod atomi galogenga almashinadi va suvda yomon eriydigan tribromanilin chukmaga tushadi:



Bu reaksiya miqdoran borishi sababli undan dorishunoslik taxlilida anilin xosilalari miqdorini aniqlashda foydalaniladi.

Tibbiy - biologik axamiyati va xalq xujaligida ishlatilishi.

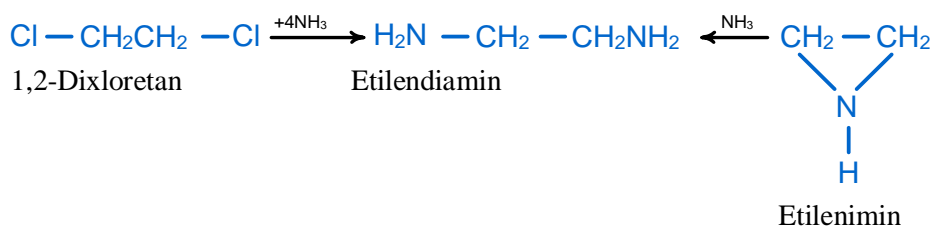
Aminlar organik asoslar sifatida qullaniladi.

Anilin va boshqa aromatik aminlar qon va asab za-aridir. Ular teri orqali oson singadi. Anilin anilin-buyoq sanoatining eng asosiy xom ashyosi bo'lishi bilan birga, bir qancha muxim dorivor moddalar (sulfanilamid moddalari), portlovchi birikmalar ishlab chiqarishda qullaniladi.

10.23.Poliaminlar

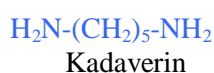
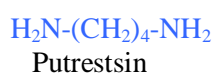
Molekulasida ikki va undan ortiq amino- NH_2 gurux saqlagan uglevodorod xosilalari poliaminlar deyiladi.

Poliaminlarning eng axamiyatligi diaminlar bo'lib, ularning eng oddiy namoyandasi etilendiamin yoki 1,2-diaminoetanidir. Etilendiamin 1,2-dixlorethan yoki etilenimini ammonolizlash bilan olinadi.



Etilenimin xalqasi katta ichki kuchlanishga ega bo'lgani uchun u kuchli reaksion qobiliyatga ega oson parchalanadi.

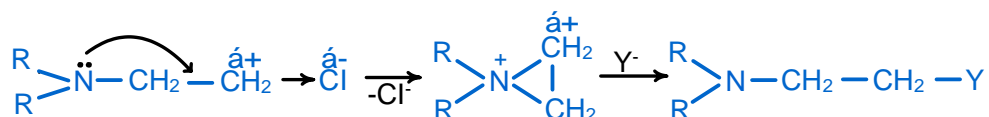
Tetrametilendiamin (putrestsin) va pentametilendiamin (kadaverin) ni chiriyotgan murdadan ajratib olingan.



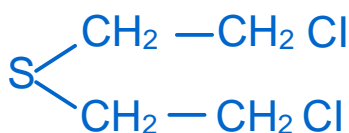
(1,4-diaminobutan)

(1,5-diaminopentan)

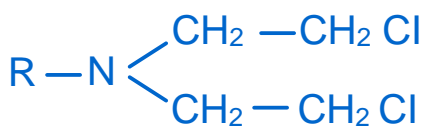
β -Chloretiltio - $\text{CChCH}_2\text{CH}_2 - \text{S} -$ va β -xloretilamin - $\text{SISN}_2\text{SN}_2 - \text{N} <$ gurux tutgan birikmalar o'ziga xos xossalarni namoyon qiladi. Nukleofil urin olish reaksiyalarida ular "ichki" nukleofil urin olishga kirishadi va uch a'zoli xalqalar xosil qiladi. Sungra bu xalqalar tashqi nukleofil (U^-) lar ta'sirida parchalanadi.



Uch a'zoli xalqalar oson o'zilishi sababli, bu birikmalar kuchli alkillovchi moddalar bo'ladi. Ular muxim biologik xossalarni namoyon qiladi. Masalan, iprit tipidagi birikmalar yuqori darajada zaxarli bo'lib, terida yiringli yaralar xosil qilish ta'siriga ega. Azotli ipritning kamroq zaxarli xosilalari usimtalarga qarshi vosita sifatida qullanadi.



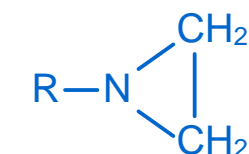
β, β' Dixelordietilsulfid
(Iprit)



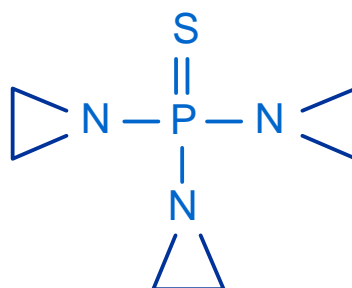
Azotli iprit xosilasi

Bu moddalar ta'siri asosida ularning DNK ni alkillab xujayra tarkibiy qismlarini tiqishi yotadi.

Etileniminning xosilalari xam kuchli alkillovchilar bo'lib, usimtalarga qarshi faollikni namoyon qiladi. Ular ichida eng muximi tiofosfamiddir:



Etilenimin
osilasi



Tiofosfamid

Chozirgi vaqtda radikal urniga usimtalarga qarshi vositalarning tanlab ta'sir qilishini kuchaytiradigan biogen molekulalar (aminokislotalar, nuklein asoslari va boshqalar) kiritilgan ko'p sonli etilenimin xosilalari sintez qilib olingan.

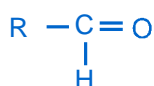
11 BOB KARBONIL BIRIKMALAR

Karbonil gurux tutgan organik birikmalarga aldegid va ketonlar, karbon kislotalar

·amda ularning funktsional xosilalari kiradi. Karbon kislotalarning eng muxim funktsional xosilalariga to'zlar, murakkab efirlar va tioefirlar, galogenangidridlar, anhidridlar, amidlar va gidrazidlar kiradi. Bu birikmalarning xammasi gidrolizga uchratilsa, yana dastlabki karbon kislotalar xosil bo'ladi. Shu jixatdan qaraganda nitrillar $R - C = N$ ni xam karbon kislotalarning funktsional xosilasi deb qarash mumkin.

ALDEGID VA KETONLAR.

Molekulasi tarkibida okso- yoki karbonil grupp ($>S=O$) bo'ladigan uglevodorod xosilalari oksobirikmalar deyiladi. Oksobirikmalar aldegid va ketonlarga bo'linadi. Molekuladagi karbonil guruxning bir bogi vodorod atomi bilan, ikkinchi bogi esa biror radikal bilan birikkan moddalar aldegidlar deyiladi (chumoli aldegidi bundam mustasno) va ular quyidagi formula bilan ifodalanadi:



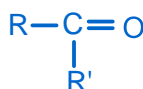
Bir valentli radikal

($R=H, Alk, Ar$).

aldegid gurux deyiladi.

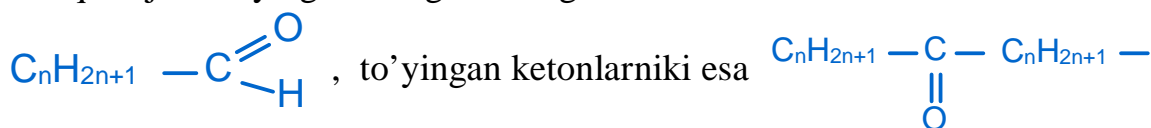
Ikkita uglevodorod radikali bilan boglangan karbonil gurux saqlovchi birikmalar ketonlar deyiladi va ular quyidagi formula bilan ifodalanadi:

($R, R' = Alk, Ar$).

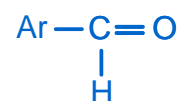


Uglevodorod radikallarining xarakteriga qarab oksobirikmalar to'yingan va to'yinmagan xamda ochiq zanjirli, alitsiklik, aromatik va getero xalqali aldegid va ketonlarga bo'linadi. Bundan tashqari, aldegid va ketonlar bitta karbonil gurux yoki ko'p karbonil gurux saqlagan bo'lishi mumkin.

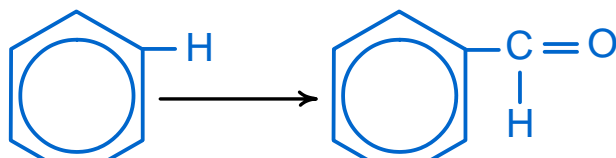
Ochiq zanjirli to'yingan aldegidlarning tarkibi



formula bilan ifodalanadi. Ular xam o'zaro bir yoki bir necha metilen gurux bilan farq qiladigan moddalarning gomologik qatorini xosil qiladi. Aromatik aldegidlarning umumiy formulasi



kabi ifodalanadi. Biz ularni aromatik uglevodorodlardagi vodorod atomini aldegid guruxga almashinishi xisobiga vujudga keladigan aromatik uglevodorod xosilalari deb qarashimiz mumkin. Masalan, benzol molekulasidagi vodorod atomini aldegid guruxga almashtirilsa benzoy aldegid xosil bo'ladi:

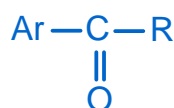


Aromatik ketonlar - ikkita radikal bilan boglangan karbonil gurux

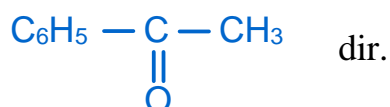
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ tutgan moddalar bo'lib, bu radikallardan biri yoki ikkalasi aromatik uglevodorod qoldigidan iborat bo'ladi.

Shunga ko'ra, aromatik ketonlarni ikki turga bulish mumkin:

1) aralash, yog - aromatik ketonlar



Ularda radikallardan biri aromatik uglevodorod qoldigidan iborat bo'ladi. Yog - aromatik ketonlarning eng oddiy namoyondasi metilfenilketon

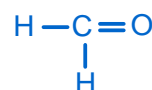


2) sof aromatik ketonlar $\text{Ar—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—Ar}$ Ularda

xar ikkala radikal aromatik uglevodorod qoldiqlaridan iborat. Sof aromatik ketonlarning eng oddiy namoyandasi difenilketon.

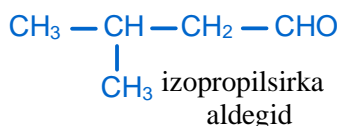
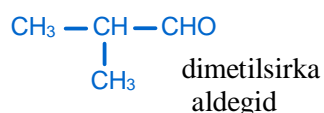
11.1. Nomlar majmui.

Ko'pincha aldegidlar tarixiy nomlar majmui buyicha ataladi. Bu nomlar majmuiga asosan aldegidlar ular oksidlanganda xosil bo'ladigan kislotalar nomi bilan ataladi. Masalan, ochiq zanjirli aldegidlarning birinchi vakili



chumoli aldegidi (yoki formaldegid) deb yuritiladi, - chunki u oksidlanganda chumoli kislotasiga aylanadi. Shunga o'xshash aromatik aldegidlarning nomi tegishli aromatik kislotalar nomidan olingan. Masalan, benzoyl aldegid $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$ nomi tegishli benzoyl kislotaga $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$ nomidan xosil qilingan.

Ratsional nomlar majmuiga ko'ra murakkabroq to'zilgan ochiq zanjirli aldegidlar sirka aldegidning metil guruxidagi vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashinishidan xosil bo'lgan birikmalar deb qaraladi. Masalan,

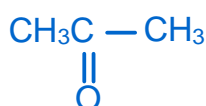


Chalqaro urinbosarli nomlar majmuiga ko'ra ochiq zanjirli aldegidlarning nomlari tegishli alkanlar nomiga - al qo'shimchasini qo'shish bilan xosil qilinadi. Masalan, chumoli aldegid metanal, sirka aldegid $\text{SN}_3\text{-SNO}$ esa etanal deb nomlanadi. Murakkab xollarda esa aldegid gurux tutgan o'zun zanjir topiladi va tartibli raqamlanadi. Sungra radikal tutgan uglerodning xolati raqam bilan kursatilib, radikal xamda o'zun zanjir nomlanadi. Shunga ko'ra

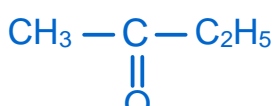
2-metilpropanal

3-metilbutanal

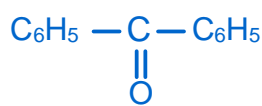
Ochiq zanjirli va aromatik ketonlar radikal - funksional nomlar majmuiga ko'ra nomlanadi. Bunda karbonil gurux bilan boglangan uglevodorod radikallari nomiga "keton" so'zi qo'shiladi. Masalan,



dimetilketon

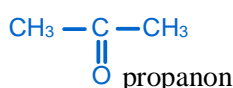


metiletiketone

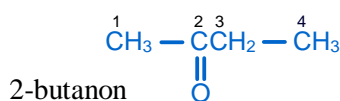


difenilketone

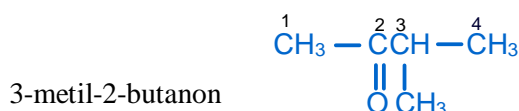
Chalqaro urinbosarli nomlar majmuiga ko'ra ochiq zanjirli ketonlar nomi tegishli uglevodorodlar nomiga -on qo'shimchasini qo'shish bilan xosil qilinadi va karbonil guruxning zanjirdagi xolati raqam bilan ko'rsatiladi. Uglerod zanjirini tartibli raqamlash karbonil guruxga yaqin tomondan boshlanadi. Masalan,



propanon



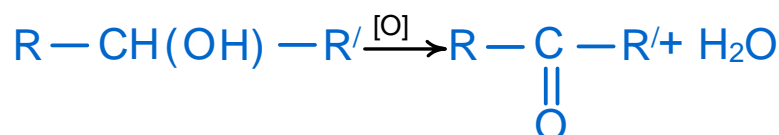
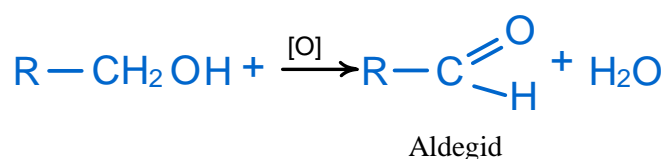
2-butanon



3-metil-2-butanon

11.12. Olinish usullari

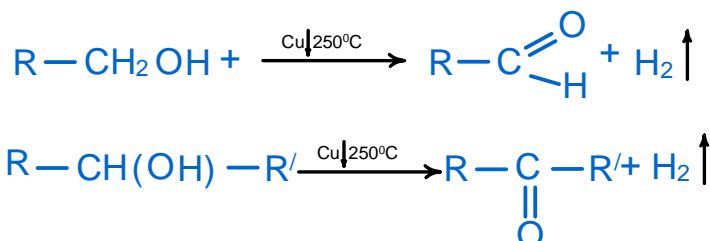
1. Spirtlardan olinishi. Aldegid va ketonlar spirtlarni oksidlash bilan olinadi. Birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda esa ketonlar xosil bo'ladi:



Keton

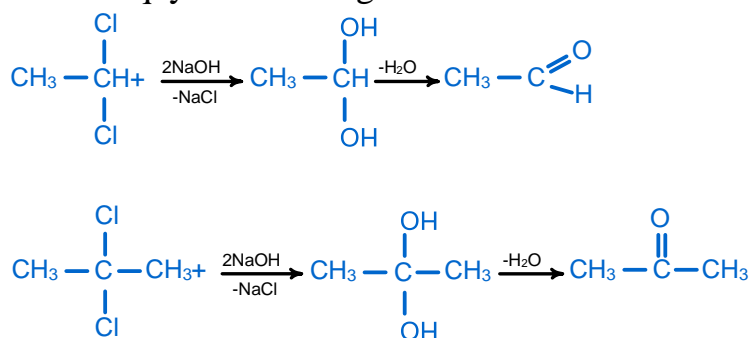
Bu erda R, R' = Alk yoki Ag

Spirtlarni katalitik degidrogenlash yuli bilan aldegid va ketonlar olish mumkin. Masalan, kislorodsiz sharoitda misning katalitik ta'siri va yuqori xaroratda birlamchi spirtlar aldegidlarga, ikkilamchi spirtlar ketonlarga aylanadi:



2. Aldegid va ketonlarni Kucherov reaksiyasi orqali olinadi.

3. Digalogenli xosilalardan olish. Agar uglevodorod digalogenli xosilalar ishqorning suvli eritmasi bilan qaynatilsa aldegid va ketonlar xosil bo'ladi:



Bu reaksiyalarda oraliq maxsuloti sifatida xar ikkala gidroksil xam bitta uglerod atomida joylashgan ikki atomli spirt xosil bo'ladi. Ma'lumki bunday birikmalar turgun emas, ular suv xamda aldegid yoki ketonga parchalanib ketadi.

4. Aromatik birikmalarni atsillash bilan olish (Fridel-Krafts buyicha). Bu usulda odatda sof aromatik yoki yog-aromatik ketonlar xosil bo'ladi.

11.3. Fizikaviy xossalari.

Alifatik ochiq zanjiri aldegidlarning eng oddiy namoyandasi formaldegid oddiy sharoitda utkir xidli gaz, suvda yaxshi eriydi, uning suvdagi 40 % li eritmasi formalin deb ataladi.

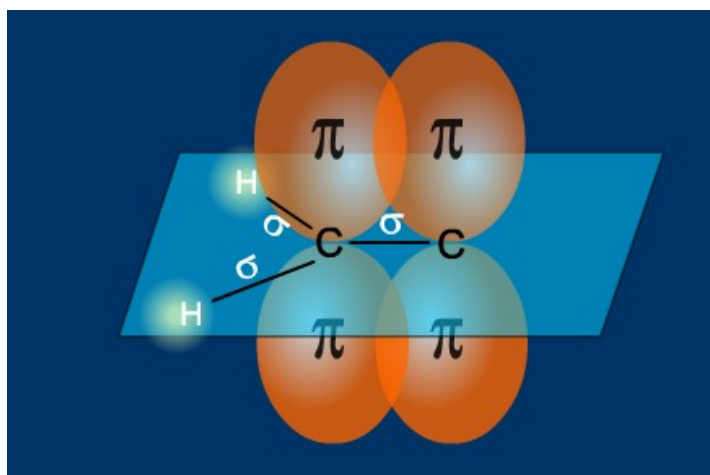
Ochiq zanjirli ketonlar qatorining birinchi namoyandasi atseton o'ziga xos xidli suyuqlik bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Aromatik aldegidlarning birinchi namoyandasi benzoy aldegid rangsiz suyuqlik, achchiq bodom xidiga ega. Ochiq zanjirli aldegid va ketonlarning urta gomologlari suyuqliklar, yuqori molekulari esa qattiq moddalardir.

11.4. Kimyoviy xossalari.

Aldegid va ketonlarning kimyoviy xossalari asosan ularning molekularidagi karbonil guruxning xususiyatlari bilan belgilanadi. Bu birikmalarning xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karbonil guruxning elektron tuzilishini kurib

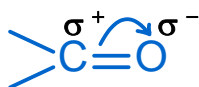
chiqamiz. Aldegid va ketonlarda karbonil guruhi uchta boshqa atom bilan σ -bog'lar orqali boglangan va bu uchta σ -bog'ni hosil qilish uchun uglerod atomi bitta σ -va ikkita π -elektron sarflagan. Kislorod, karbonil guruxning uglerodi va bu uglerod bilan bevosita boglangan ikkita atom, shuningdek ular ortasidagi σ -bog'lar bir yotiq tekislikda joylashgan. Uglerodning sarf bulmagan π -elektronining buluti kislorod atomining ikkita umumlashmagan elektronlaridan birining buluti bilan tekislikning ustiga va ostiga qarab perpendikulyar yunalgan xolda qoplanadi va π -bog' hosil bo'ladi.

Shunday qilib, karbonil guruxdagi qo'sh bog bitta σ -bog va bitta π -bogdan iborat bo'lib, π -bogning elektron buluti σ -bog elektron buluti tekisligiga perpendikulyar tekislikka joylashgan. Karbonil guruxdagi qo'sh bog alkenlardagi qo'sh bogdan tubdan farq qiladi.



Karbonil guruxning tuzilishi

Kislorod atomi elektromanfiy element bo'lgani uchun karbonildagi qo'sh bog kuchli qutblangan.

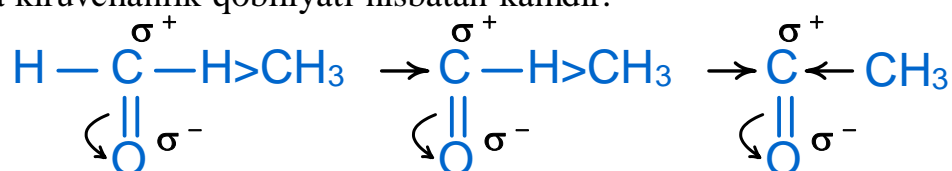


Aldegid va ketonlardagi karbonil guruxning qutblanganligi molekuladagi qo'shni uglerod-uglerod va uglerod-vodorod ketonlarda kuchli qutblangan qo'sh bogning mavjudligi reaksiya qobiliyatining yuqori bo'lishi ni belgilaydi.

Aldegid va ketonlardagi karbonil guruxning qutblanganligi molekuladagi qo'shni uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'lariga xam ta'sir qiladi. Elektron bulutning qo'shni uglerod atomlaridan karbonil guruxga siljishi natijasida S - N

bog'lar (ayniqsa α -olatdagi) zaiflashadi va α -xolatdagi vodorod atomlari ma'lum darajada qo'zgaluvchan bo'lib qoladi (SN-kislotalik).

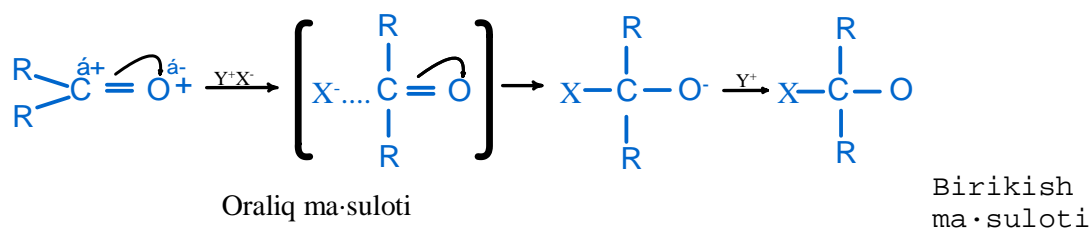
O'z navbatida radikallar xam bogning qutblanishiga ta'sir ko'rsatadi. Formaldegidda bogning qutblanganlik darajasi eng katta qiymatga ega bo'lib, ketonlarda esa bu bogning faolligi nisbatan kamdir. Karbonil gurux bilan boglangan radikallar musbat induksion effektga (+I) ega bo'lgani uchun ketonlar molekulasida karbonil uglerodining musbat zaryadi ikkita radikalning +I - effekti xisobiga qisman neytrallanadi, shuning uchun xam ketonlardagi karbonil guruxning qutblanish darajasi aldegidlardagi karbonil guruxning qutblanish darajasidan kichik, ya'ni reaksiyaga kiruvchanlik qobiliyati nisbatan kamdir.



Shunday qilib, qutblanish natijasida karbonil guruxning uglerod atomi elektrofil hossaga ega bo'lib, manfiy zaryadga yoki erkin elektronlar juftiga ega bo'lgan nukleofil reagentlar bilan birika oladigan bo'lib qoladi. Shu tufayli aldegid va ketonlar uchun nukleofil birikish reaksiyalari hos.

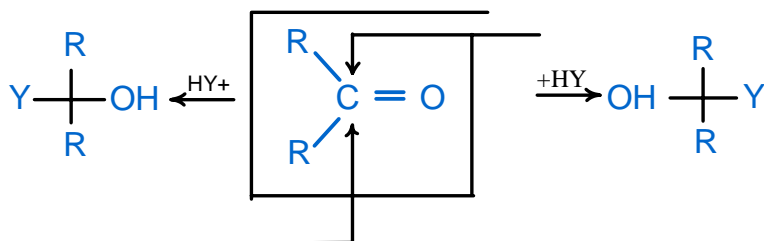
11.4.1. Nukleofil birikish reaksiyalari

Nukleofil birikish reaksiyasining birinchi bosqichida nukleofil zarracha (anion, qutblangan bogli yoki erkin elektronlar jufti saqlagan birikma) karbonil guru-uglerodiga hujum qilib unga birikadi va qo'sh bog o'ziladi. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida proton yoki hujum qilayotgan reagentning kationli qismi karbonil gurux kislorodidagi manfiy zaryadni neytrallaydi va reaksiyaning oxirgi maxsuloti xosil bo'ladi:



Karbonil gurux, uglerodi yassi qonfiguratsiyaga ega bo'lgani uchun nukleofil zarrachaning hujumi bu tekislikning xar ikki tomonidan birday bo'ladi. Masalan:

Y - ning yuqoridan xujumi

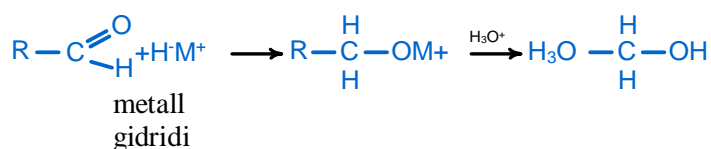


Y - ning pastdan xujumi

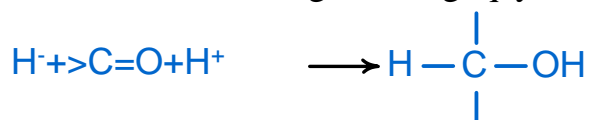
Nukleofil birikish natijasida uglerodning hiral atomi vujudga keladigan xollarda enantiomerlar teng miqdorda xosil bo'lib, natijada ratsemik aralashma olinadi. Demak, oddiy sharoitda va organizmdan tashqarida bu reaksiya stereoselektiv bulmagan tarzda kechar ekan.

Quyida yuqorida keltirilgan mehanizm buyicha kechadigan qator reaksiyalar bilan tanishamiz.

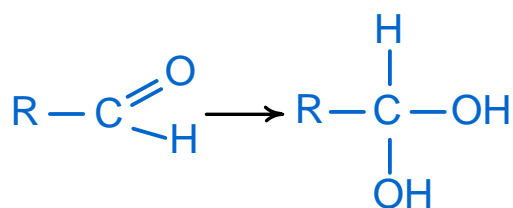
1. Metall gidridlarining birikishi. Aldegid va ketonlarni Li, AlH_4 , LiH, NaH, KVN_4 kabi metall gidridlari yoki kompleks gidridlari bilan qaytarish mumkin. Bunda gidrid-ionning nukleofil hujumi karbonil uglerodiga yunalib birikish ma-suloti xosil bo'ladi. Sungra bu maxsulot gidrolizlanib birlamchi yoki ikkilamchi spirtga aylanadi.



Organizmda karbonil guruxning qaytarilishi shunga uhshash kechadi:

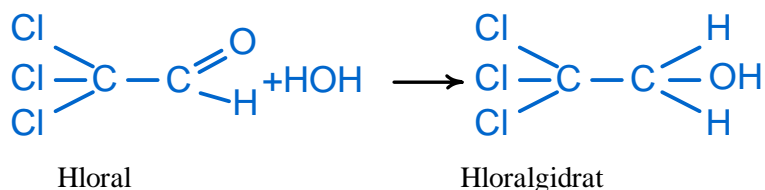


2. Suvning birikishi. Suvning birikishi aldegid gidratlari xosil bo'lishi ga olib keladi:

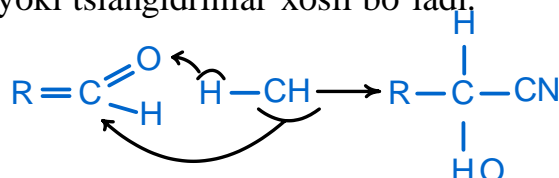


Suvli eritmada aldegid va ketonlarning gidratlanish darajasi ularning tuzilishiga bogliq. Masalan, suvli eritmalarda formaldegid 99,9% gidratlangan xolda bo'lsa, atsetaldegid - tahminan 50% atrofida gidratlangan bo'ladi. Ketonlar amaliyotda suvni biriktirib olmaydi. Ammo gidratlangan ma-sulotlarni odatda sof xolda ajratib bulmaydi, chunki ikkita gidroksil guruxi bitta uglerod atomida joylashgan birikmalar beqaror bo'lib, ular bir molekula suv ajratib yana aldegidlarga aylanadi. Aldegid gidratlarining mavjudligi fizikaviy usullar bilan isbot qilinadi. Bu qoidadan mustasno tarzida trihlorsirka aldegid gidratini, ya'ni hloralgidratni kursatish mumkin. Trihlorsirka aldegid gidrati turgun birikma.

Elektronoaktseptor trihlormetil guruxning mavjudligi oddiy sharoitda gidratlangan maxsulotning turgun bo'lishi ga olib keladi:

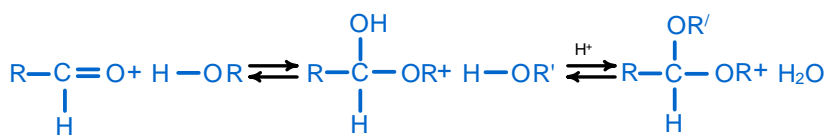


Tsianid kislotaning birikishi. Aldegid va ketonlarga tsianid kislotaning birikishidan α -gidroksinitrillar yoki tsiangidrinlar xosil bo'ladi.

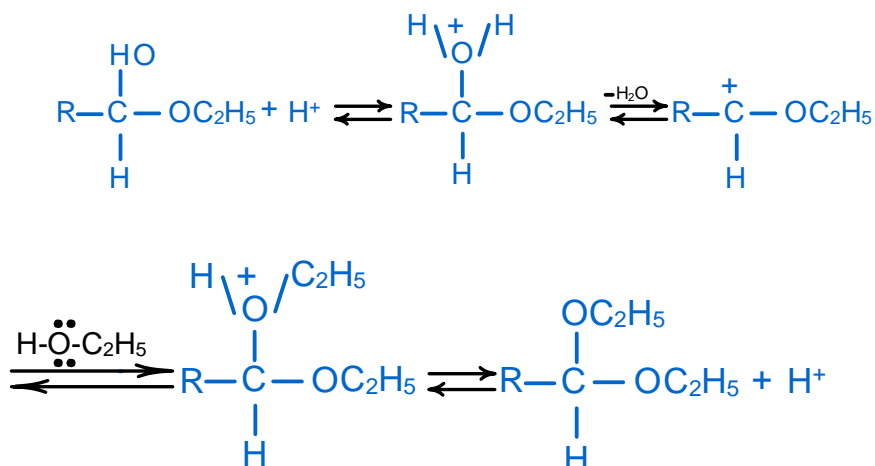


Bu reaksiya α -gidroksi-va α -aminokislotalar olishning mahsus usullari asosida yotadi.

4. Spirtlarning birikishi. Aldegidlarga spirtlarning birikishi natijasida yarimatsetallar xosil bo'ladi. Mineral kislotalar ishtirokida yarimatsetallar spirtlar bilan reaksiyaga kirishib atsetallarni xosil qiladi:

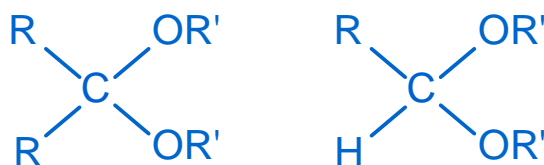


Brimatsetallarning atsetallarga utishida kislotali katalizning roli reaksiya mexanizmining quyida keltirilgan tasvirida yaqqol kurinadi. Bu tasvirda qo'shni kislorod atomining r-elektronlar jufti xisobiga barqarorlangan (OS_2N_5 gruppaning + M -effekti) karbokation (Ch)ning xosil bo'lishi markaziy urinni egallaydi:



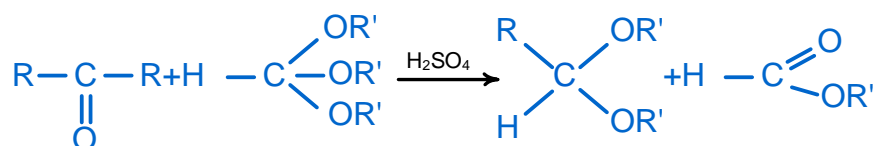
Bu reaksiyalar qaytar reaksiyalardir, shuning uchun xam atsetallar va yarimatsetallar kislotali muxitda suv bilan oson gidrolizlanadi, biroq ishqorlar bilan gidrolizlanmaydi.

Atsetallar suvda yomon eriydigan, xushbuy xidli suyuqliqlardir. Ketonlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati aldegidlarga nisbatan kuchsiz bo'lganligidan, ularga spirtlarning birikishi qiyin boradi. Hosil bo'lgan moddalar ketallar deb yuritiladi.



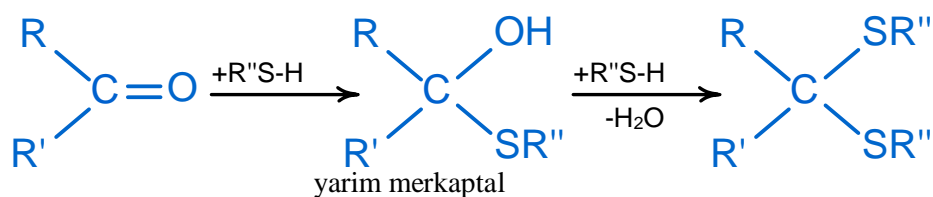
Ketallar, atsetallardan farqli ravishda, ketonlarga spirtlarni bevosita ta'sir ettirilganda xosil bulmaydi, balki ular bilvosita xosil qilinadi.

Ketallar ko'pincha ketonlarga chumoli kislotasining ortoefirini qontsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida ta'sir ettirish bilan olinadi:



Ketallar atsetallar singari ishkoriy va neytral mu'itlarda barqaror moddalardir, suyultirilgan mineral kislotalar ta'sirida esa oson gidrolizlanib dastlabki keton va spirtlarni xosil qiladi.

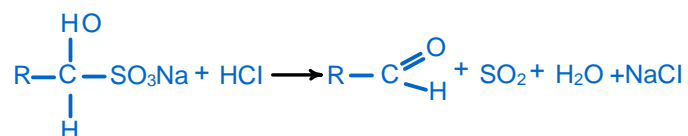
5. Tiollarning birikishi. Tiollarning karbonilli birikmalar bilan reaksiyalari spirtlarda nisbatan faolroq kechadi. Natijada yarimmerkaptallar va merkaptallar xosil bo'ladi:



Merkaptal

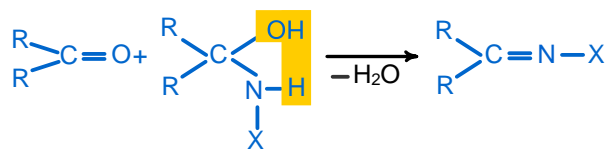
6. Natriy gidrosulfitning birikishi. Natriy gidrosulfitning aldegid va metilketonlarga birikishi natijasida kristall modda - bisulfitli birikma chukmaga tushadi.

Aldegid va ketonlarning gidrosulfitli birikmasi suyultirilgan kislotalar va ishqorlar ta'sirida oson parchalanadi, natijada dastlabki aldegid yoki keton sof xolda ajralib chiqadi:

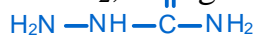


Bu reaksiya katta amaliy ahamiyatga ega, chunki u aldegid va ketonlarni ajratib olish va tozalash imqonini beradi.

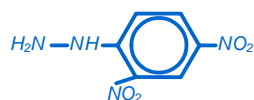
7. Aminlar va ular xosilalarining birikishi. Aminlar va boshqa H₂N- I tipidagi azotsaqlovchi birikmalar aldegid va ketonlar bilan ikki bosqichda reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyalarda dastlab karbonil guruxning nisbatan musbat zaryadlangan uglerod atomiga azot atomi o'zining umumlashmagan erkin elektronlar jufti bilan birikadi, sungra esa xosil bo'lgan birikish maxsulotidan suv ajralib chiqadi. Shuning uchun xam bu reaksiyalar birikish-ajralish reaksiyalari deb yuritiladi:



H₂N - I tipidagi azotsaqlovchi birikmalarga ammiak NN₃, gidroksilamin NH₂ - ON, gidrazin H₂N - NH₂, fenilgidrazin C₆H₅-NH-NH₂,



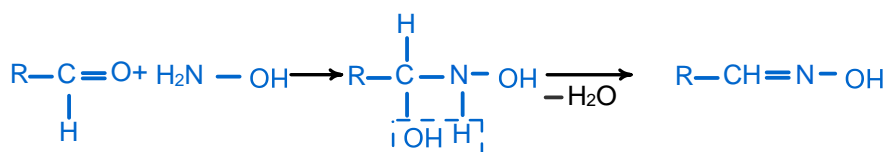
2,4- dinitrofenilgidrazin



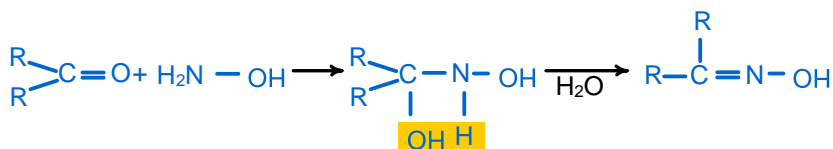
semikarbazid

lar kiradi.

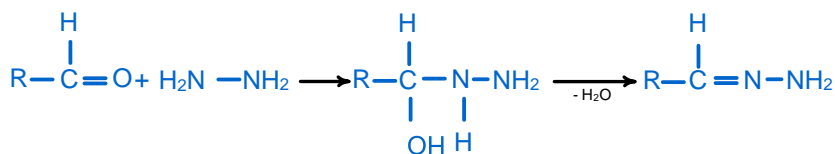
Birikish - ajralish reaksiyalariga misol tarzida aldegid va ketonlarning gidroksilamin va gidrazinlar bilan reaksiyasini keltiramiz:



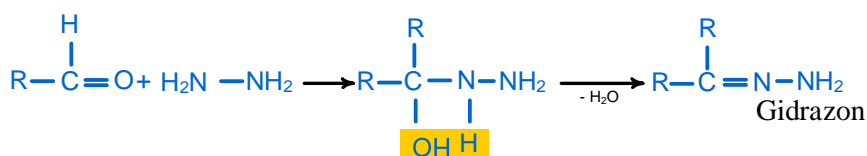
Aldoksim



Ketoksim



Gidrazon

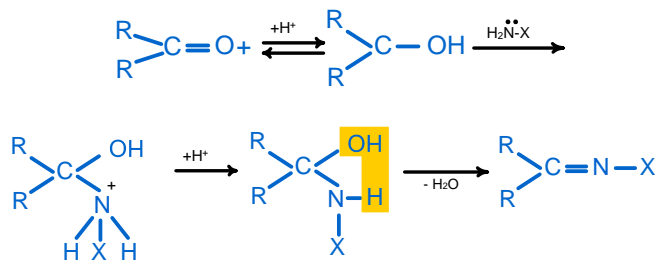


Gidrazon

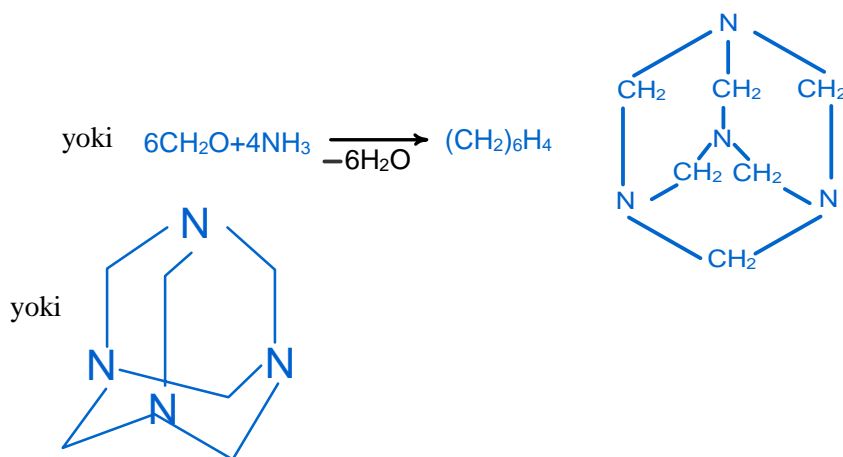
Shunga uhash aldegid va ketonlar fenilgidrazin bilan fenilgidrazon, semikarbazid bilan semikarbazon, 2,4-dinitrofenilgidrazin bilan 2,4-dinitrofenilgidrazonlar xosil qiladi.

Hosil bo'lgan oksimlar, gidrazonlar va boshqalar yahshi kristallanadigan moddalar bo'lgani uchun bu reaksiyalardan aldegid va ketonlarni aniqlash va sof xolda ajratib olishda foydalaniladi.

Ko'pchilik xollarda oksobirikmalarning azotsaqlovchi asoslar bilan reaksiyasi uchun kislotali kataliz zarurdir. Bu reaksiyalarda karbonil guruxning kislorodiga kislota protoni birikadi, natijada karbonil gurux uglerodidagi musbat zaryad kuchayadi va nukleofil reagentlar H₂N - X ning bu atomga birikishi osonlashadi:

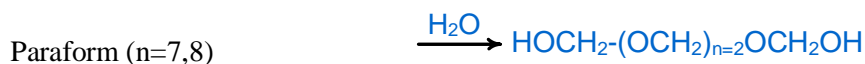
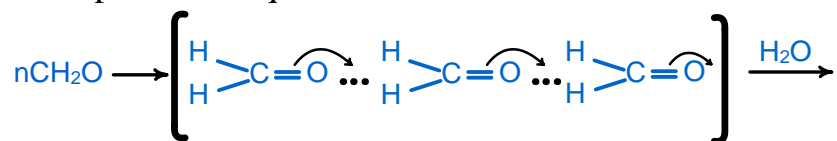


Ammiakning chumoli aldegidi bilan reaksiyasi boshqa aminlarning shunday reaksiyalaridan farq qilib, oxirgi maxsulot sifatida xalqali birikma - geksametilentetramin (urotropin) xosil bo'ladi. Urotropin birinchi marta A. M. Butlerov tomonidan sintezlangan:



Geksametilentetramin siydik yullari kasalliklarida dezinfektsiyalovchi vosita sifatida qullanadi. Bu ta'sir geksametilentetraminning kislotali muxitda qaytadan formaldegid va ammiakka gidrolizlanishiga va xosil bo'lgan formaldegidning ta'siriga asoslangan.

8. Polimerlanish reaksiyalari. Bu reaksiyalar asosan aldegidlar uchun xosdir. Polimerlarni bir molekula aldegid karbonili kislorodining ikkinchi molekula karbonili uglerodiga nukleofil xujumi natijasida xosil bo'lgan maxsulot deb qarash mumkin. Masalan, formaldegidning suvdagi 40% li eritmasi, ya'ni formalin turib qolganda uning polimeri - paraform oq chukma xolida xosil bo'ladi:



Atsetaldegidning polimerlanishini quyidagicha ifodalash mumkin:

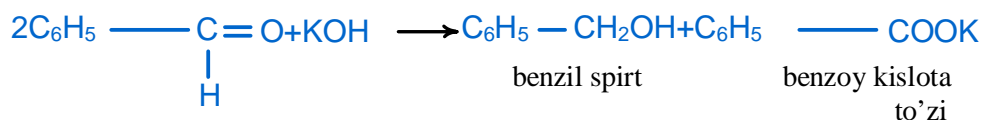


Polimerlanish reaksiyasi qaytar reaksiya xisoblanadi. Mineral kislotalar bilan qizdirilganda aldegidlarning polimerlari dastlabki maxsulotlarga parchalanadi.

9. Fuksinsulfit kislotaning aldegidlarga birikishi. Fuksinsulfit kislotani aldegid

eritmasiga qo'shilsa, aralashma qizil yoki qizgish-binafsha rangga buyaladi. Ketonlar fuksinsulfit kislotani biriktirib olmaydi.

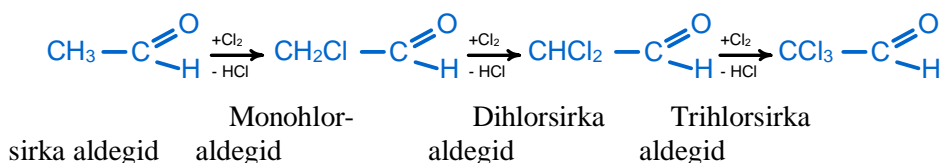
10. Kannitsaro-Tiüenko reaksiyasi. Agar benzal-degidga ishqorning qontsentralangan eritmasi (masalan, 60% li KOH eritmasi) ta'sir ettirilsa, xar ikki molekula benzaldegiddan biri benzil spirtgacha qaytarilib, ikkinchisi benzoy kislotasigacha oksidlanadi:



O'z-o'zidan tushunarliki muxit ishqoriy bo'lgani uchun benzoy kislotata to'z xolida bo'ladi. Bu reaksiya aromatik aldegidlar, masalan benzaldegid va uning xosilalari uchun hosdir. Chunki aromatik aldegidlarga aldegid guruxga nisbatan α -xolatdagi uglerod atomida vodorod atomi yuk. Ochiq zanjirli aldegidlardan Kannitsaro-Tiüenko reaksiyasiga formaldegid, shuningdek aldegid gurux uchlamchi uglerod bilan birikkan tipidagi aldegidlar kirishadi.

11.4.2. Oksobirikmalar radikalidagi α -vodorod atomlarining xarakatchanligiga asoslangan reaksiyalar

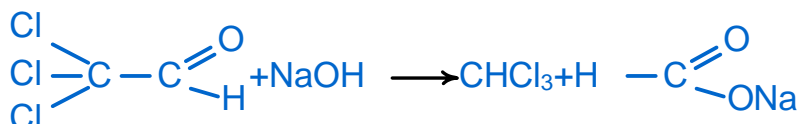
Aldegid va ketonlardagi karbonil guruxning tuzilishi bilan tanishganimizda shu guru.ga nisbatan α -xolatda joylashgan uglerodga boglangan vodorodlarning xarakatchanligini elektron nuqtai nazaridan kurib chiqqan edik. Bu xarakatchanlik radikalidagi vodorod atomlarining galogenlar bilan oson almashinishida, oksoguruxning enol shakl xosil qilishida xamda qondensatlanish reaksiyalariga kirishishida namoyon bo'ladi. Masalan, sirka aldegid yoki atsetonga galogen ta'sir ettirilsa metil radikalidagi vodorod atomlari birin-ketin galogenga almashinadi:



Reaksiya ishqoriy eritmada olib borilganda, u monogalogenli xosila vujudga kelishi bosqichida tugamaydi, balki yuqorida kursatilganidek davom etadi.

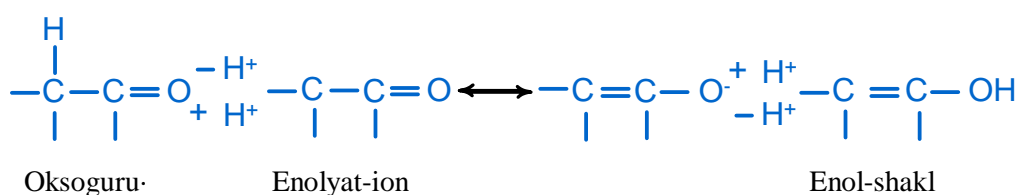
tipidagi moddalar galogenlanganda $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$

xosil bo'ladigan trigalogenkarbonil birikmalar ishqor ta'sirida galoformgacha, masalan hloroform SNCl_3 , bromoform SNBr_3 yoki yodoform SHI_3 gacha parchalanadi, ya'ni galoform reaksiyasi sodir bo'ladi. Masalan:



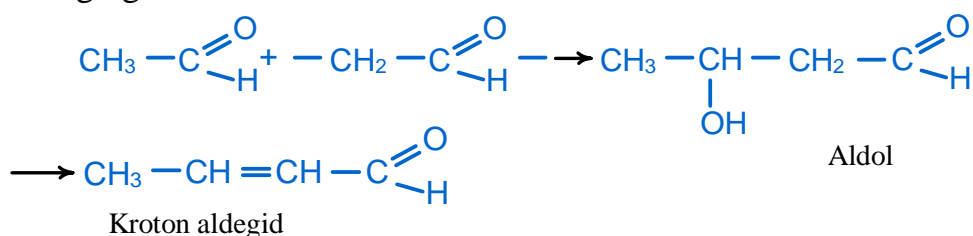
Bu misoldan kurinib turibdiki, galoform reaksiyasi guru·ga nisbatan α - xolatda SN - kislotalikning ortishi oqibatida sodir bo'ladi.

Yuqorida aytib utilganidek, α - xolatdagi vodorodlarning SN - kislotaligi yana enol shaklning xosil bo'lishi da va qondensatlanish reaksiyasida namoyon bo'ladi. Enol shakl xosil bo'lishi da α -uglerod atomidagi xarakatchan vodorod proton xolida ajralib, mezomer enolyat-ion xosil bo'ladi. Enolyat-iondagi manfiy zaryad uglerod va kislorod atomlari orasida quchib turadi. Enolyat-ionga proton biriksa, enolyat-ionning qaysi to'zilikda ekanligiga bogliq xolda yo dastlabki oksobirikma, yoki enol shakl xosil bo'ladi



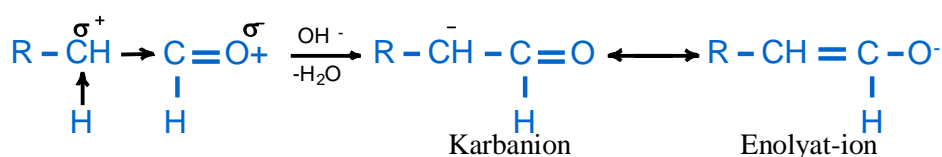
Bitta karbonil gurux saqlagan oksobirikmalarda odatda muvozanat keton shakl tomonga siljigan bo'lib, enol shakl juda kam miqdorda bo'ladi.

SN - kislotalik tufayli oksobirikmalar aldol va krotan qondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar kislotaga va ishqorlarning katalitik ta'sirida boradi. Masalan, sirka aldegid sovuqda suyultirilgan ishqor eritmasi ta'sirida aldolga aylanadi. Agar reaksiya qattiqroq sharoitda olib borilsa, aldol degidratlanib krotan aldegidga utadi:

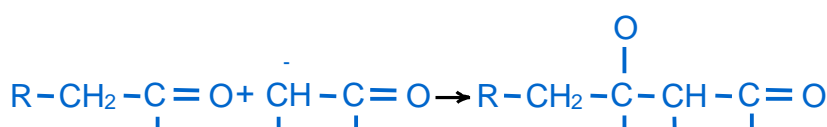


Shunday qilib, bu reaksiyaning birinchi bosqichida molekulasida xam spirt, xam aldegid guruxlari bor birikma xosil bo'ladi. Bu tipdagi qondensatlanish aldol qondensatlanish deyiladi. Oraliq maxsulot bo'lgan aldol orqali to'yingan aldegidan to'yinmagan aldegidga utish krotan qondensatlanish deyiladi.

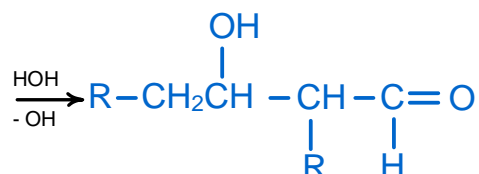
Quyida ishqoriy muxitda boradigan aldol qondensatlanishning mehanizmi bilan tanishib chikamiz. Reaksiyaning birinchi bosqichida ishqorning gidroksid -ioni α - xolatdagi xarakatchan vodorodni proton xolida tortib oladi, bunda mezomer anion (karbanion va enolyat-ion) xosil bo'ladi:



Keyingi bosqichda karbanion oksobirikma boshqa molekulasining karbonil

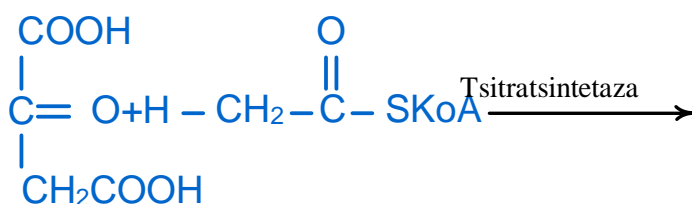


guruxiga nukleofil birikib aldol anioni (alkoksid - ion)ni xosil qiladi:

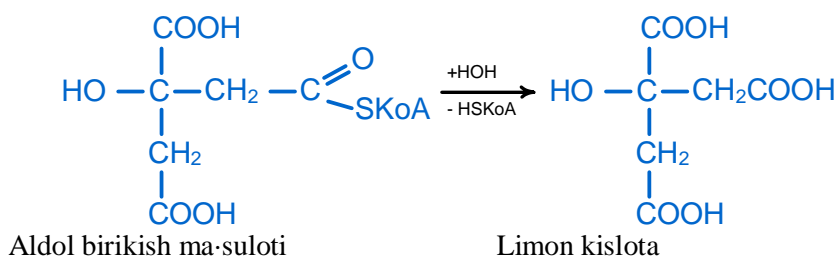


Alkoksid-ion gidroksid-ionga nisbatan kuchlirok asos bo'lgani uchun suv molekulasidan protonni tortib oladi va aldolga aylanadi.

Aldol qondensatlanish tipidagi reaksiyalar katta biologik ahamiyatga ega. Bu reaksiyalar organizmga karbon kislota tioefirlari - koferment A xosilalari ishtirokida boradi. Masalan, limon kislotaning biosintezi aldol qondensatlanish tipidagi reaksiya buyicha borib, bunda limon kislota oksalatsirka kislota va atsetilkoferment A dan xosil bo'ladi:



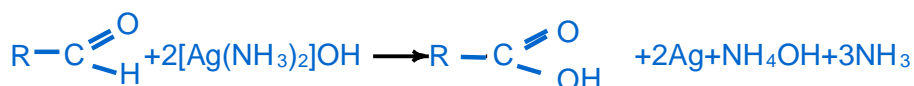
Oksalatsirka kislota Atsetilkoferment A



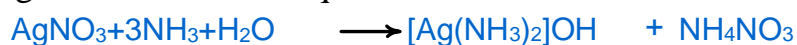
11.4.3. Oksidlanish reaksiyalari

Aldegid guruxning vodorod atomi karbonil gurux bilan bevosita qo'shni turadi va juda oson oksidlanadi. Hatto kuchsiz oksidlovchilar xisoblangan ba'zi bir og'ir metall oksidlari va gidroksidlari xam aldegidlarni oson oksidlaydi. Natijada erkin xoldagi metallar yoki ularning eng kichik valentli oksidi ajralib chiqadi.

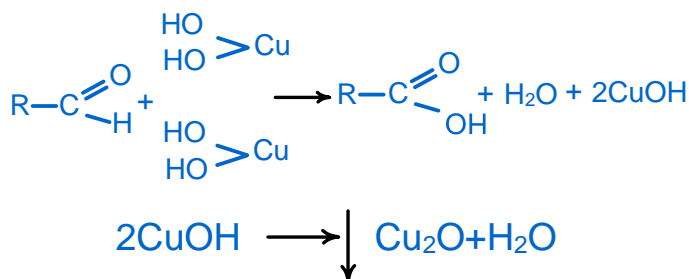
1. Kumush oksid bilan oksidlash ("kumush ko'zgu" reaksiyasi). Kumush oksidning ammiakdagi eritmasiga aldegid qo'shib kizdirilganda kumush kaytarilib, reaksiya olib borilgan probirka devorlariga utiradi va ko'zgu xosil qiladi. Probirka devorlari etarli darajada toza bulmagan xolda esa kumush metali och kulrang chukma xolida ajraladi. Bunda aldegid kislotagacha oksidlanadi:



Kumush oksidning ammiakdagi eritmasini xosil qilish uchun kumush nitrat eritmasiga novshadil spirtidan dastlab xosil bo'ladigan kumush oksid chukmasi erib ketguncha tomchilatib qo'shiladi:



2. Mis gidroksid bilan oksidlash. Reaksiyani utkazish uchun oldin mis sulfat eritmasiga uyuvchi natriy eritmasini qo'shish bilan mis (II) - gidroksid xosil kilinadi. Aralashmaga aldegid eritmasi qo'shib kizdirilganda aldegid karbon kislotagacha oksidlanadi, mis (II) - gidroksid esa mis (I)-gidroksidgacha qaytariladi. Aralashma qizdirilganda sariq rangli mis (I)-gidroksid kizil rangli mis (I)-oksidga aylanadi:

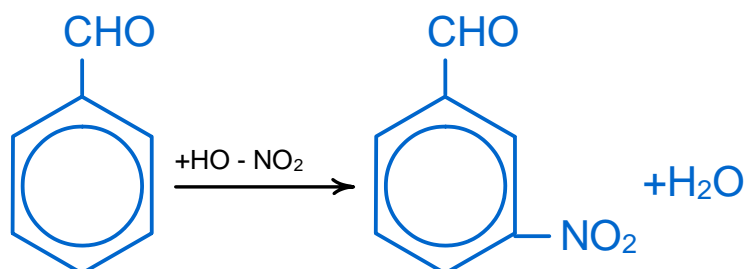


Yuqoridagi oksidlanish reaksiyalaori aldegidlarga hos bo'lgan sifat reaksiyalaridir.

Ketonlar "kumush ko'zgu" reaksiyasini bermaydi, mis (II) - gidroksid bilan oksidlanmaydi. Ular faqat kaliy permanganat va hromli aralashma kabi kuchli oksidlovchilar bilan oksidlanishi mumkin.

11.4.4. Aromatik aldegidlardagi elektrofil urin olish reaksiyalari

Aromatik aldegidlarda aromatik xalqaning mavjudligi tufayli, ular elektrofil urin olish reaksiyalariga xam kirishadi. Ammo bu reaksiyalar qiyinchilik bilan boradi. Buning sababi shuki, aldegid gurux elektronoaktseptor urinbosar bo'lgani uchun benzol xalqasidagi elektron bulutlarini o'ziga tortadi, natijada benzol xalqasidagi elektron bulutining zichligi kamayadi. Halqadagi elektron buluti zichligining kamayishi xamma xolatlarda bir hil bulmay, balki orto- va para-xolatlarda elektron bulutining zichligi eng kam bo'lib, meta- holatda nisbatan ko'proq bo'lib qoladi. Shuning uchun xam elektrofil urin olish reaksiyalarida aldegid guru- kirib kelayotgan urinbosarni, asosan, meta- xolatga yunaltiradi. Masalan, benzol aldegid nitrolanganda, asosan, meta- nitrobenzaldegid osil bo'ladi:



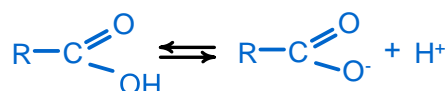
Tibbiy - biologik ahamiyati va halq hujaligida ishlatilishi. Aldehid guruhi birikmalarining ogriq qoldiruvchi ta'sirini va dezinfektsiyalovchi hossasini belgilaydi.

Ujumoli aldehidi oqsillarni ivitish hossasiga ega. Uning suvdagi 40% li eritmasi formalin deb ataladi. Formalin tibbiyotda dezinfektsiyalovchi vosita xamda anatomik preparatlar uchun qonservant sifatida keng ishlatiladi. Formalin bilan dezinfektsiya qilinuvchi honalar buglanadi, formaldegid eritmasi bilan jarroxlari quli, jarroxlik asboblari yuqumsizlan-tiriladi va xokazo. Atseton ketonlarning eng oddiy namoyandasi bo'lib, o'ziga xos xidli rangsiz suyuqlik. Atseton ko'pgina dorivor moddalarni, masalan yodoforni olishda dastlabki maxsulot bo'lib xizmat qiladi. Atseton, shuningdek, lak-buyoq sanoatida, atsetat ipagi, kinoplenkalar, tutunsiz poroh, sintetik tolalar ishlab chiqarishda erituvchi sifatida keng ishlatiladi. Atsetonning monogalogenli xosilalari - bromatseton SN_3SOSN_2Vg va hloratseton SN_3SOSN_2Sl ko'zdan yosh ogizuvchi zaxarli moddalardir.

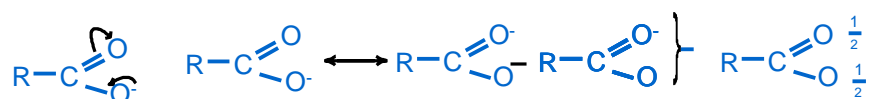
Butirofenon $C_6H_5-SO-CH_2CH_2CH_2NR_2$ osilalari tinchlantiruvchi ta'sirga ega bo'lgan moddalardir (neyroleptiklar).

11.5. BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR.

Karbon kislotalar nisbatan yuqori kislotalilikni namoyon qiladi. Karbonil guruhi - M - effekti tufayli gidroksil gurux vodorodining xarakatchanligi oshadi. Karbon kislotalardan proton ajralishi natijasida yuqori turgunlikka ega bo'lgan karboksilat - ion xosil bo'ladi:



Hozirgi zamon tushunchalariga binoan kislotaning dissotsialanishi natijasida xosil bo'lgan karboksilat-ionning manfiy zaryadi π , p- ta'sirlanish xisobiga xar ikkala kislorod orasida barobar taqsimlanib, xar ikkala uglerod-kislorod bog'lari bir hil o'zunlikka ega bo'lib qoladi. Quyida karboksilat-ionda elektron zichlikning taqsimlanishini tasvirlashning turli usullari keltirilgan:

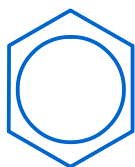


Karbon kislotalarning yuqorida ifodalangan tuzilishi ularning fizikaviy xossalari va rentgen spektrlarini urganish bilan aniqlangan.

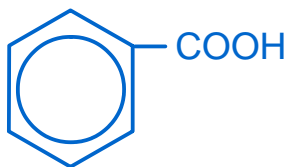
Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining karboksil gurux - SOON larga almashinishi natijasida xosil bo'ladigan birikmalar karbon kislotalar deyiladi. Qaysi uglevodorodning vodorod atomlari karboksil guruxga almashinganiga qarab karbon kislotalar ochiq zanjirli; alitsiklik, geteroxalqali va aromatik kislotalarga tafovut qilinadi. Karbon kislotalar karboksil guruxlarning soniga ko'ra

bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli bo'ladi. Masalan, sirka SN_3SOON va benzoy $\text{S}_6\text{H}_5\text{SOON}$ kislotalar bir asosli, malon $\text{NOOS-SN}_2\text{-SOON}$ va tereftal $\text{NOOS - S}_6\text{H}_4\text{-SOON}$ kislotalar ikki asosli kislotalardir.

Aromatik uglevodorodlarning benzol xalqasidagi vodorod atomining bitta karboksil guruxga almashinishi natijasida xosil bo'ladigan birikmalar aromatik kislotalar deyiladi. Masalan:



Benzol

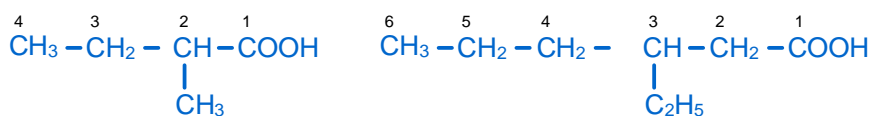


Benzoy kislota

11.6. Nomlar majmui.

To'yingan bir asosli karbon kislotalarni nomlashda, ko'pincha, ularning trivial nomlaridan foydalaniladi. Masalan, ularning birinchi vakili NSOON dastlab chumolilardan ajratib olinganligi uchun chumoli kislotasi, keyingisi $\text{SN}_3\text{-SOON}$ esa sirkadan ajratib olingani uchun sirka kislota deb yuritiladi va xokazo. To'yingan bir asosli karbon kislotalarni ratsional nomlar majmuiga ko'ra atashda karboksil guru bilan birikkan radikalga mos keladigan uglevodorod nomiga "karbon kislota" so'zi qo'shiladi. Masalan, sirka kislota SN_3SOON metan karbon kislota, propion kislota $\text{SNzSN}_2\text{SOON}$ etan karbon kislota, moy kislota $\text{SNzSN}_2\text{SN}_2\text{SOON}$ propan karbon kislota deb ataladi va xokazo.

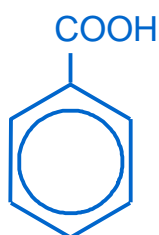
Halqaro urinbosarli nomlar majmuiga muvofiq kislotalar nomi, tarkibidagi uglerod atomlarining soni kislotaldagi umumiy uglerod atomlari soniga teng bo'lgan uglevodorod nomidan olinadi. Masalan, chumoli kislota N-SOON metan kislota, sirka kislota $\text{SN}_3\text{-SOON}$ etan kislota, propion kislota $\text{SN}_3\text{-SN}_2\text{-SOON}$ esa propan kislota deyiladi va xokazo. Kislota izomerlarini ifodalash uchun uglerod atomlarining tarmoqlangan zanjiri nuqtai nazar buyicha tartibli raqamlanadi. Masalan:



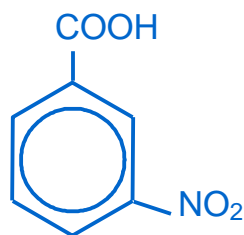
2- Metilbutan kislota

3-Etilgeksan kislota

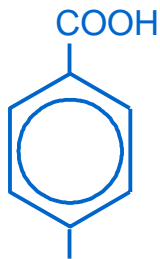
Aromatik kislotalarning nomi ularning birinchi vakili benzoy kislota nomidan xosil qilinadi. Bunga avval almashingan guruxning xolati va nomi atalib, sungra "benzoy kislota" so'zi qo'shib uqiladi. Masalan:



Benzoy kislota



n- nitrobenzoy kislota



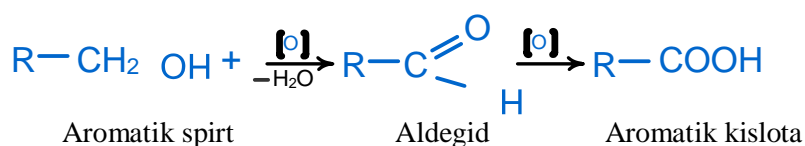
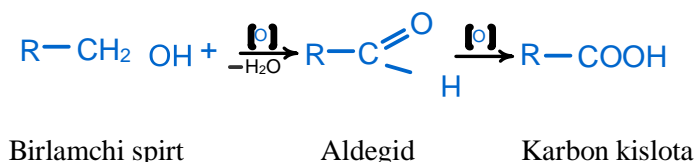
m- nitrobenzoy kislota

Halqaro urinbosarli nomlar majmui buyicha atashda xalqadagi uglerod atomlari karboksil tutgan ugleroddan boshlab tartibli raqamlanadi va o'rinbosarlarning xolati va nomi ko'rsatiladi.

11.7. Olinish usullari.

Ochiq zanjirli va aromatik bir asosli kislotalar tabiatda erkin xolda kamroq usimliklar organizmida murakkab efir xolida keng tarqalgan. Masalan, benzoy kislota S_6N_5SOON dastlab o'simlik smolarini xaydash usuli bilan olingan. Bir asosli kislotalar asosan sun'iy usullar bilan olinadi. Quyida shu usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. **Birlamchi spirtlarni oksidlash bilan olish.** Birlamchi spirtlar oksidlanganda avval aldegidlar, sungra esa kislotalar xosil bo'ladi:



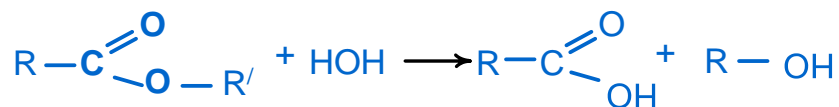
Aromatik kislotalarni shuningdek benzol gomologlarini oksidlab olish mumkin.

2. **Uglevodorodlarning monogalogenli xosilalaridan olish.** Monogalogenli xosilaga kaliy yoki natriy tsianid ta'sir ettirilganda xosil bo'ladigan nitrilni gidrolizlab olish mumkin.



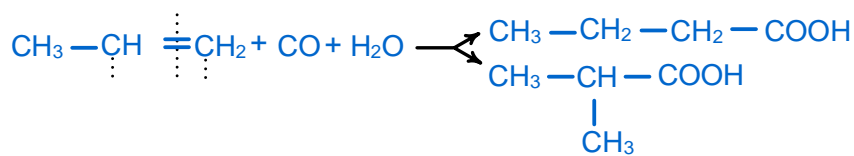
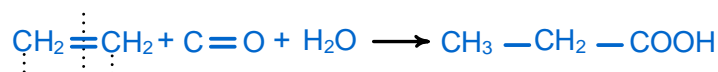
Aromatik kislotalarni xam huddi shu reaksiya buyicha olish mumkin.

3. **Murakkab efirlarni gidrolizlash usuli bilan karbon kislotalar olish.**



Bu usul amalda yuqori molekulyar yog' kislotalarni yoglar va moylardan olishda qullaniladi.

4. **Oksosintez orqali olish.** Alkenlarga suv bugi va katalizator ishtirokida (nikel tetrakarbonili, N_3RO_4 va xokazo) 300 - 400⁰S va 200 - 500 atm bosimda to'gridan-to'gri uglerod (II) - oksid ta'sir ettiriladi:

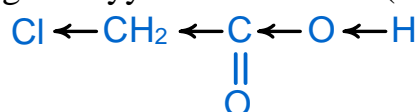


Radikallardan elektron bulutining karbonil uglerodiga qarab ushbu tasvir buyicha siljishi elektrolitik dissotsialanishni kamaytiradi.

Aksincha, kislotalar kuchi karboksil guruxga barikkan radikalidagi α -uglerodning vodorod atomlari galogen atomlariga almashinganda ortadi.

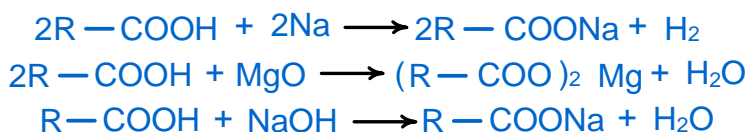


Bu hlorning manfyy induktiv ta'siri (-I) bilan tushuntiriladi:



Elektron bulutining shu tasvir buyicha kuchishi xisobiga elektrolitik dissotsialanish ko'payadi, ya'ni kislotalarning kuchi ortadi.

To'zlarining xosil bo'lishi . Kislotalarning karboksil guruxidagi vodorod atomi metallar, metall oksidlari va ishqorlar bilan reaksiyaga kirishganda to'zlar xosil bo'ladi:



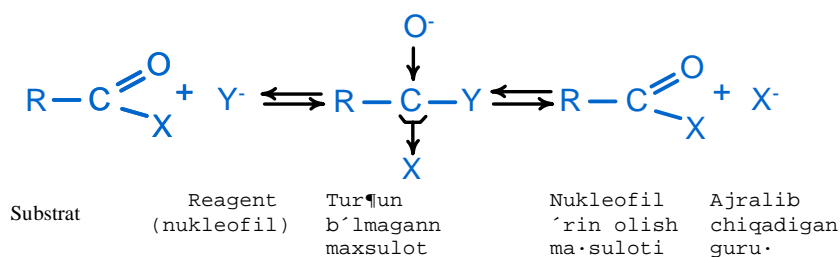
Bu to'zlar suvli eritmalarda anchagina darajada gidrolizlangan bo'lgani uchun eritmalar ishqoriy muxitga ega bo'ladi:



Ma'lumki, kislotalardagi karbonil guruxning uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega va shuning uchun nukleofil reagentlarning xujumi uchun qulaydir. Shu sababli karbon kislotalar va ularning funktsional xosilalari uchun nukleofil urin olish reaksiyalari xosdir.

11.9.2. Nukleofil urin olish reaksiyalari

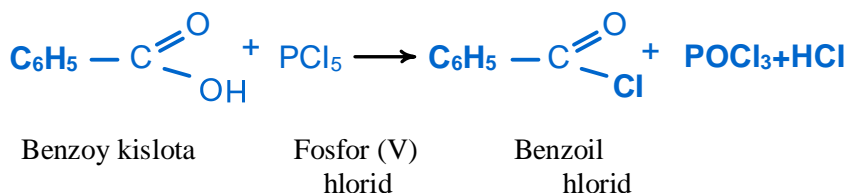
Nukleofil urin olish reaksiyalari karbon kislotalar va ularning funktsional xosilalari uchun hosdir. Bu R-SO-X tipidagi birikmalarda o'rinbosarlarning I - anioni yoki NH xolida oson ajralib chiqishga moyilligi bilan tushuntiriladi. Nukleofil urin olish reaksiyalari natijasida I boshqa nukleofil gurux U ga almashinadi. Bunday reaksiyalar mehanizmining umumiy kurinishida nukleofilning karbonil guruh uglerod atomiga birikishidan xosil bo'lgan turgun bulmagan maxsulot xam ko'rsatiladi:



Bu reaksiyalar etarli darajada kuchli nukleofil γ - va oson ajralib chiqadigan I mavjudligida yoki kislotali kataliz sharoitida boradi. Bunday reaksiyalarning ko'pchiligida kislotali kataliz zarur bo'lib qoladi, chunki urinbosar I ning +M - ta'siri oqibatida karbonil uglerod atomining qisman musbat zaryadi kamayadi va bu zaryad miqdori unga nukleofil reagentning xujumi uchun etarli bulmay qoladi. Bunday xollarda karbonil guruh kislorodining protonlanishi uglerod atomida tuliq musbat zaryadning paydo bo'lishi ga olib keladi, bu esa o'z navbatida nukleofil hujumini osonlashtiradi:

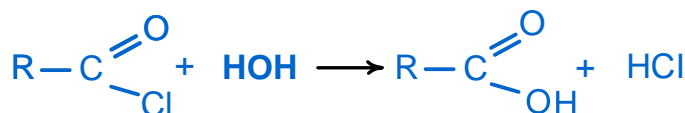
Quyida biz karbon kislotalar funksional xosilalarining va ularning bir-biriga aylanishi bilan tanishib chiqamiz.

Galogenangidridlarning xosil bo'lishi . Galogenangidridlar R-SO-Hal kislota ga fosforning galogenli birikmalari (RSI_5 , RSI_3) ni yoki tionil hlorid (SOCl_2) ni ta'sir ettirilganda xosil bo'ladi:



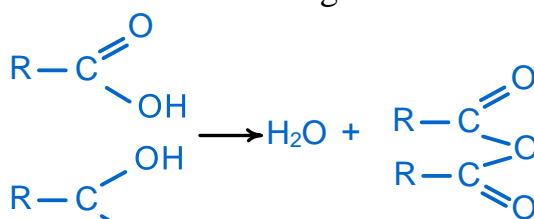
Bu reaksiyada tionil hlorid ishlatish juda qulaydir, chunki reaksiya natijasida xosil bo'lgan hlorangidridni gazsimon maxsulotlar (SO_2 , NSI) dan oson ajratish mumkin.

Galogenangidridlar juda beqaror moddalar hisoblanib, ular suv ta'sirida vodorod hlorid va tegishli kislota ga parchalanadi:

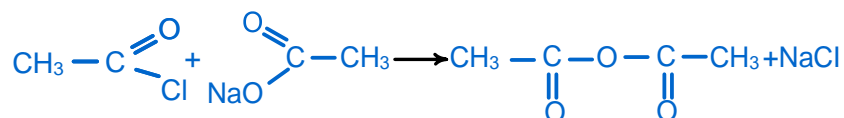


Galogenangidridlar turli moddalar molekulasiga kislota qoldigini kiritish (atsillash) bilan boradigan sintezlarda keng ishlatiladi.

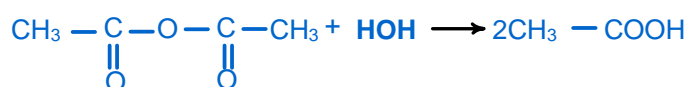
Angidridlarning xosil bo'lishi . Karbon kislota gidroksili vodorodining kislota qoldigi bilan almashinishidan kislota angidridlari xosil bo'ladi:



Amalda kislota anhidridlarini kislota galogenanidridlariga shu kislolaning to'zini ta'sir ettirib olinadi:



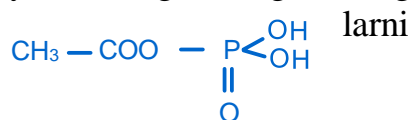
Anhidridlar oson gidrolizlanib kislota-xosil qiladi:



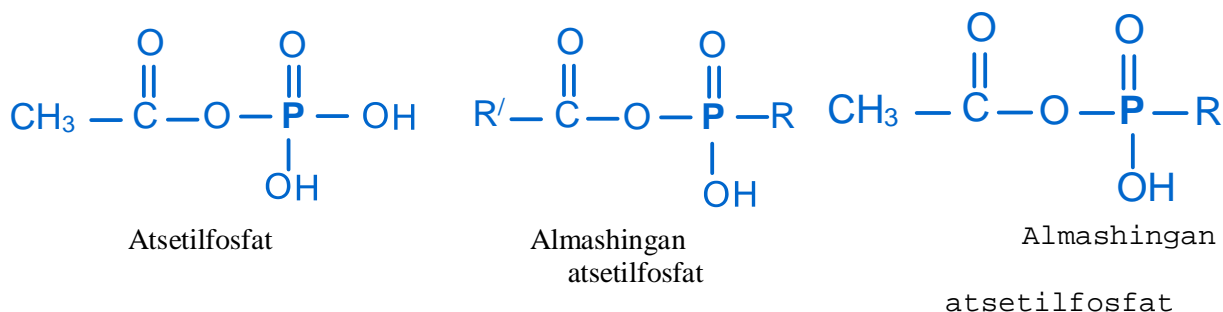
Karbon kislota anhidridlari bir hil kislota qoldiqlarini saqlasa $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} - \text{R}$ oddiy anhidridlar, xar xil kislota

saqlasa $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} - \text{R}'$ aralashgan anhidridlar deyiladi.

Bna organik va mineral kislota qoldiqlaridan tashkil topgan aralashgan anhidridlar xam mavjuddir. Ana shunday aralashgan anhidridlarga misol qilib atsetilnitrat $\text{SN}_3\text{SOONO}_2$ va atsetilfosfat kursatish mumkin.

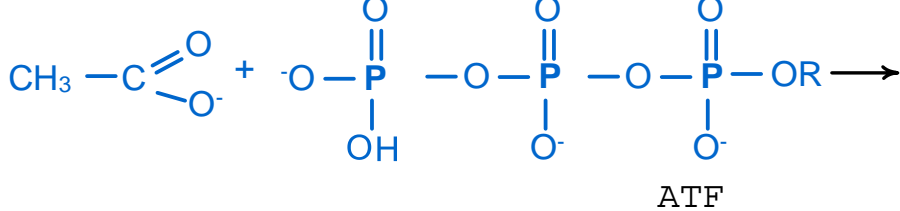


Organizmda boradigan biokimyoviy jarayonlarda atsetilfosfat, almashingan atsetilfosfat va almashingan atsilfosfatlar ayniqsa muxim rol uynaydi:

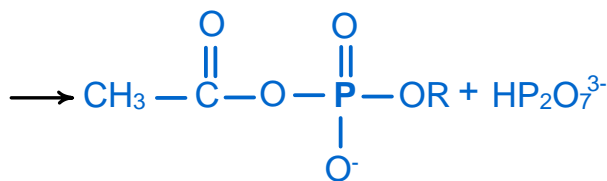


(R - adenzin nukleozidi qoldigi, R' - karbon kislota radikali).

Bu birikmalar organizmda adenzintrifosfat (ATF) nukleotididagi R-O bog'larning atsilat-ionlar, ta'sirida o'zilishi natijasida osil bo'ladi:

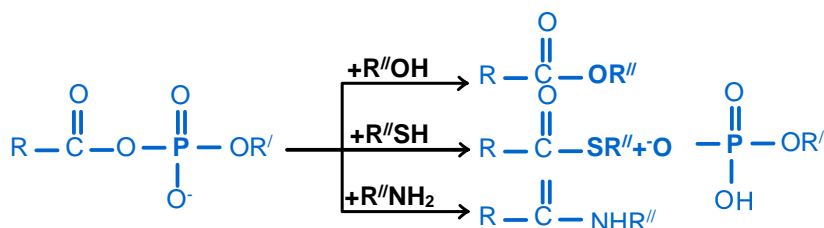


Atsetat - ion



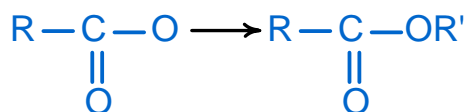
Almashingan atsetilfosfat

Almashingan atsilfosfatlar metabolitlar bo'lib, ular ishtirokida organizmda kislota qoldiqlari turli birikmalarning gidroksil, tiol va aminogurulariga kuchib utadi:

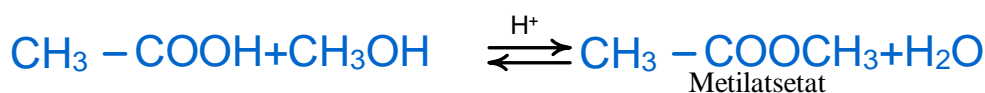


Fosforda va karbonilning sp^2 -gibridlangan uglerod atomida boradigan yuqorida keltirilgan nukleofil urin olish reaksiyalari oson kechadi, chunki fosfat-ionlari oson ajralib chiqadigan guruxlar turkumiga kiradi.

Murakkab efirlar va tioefirlarning xosil bo'lishi. Karboksildagi gidroksilni spirt qoldigi bilan almashinishi murakkab efirlar xosil bo'lishi ga olib keladi:

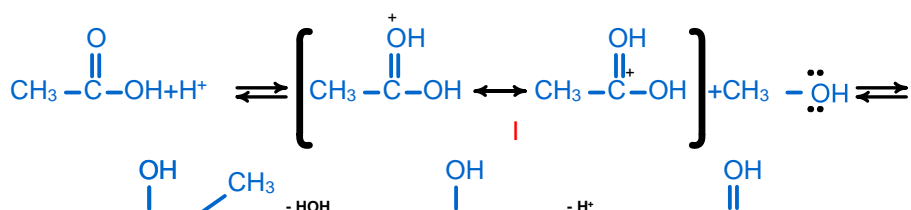


Odatda, murakkab efirlar kislota va spirtni o'zaro ta'sir ettirish yuli bilan olinadi. Bu reaksiya eterifikatsiya (latincha aether - efir) reaksiyasi deyiladi. Eterifikatsiya reaksiyasi katalizatorlar ishtirokisiz juda sekin boradi, chunki karbon kislotalardagi karbonil gurux juda sust faollikka ega. Biroq vodorod ionlari ishtirokida eterifikatsiya reaksiyasi tezlashadi. Shuning uchun reaksiyon aralashmadan quruq vodorod hlorid gazi utkaziladi yoki, ko'pincha, reaksiyon aralashmaga qontsentrlangan sulfat kislota qo'shiladi.



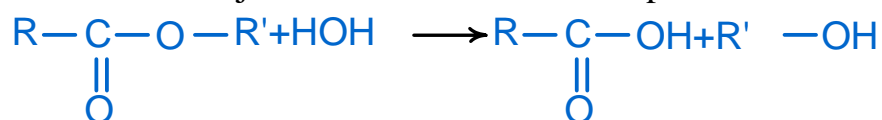
Sulfat kislota yoki vodorod hlorid faqat katalizator sifatida emas, balki suvni biriktirib oluvchi modda sifatida xam ta'sir qiladi, natijada, qaytar reaksiyaning kimyoviy muvozanati murakkab efir xosil bulish tomonga siljiydi.

Vodorod protoni katalizatorligida sirka kislota bilan metil spirtidan murakkab efir xosil bulish reaksiyasining tezlashishini quyidagicha tushuntiriladi. Reaksiyaga kirishuvchi kislota ning karbonil guruxi vodorod protonini biriktirib olishi natijasida xosil bo'lgan musbat ion (I) spirt molekulasidagi elektron juftni biriktirib olishga moyil bo'ladi. Natijada oraliq maxsulot (II) xosil bo'ladi:

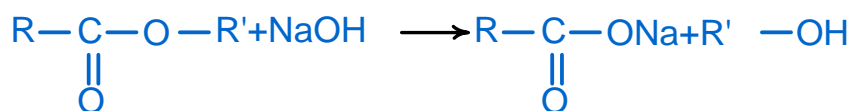


Oraliq maxsulot II bir molekula suv yuqotib karbokation III ga utadi. Undan proton qayta ajralib murakkab efir xosil bo'ladi.

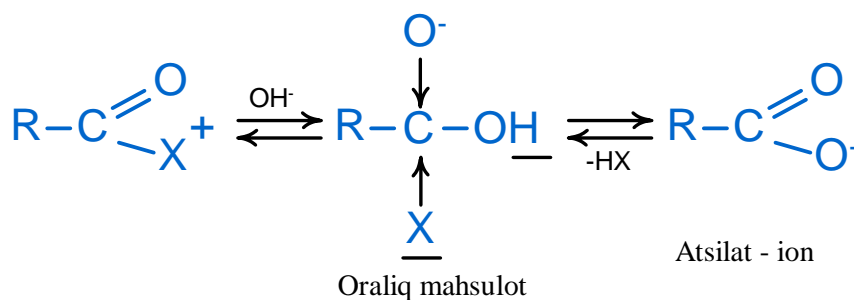
Murakkab efirlarning eng muxim hossalardan biri ularning gidrolizlanishidir. Gidrolizlanish natijasida dastlabki kislota va spirt xosil bo'ladi:



Murakkab efir oson gidrolizlanishi bilan gidrolizga juda turgun bo'lgan oddiy efirlardan farqlanadi. Gidroliz mineral kislotalar yoki ishqorlar ishtirokida tezlashadi. Murakkab efirlar ishqorlar ishtirokida gidrolizlanganda reaksiyaning tezligi ortishi bilan bir qatorda ularning o'zi xam reaksiyaga kirishib, to'z va spirt xosil qiladi.



Quyida ishqoriy gidroliz mehanizmi keltirilgan bo'lib, bu mehanizm karbon kislota tioefirlari, galogenangidridlari, anhidridlari va amidlari uchun xam taalluqlidir. Ishqor tarkibidagi kuchli nukleofil reagent - ON- yuqorida nomlari keltirilgan moddalar masalan, murakkab efir karbonilidagi uglerod atomi bilan birikib oraliq maxsulot xosil qiladi, sungra oraliq maxsulot, o'z navbatida, atsilat - ionga ajraladi:



Bu erda $\text{x}=\text{Cl}, \text{-O-C(=O)-R}', \text{-OR}', \text{-SR}', \text{-NR}_2'$.

Gidrolizning ishqoriy muxitda qaytmasligining sababi turgun atsilat - ionning xosil bo'lishi dadir.

Kislotali muxitdagi gidroliz kurinishi va uning mehanizmi eterifikatsiya reaksiyasi

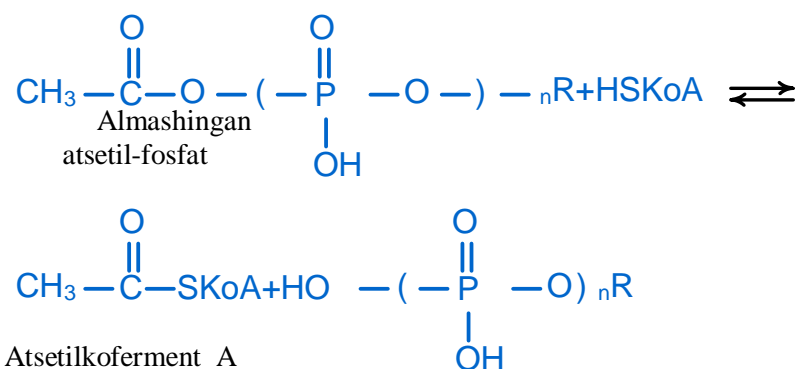
mehanzimining ungdan chapga yunalgani deb qaraladi.

Tabiiy sharoitda murakkab efirlar esteraza deb ataluvchi fermentlar ishtirokida oson gidrolizlanadi.

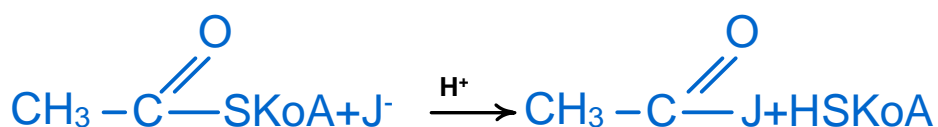
Murakkab efirlar tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, o'simlik va xayvonlar xayotida muxim rol uynaydi. Ular gul va mevalarning hushbuy yoqimli xidlarini belgilaydi, inson xayoti uchun mu-im bo'lgan yoglar xam murakkab efirlardir.

Karbon kislota-tioefirlaridan organizmda eng ko'p uchraydigani atsetilkoferment A dir. U kimyoviy jixatdan koferment A va sirka kislotadan xosil bo'lgan tioefirdir. Koferment A odatda KoASH kabi, atsetilkoferment esa CH₃COS KoA kabi belgilanadi.

Atsetilkoferment A ning xosil bulish usullaridan birida almashingan atsetilfosfat koferment A bilan fermentativ qaytar parchalanadi:

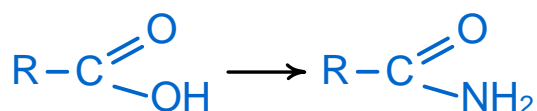


Atsetilkoferment A o'z navbatida atsetilguruxni nukleofil substratlarga utkazuvchi bo'lib xizmat qiladi.



chunonchi, holinning atsetilholinga aylanishi atsetilkoferment A ishtirokida sodir bo'ladi.

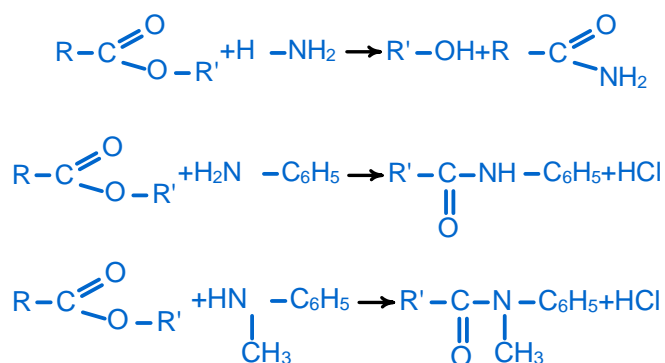
Kislota amidlarining xosil bo'lishi . Karboksildagi gidroksilning ammiak qoldigi - aminogurux NH₂ bilan almashinishi natijasida kislota amidi xosil bo'ladi:



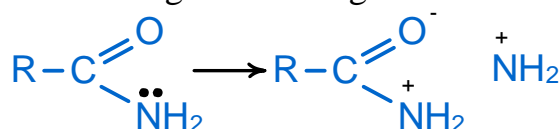
Kislota amidlarini ammiak xosilasi deb xam qarash mumkin, bunda ammiakdagi bir vodorod atomi kislota qoldigi - atsil $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ -ga almashingan deb xisoblanadi.

Azot atomidagi almashinish darajasiga bogliq xolda karbon kislota amidlari birlamchi R-SO-NH₂, ikkilamchi R-SO-NHR' va uchlamchi R-SO-NR' R'' bo'lishi mumkin. Kislota amidlarining turi ammiak eki tegishli aminlarni galogenangidridlar, angidridlar, murakkab efirlar bilan atsillash orqali olinishi

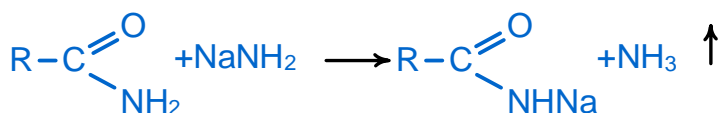
mumkin:



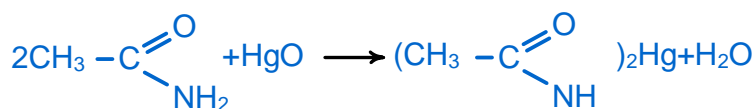
Sunggi vaqtda karbon kislotalarni aminlar ta'sirida aminolizlash usuli bilan almashingan amidlar olish yulga quyildi. Bunda reaksiya ditsiklogeksilkarbodiimid (DTsGK) ishtirokida olib boriladi. DTsGK nukleofil urin olish reaksiyalarida karboksil guruxni faollashtiradi, jarayon uy xaroratida boradi va reaksiya qariyb miqdoran kechadi. Shuning uchun xam bu usuldan peptidlar sintezida foydalanilmoqda. Azot atomi umumlashmagan elektron juftining karbonil guru-ning bush 2π - orbitali bilan o'zaro ta'sirlanishi xisobiga (aminoguru-ning +M - ta'siri) kislota amidlaridagi S - N bogi ikki hil harakterga ega:



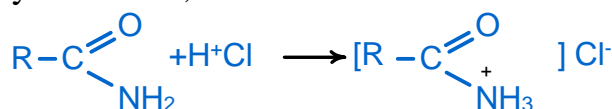
Shunga ko'ra kislota amidlari kuchsiz kislotali va kuchsiz asosli xossaga ega. Ammiak molekulasiga elektronaktseptor atsil qoldigining kirishi kislota amidlarida kuchsiz kislotali xossaning namoyon bo'lishi ga olib keladi. Chunonchi, kislota amidlari natriy yoki kaliy amid bilan dietil efirda reaksiyaga kirishib, tegishli to'zni xosil qiladi:



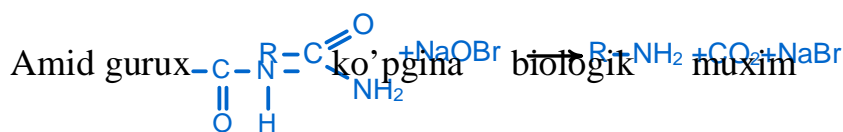
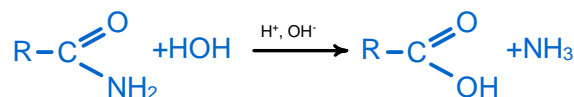
Kislota amidlarning kuchsiz kislotali hossasini yana ularning simob oksidini eritib yuborish hususiyatida kurish mumkin:



Kislota amidlaridagi aminoguruxning +M - ta'siri oqibatlaridan yana biri - amidlar asosli hossasining aminlarnikiga nisbatan kuchsizligidir. Kislota amidlarining kuchsiz asosli hossasi esa ularning kuchli kislotalar bilan to'z xosil qilishida namoyon bo'ladi, masalan:

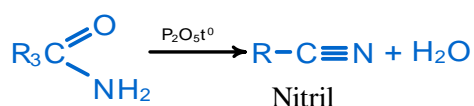


Kislota amidlari, aminlardan farqli ravishda, kislota yoki asoslar ishtirokida gidrolizlanadi; gipohlorit va gipobromitlarning ishqordagi eritmasida birlamchi aminlarga aylanadi (Gofman buyicha parchalanish):

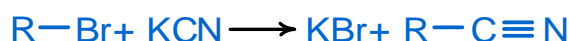


birikmalarda, jumladan, peptid va oqsillarda uchraydi.

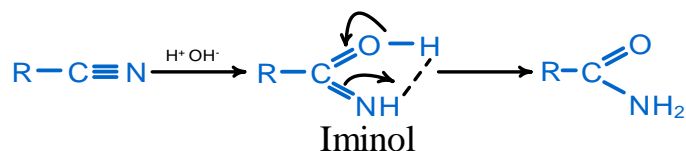
Kislota nitrillarining xosil bo'lishi . Karbon kislota, nitrillari kislota amidlarini degidratlash bilan olinadi:



Shuningdek, galoidalkillar bilan ishqoriy metallar tsianidlari o'zaro ta'sirlashganda xam nitrillar xosil bo'ladi. Masalan:



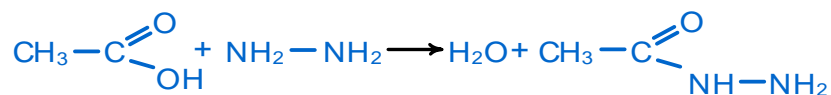
Nitrillarning eng muxim kimyoviy xossalaridan biri ularning gidratlanishidir. Nitrillarning gidritlanishi kislotali yoki ishqoriy muxitda boradi. Bunda nitrildagi qutblangan uch bog'ga suvning nukleofil birikishi yo'z berib, oraliq iminol xosil bo'ladi. Sungra iminol kislota amidiga izomerlanadi:



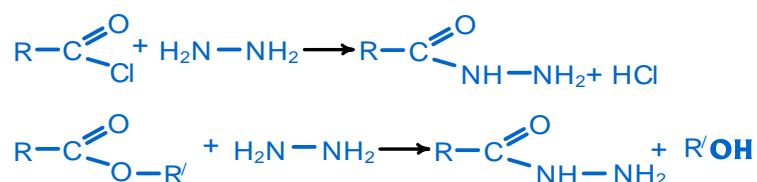
Nitrillar amidlarga nisbatan xam kuchsiz asoslardir. Ular amalda asosli hossaga ega emas. Nitrillar qaytarilganda tegishli aminlarga utadi:

Nitrillarning $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ muxim namoyandalaridan biri atsetonitril $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ dir.

Kislota gidrazidlarining xosil bo'lishi . Karboksildagi gidroksilni gidrazin qoldiqi bilan almashinishi natijasida kislota gidrazidlari xosil bo'ladi:

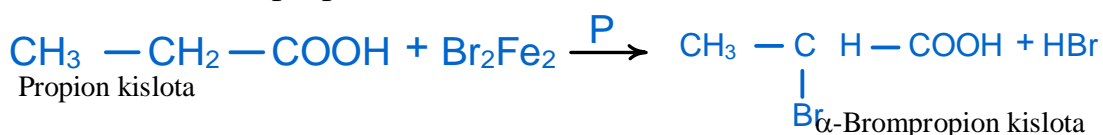


Amalda kislota gidrazidlari kislota galogenangidridlariga yoki murakkab efirlarga gidrazin ta'sir ettirib olinadi:

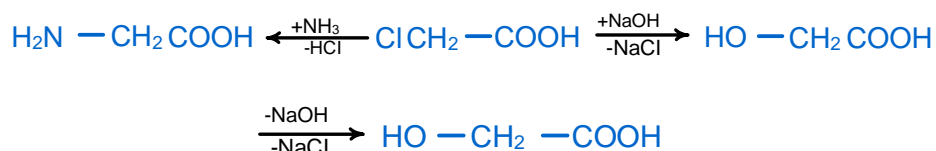


Ba'zi bir kislota gidrazidlari dori moddalar sifatida qullanadi.

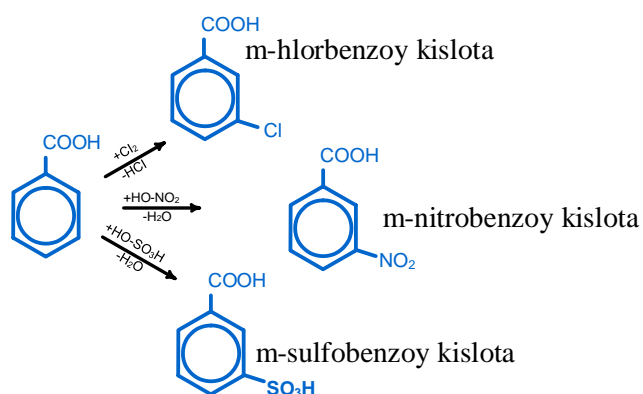
Ochiq zanjirli karbon kislotalar yuqorida kurib utilgan reaksiyalardan tashqari, yana radikaldagi vodorod atomlari xisobiga xam reaksiyaga kirishadi. Karbon kislota radikaldagi vodorod atomlari, ayniqsa karboksil guruxga bevosita yaqin turgan uglerod atomidagi vodorodlar - α -olatdagi vodorodlar huddi aldegid va ketonlar radikaldagi vodorodlar kabi xarakatchandir (SN-kislotalik). Shunga ko'ra, kislotalarga quyosh nuri, yod kristallari yoki fosfor katalizatorligida galogen ta'sir ettirilsa, radikaldagi bir yoki bir necha vodorod atomi galogenga almashingan kislota xosilasi - galoid almashgan kislotalar vujudga keladi. Masalan, propion kislota fosfor ishtirokida brom ta'sir ettirilsa Gell - Folgard - Zelinskiy reaksiyasi sodir bo'lib, α -brompropion kislota xosil bo'ladi:



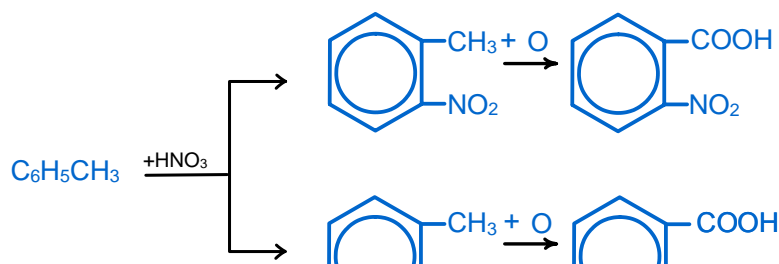
Galoid kislotalar bir qator muxim birikmalarni sintez qilishda oraliq maxsulot sifatida muxim rol uynaydi. Masalan, radikaldagi galogen atomini - ON guruxga almashtirilsa gidroksikislotalar (I), -N -N₂ guruxga almashtirilsa aminokislotalar (II) xosil bo'ladi:



Aromatik bir asosli kislotalar ochiq zanjirli kislotalar kabi to'zlar, hlorangidridlar, angidridlar, murakkab efilrilar, amidlar, nitrillar va gidrazidlar xosil qiladi. Bundan tashqari, aromatik bir asosli kislotalar benzol xalqasi xisobiga elektrofil urin olish (SE) reaksiyalariga kirishadi. Ammo bu reaksiyalar qiyinchilik bilan boradi va kirib kelayotgan urinbosar asosan meta-xolatga yunaladi. Buning sababi karboksil guruxning elektronaktseptor urinbosar ekanligidir. Masalan:



Orto- va para-izomerlarni olish kerak bo'lsa, masalan orto-va para-nitrobenzoy kislotalarni olish kerak bo'lsa, avval toluolni nitrolab orto- va para-nitrotoluollar olinadi. Keyin ular oksidlansa orto- va para-nitrobenzoy kislotalar xosil bo'ladi:



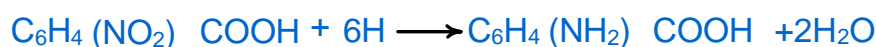
O-nitrotoluol O-nitrobenzoy kislota

n-nitrotoluol n-nitrobenzoy kislota

Aromatik kislota xalqasidagi vodorod atomi aminoguruxga almashtirilsa, aminobenzoy kislotalar xosil bo'ladi:



Amalda aminobenzoy kislolaning xar uchala: orto-, meta- va para-izomerlarini tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarish yuli bilan olinadi:



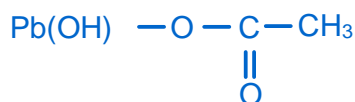
11.10. Biologik ahamiyatli karbon kislotalar va ularning xosilalari.

Сhумoli kislotasi NSOON karbon kislotalarning eng oddiy namoyandasidir. U chumolilar organizmida, shuningdek, kichitqon ut, archa usimliklarida, qon, muskul tarkibida xam bo'ladi.

Toza, suvsiz chumoli kislotasi utkir xidli, suv bilan xar qanday nisbatda aralasha oladigan rangsiz suyuqlikdir. Сhумoli kislotasi juda uyuuvchi modda, uning tomchilari terida porsildoklar paydo qiladi; kichitqon ut ta'sirida yalliglanishning vujudga kelishi xam chumoli kislotasi ta'siri tufaylidir.

Сhумoli kislotasi oksalat kislota, etilformiat olishda, tuqimachilik sanoatida gazlamalarni buyashda keng ishlatiladi. Tibbiyotda chumoli kislotasining 1,25% li spirtli eritmasi bod kasalligini davolashda qullanadi.

Sirka kislota SN_3SOON shakarlarning sirka kislotali bijgishi ma-sulotidir. Sirka kislolaning suvdagi 3-5 % li eritmasi sirka deyiladi va kundalik turmushimizda ovqatga qo'shish uchun, oziq-ovqat maxsulotlarini qonservalashda ishlatiladi. Tibbiyotda sirka kislota ayrim to'zlar kurinishida, bir qator dorivor moddalarni sintez qilishda ishlatiladi. Sirka kislolaning kaliyli to'zi - kaliy atsetat SN_3SOOK urtamiyona siydik xaydovchi vosita, sirka kislolaning qurgoshinli to'zi - qurgoshin atsetat



qurgoshinli sirka deb ataladi va suyultirilgan eritma xolida teri va shilliq pardalar yalliglanganda ishlatiladi.

Sirka kislolaning temir, alyuminiy va hromli to'zlari ayniqsa katta axamiyatga ega, chunki ular tuqimachilik sanoatida hurush sifatida, ya'ni buyashdan oldin gazlamani ohorlashda ishlatiladi.

Moy kislota $\text{S}_3\text{N}_7\text{-SOON}$ tahir bo'lib qolgan moy va ter tarkibida sof xolda uchraydi. U murakkab efir xolida o'simlik moyi va xayvon yogi tarkibida bo'ladi. Krahmal, shakar yoki glitserin mahsus mikroorganizmlar yordamida bijgitilganda xam moy kislota xosil bo'ladi.

Moy kislolaning ba'zi bir murakkab efirlari hushbuy moddalar xamda

erituvchilar sifatida ishlatiladi.

Izovalerian kislota $(\text{SN}_3)_2\text{SN}-\text{SN}_2\text{SOON}$ sof xolda xamda murakkab efirlar xolida valerian usimligi ildizida uchraydi. Shu sababli izovalerian kislota valerian usimligi ildizidan suv bugi bilan xaydash orqali ajratib olinadi. U valerian nastoykasi, validol va bromizoval kabi dorivor moddalar tarkibiga kiradi va tinchlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi.

Benzoil kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dorivor birikmalar, anbar moddalar va buyoqlar olish uchun hom ashyo xisoblanadi, shuningdek oziq-ovqatlar uchun qonservant sifatida ishlatiladi.

Natriy benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ balgam kuchiruvchi va kuchsiz dezinfektsiyalovchi vosita xisoblanadi.

TU'YINMAGAN BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR

To'yinmagan uglevodorodlardagi bitta vodorod atomining karboksilga almashinishidan xosil bo'ladigan birikmalar to'yinmagan bir asosli karbon kislotalar deb ataladi.

To'yinmagan kislota molekulari tarkibida vodorod atomlarining soni to'yingan kislotalardagiga nisbatan 2, 4, 6 va xokazo kam bo'ladi. Bu to'yinmagan kislota radikalida bitta, ikkita yoki uchta qo'sh bogning yoki uch bog'larning mavjudligi bilan bogliqdir.

To'yinmagan kislotalarda, to'yingan kislotalardagi kabi, ko'pincha empirik nomlar qullaniladi. Halqaro urinbosarli nomlar majmuiga ko'ra atashda shuncha uglerod saqlagan to'yinmagan uglevodorodlarning nomiga "kislota" so'zi qo'shib uqiladi. Masalan:



Akril kislota (TN)
2-propen kislota (HUN)



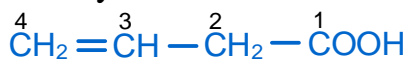
Propargil kislota
(TN)



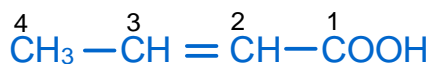
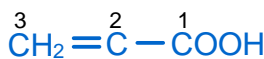
Kroton kislota
(TN)

Ratsional nomlar majmui buyicha atashda avval radikal atalib, sungra "karbon kislota" so'zi qo'shiladi. Ba'zi xollarda esa, to'yinmagan bir asosli karbon kislotalar sirka kislotaning xosilasi deb qaraladi. Masalan, $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{SOON}$ vinil karbon kislota deb atalsa, $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{SN}_2\text{SOON}$ vinilsirka kislota deb ataladi.

To'yinmagan bir asosli kislotalarning izomeriyasi uglerod atomlari zanjirining izomeriyasiga va qo'sh bog yoki uch bogning xolatiga bogliq. Masalan, turtta uglerod atomlari saqlagan kislota $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ quyidagi uchta izomer xolida uchraydi:



3-Buten kislota

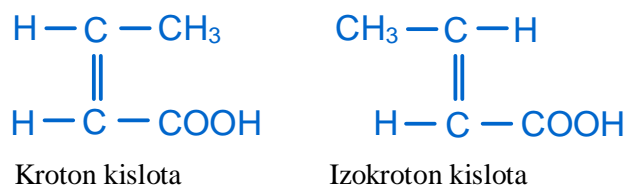


2-Buten kislota

2-Metilpropen kislota

To'yinmagan bir asosli kislotalarda yuqorida kurib utilgan izomeridan boshqa

tsis - trans izomeriya yoki π -diastereoizomeriya xam mavjuddir. Masalan, yuqorida formulasi keltirilgan 2-Buten kislota ikkita izomer xolida uchraydi. Bu izomerlarning biri (trans - izomer) kroton kislota deb ataladi, ikkinchi esa (tsis - izomer) izokroton kislota deb yuritiladi:

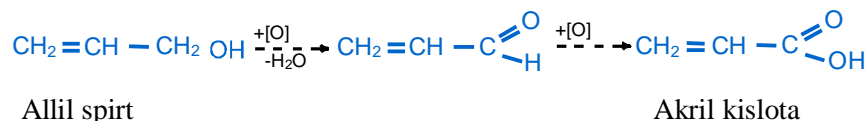


Izokroton kislota beqaror izomer bo'lib, qizdirilganda yoki quyosh nuri ta'sirida barqaror izomer - kroton kislotaga aylanadi.

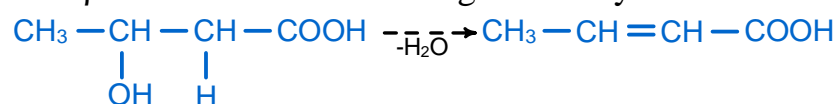
Tabiatda uchrashi va olinish usullari.

Yuqori molekularli to'yinmagan kislotalar tabiatda usimliklar va ayrim xayvonlar organizmida asosan glitserinning murakkab efirlari xolida yoglar va moylar tarkibida uchraydi va ulardan gidroliz yuli bilan olinadi. Masalan, toshbaqa yogining asosiy tarkibiy qismni linol kislota (36-44 %) suv kundo'zi yogining asosini olein kislota (39-44 %) tashkil etib, bu yoglar parдоз ashyolari tayyorlashda juda keng qullaniladi. Quyi molekularli to'yinmagan kislotalar qator sun'iy usullar bilan xosil qilinadi. Quyida biz shu usullardan ba'zilari bilan tanishamiz.

1. To'yinmagan spirt va to'yinmagan aldegidlarni oksidlash bilan olish.



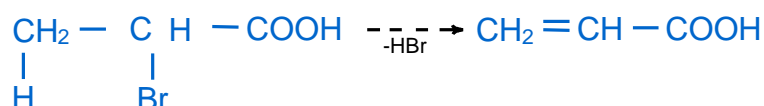
1. β -Gidroksikislotalarni degidratlash yuli bilan olish.



β -Gidroksimoy kislota

Kroton kislota

2. Galoidkislotalarni ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida degidrogalogenlash bilan olish:



Fizikaviy hossalari.

Quyi molekulyar to'yinmagan bir asosli kislotalar utkir xidli suyuqliklar bo'lib, suvda yahshi eriydi. Yuqori molekulyar to'yinmagan kislotalar xidsiz qattiq moddalardir, ular suvda erimaydi. To'yinmagan kislotalarning zichligi to'yingan kislotalarnikiga nisbatan yuqori bo'ladi.

Kimyoviy hossalari.

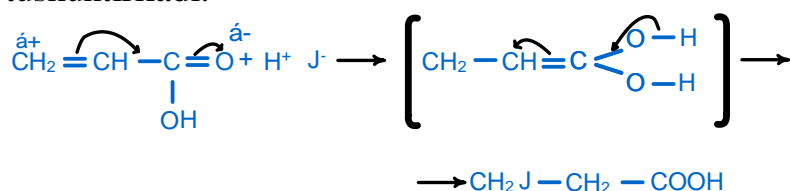
To'yinmagan kislotalar to'yingan kislotalarga hos kimyoviy reaksiyalarga kirishadi, ya'ni ular xam dissotsialanadi, to'zlar, angidridlar, galogenangidridlar,

amidlar, murakkab efirlar va boshqalarni xosil qiladi. Masalan:

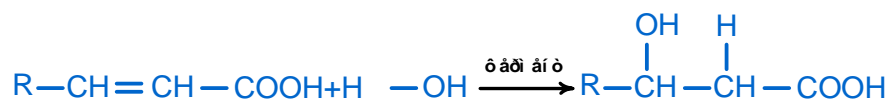


Bu erda R=H, CH₃

To'yinmagan bir asosli kislotalar molekulasida qo'sh bog yoki uch bog bo'lgani uchun ular to'yinmagan uglevodorodlarning kimyoviy hossalari uchun shahsh hossalarni namoyon qiladi. Masalan, to'yinmagan kislotalar birikish va oksidlanish reaksiyalariga oson kirishadi. Ammo α, β -to'yinmagan kislotalarga vodorod galogenid, suv va ammiakning birikishi Markovnikov qoidasiga buysunmagan xolda boradi. Bu reaksiyalarda kirib kelayotgan funktsional gurux karboksil guruxga nisbatan β -xolatga yunaladi. Bu karboksil guruxning elektronoaktseptor ta'siri bilan tushuntiriladi.



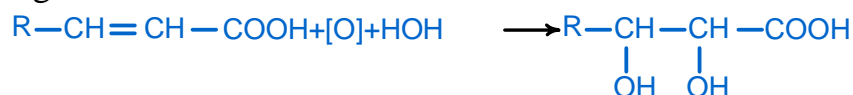
Suvning kislotali muxitda birikishi xam yuqoridagidek kechadi. Bunga misol qilib organizmda yog kislotalar β -oksidlanishi jarayonining bosqichlaridan birida sodir bo'ladigan α, β -to'yinmagan kislotalarning gidratlanishini kursatish mumkin.



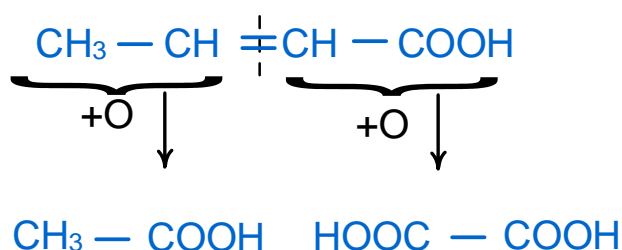
α, β -To'yinmagan kislota

β -Gidrosikislota

To'yinmagan kislotalar oson oksidlanadi. Oksidlanish kaliy permanganatning suvli eritmasida ishqor ishtirokida extiyotlik bilan olib borilsa, to'yingan digidrosikislota xosil bo'ladi:



To'yinmagan kislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida shiddatli oksidlanganda kislotaning qo'sh bogi o'zilib, molekula ikkiga ajraladi. Natijada bitta bir asosli va bitta ikki asosli kislota xosil bo'ladi. Masalan, krotan kislota shiddatli oksidlanganda bir asosli sirka va ikki asosli oksalat kislotalar xosil bo'ladi:

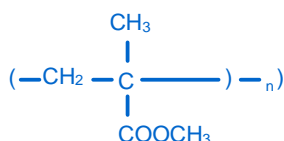


Bu reaksiya muxim ahamiyatga ega, chunki oksidlanish natijasida xosil bo'lgan kislotalarning tuzilishiga qarab urganilayotgan to'yinmagan kislota radikalidagi qo'sh bogning xolati aniqlanadi.

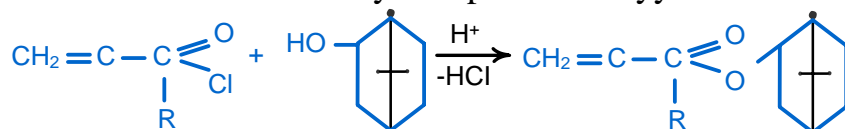
To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar namoyandalari akril va metakril kislotalarning o'ziga hos hossalardan biri, ularning polimerlanishga moyilligidir. Bu kislotalar efirlari va nitrillarini polimerlab halq hujaligi uchun qimmatbaxo polimerlar olinadi. Jumladan, poliakrilonitril $(-\text{CH}_2-\text{CH})_n$ "nitron"



tolasining asosi bo'lib, bu toladan davolovchi kiyim ishlab chiqariladi; polimetilmetakrilat



dan organik shisha – pleksiglas tayyorlanadi. Pleksiglas mashinasozlik sanoatida, soatsozlikda xamda tibbiyotda protezlar tayyorlashda keng ishlatiladi.



Áó äää R=H, CH₃

Olingan efirlar ortopedik stomatologiyada sun'iy protez tishlar, oftalmologiya - sun'iy ko'zlar tayyorlashda, o'zoq vaqt ijobiy ta'sir qiluvchi biologik faol polimerlar olishda qul keldi. To'yinmagan bir asosli karbon kislotalardan sorbin kislota SN₃-SN=SN-SN=SN-SOON va uning osilalari oziq-ovqat sanoatida qonservant sifatida ishlatiladi. Buni asosida sintez qilingan moddalarning ko'pchiligi antiseptik, bakteritsid ta'sirga ega ekanligi aniklandi. Masalan, 1 - yodpropargilsorbinat

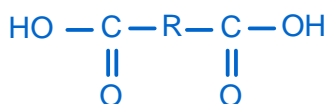


kuchli bakteritsid hossaga ega bo'lib, uning faolligi ma'lum antibiotiklardan (levomitsetin, streptomitsin) bir necha marta yuqori. Shuningdek, propargilsorbinat asosida olingan nosimmetrik diatsetilen diefirlar va aminopropargil efirlar xam kuchli antiseptik, bakteritsid hossaga ega.

11.12. IKKI ASOSLI KISLOTALAR

Molekulasida ikkita karboksil gurux - SOON bo'lgan uglevodorod xosilalariga ikki asosli kislotalar deyiladi. Karboksil guruxlar qanday uglevodorod qoldigi bilan birikkanligiga qarab ikki asosli kislotalar ochiq zanjirli, alitsiklik va aromatik ikki asosli kislotalarga bo'linadi. Hamma ikki asosli kislotalar oq kristall moddalardir, ular bir asosli kislotalarga nisbatan kuchli bo'ladi.

Ikki asosli karbon kislotalarning umumiy formulasi



bo'lib, eng oddiy vakili oksalat kislotadir.

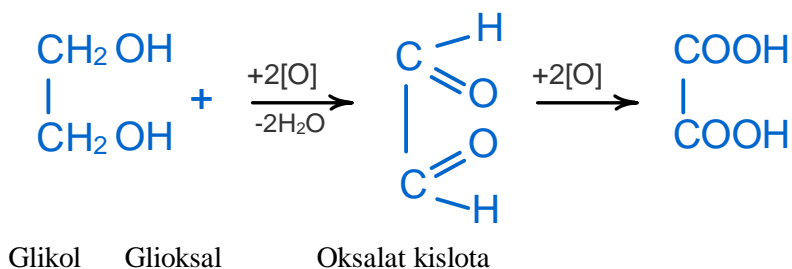
Bir asosli karbon kislotalardagi kabi ikki asosli kislotalarni atash uchun xam empirik nomlardan foydalaniladi. Masalan, eng oddiy ikki asosli kislota NOOS - SOON birinchi marta oksalatda topilgani uchun oksalat kislota deb ataladi. Keyingi namoyandasi NOOS - SN₂ - SOON maloy kislota, turtta uglerod saqlagan NOOS - SN₂ - SN₂ - SOON esa birinchi marta qaxrabodan olingani uchun qaxrabo kislota deb yuritiladi. Ikki asosli kislotalarni ratsional nomlar majmuiga muvofiq atash uchun ikki karboksil guruxni biriktirib turuvchi ikki valentli radikalga mos keladigan to'yingan uglevodorod nomiga "dikarbon kislota" so'zlari qo'shiladi. Masalan, - maloy kislota metan-dikarbon kislota, qaxrabo kislota etandikarbon kislota deb yuritiladi va xokazo.

Halqaro urinbosarli nomlar majmui buyicha nomlashda ikki asosli kislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomiga "dikislota" so'zini qo'shish bilan xosil qilinadi. Masalan, oksalat kislota etandikislota, maloy kislota esa propandikislota deb ataladi va xokazo.

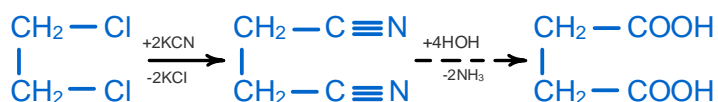
Olinish usullari.

Ba'zi bir ikki asosli kislotalar usimliklarda to'z xolida uchraydi. Shunday dikarbon kislotalar jumlasiga oksalat, maloy va qaxrabo kislotalar kiradi. Sanoatda ikki asosli kislotalar sun'iy usullar bilan olinadi:

1. Birlamchi glikollarni oksidlash bilan olish.



2. Digalogenli xosilalaridan dinitrillarga utish va ularni gidrolizlash usuli bilan dikarbon kislotalar olish.



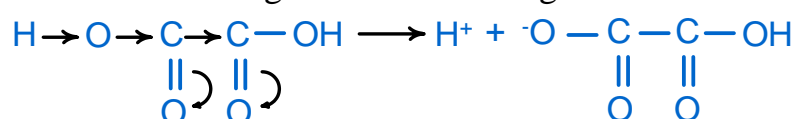
Fizikaviy hossalari.

Ikki asosli kislotalar rangsiz kristall moddalar bo'lib, dastlabki namoyandalari suvda yahshi eriydi, organik erituvchilarda esa yomon eriydi. Juft sonli uglerod atomiga ega bo'lgan ikki asosli Kislotalar o'zining tok, sonli uglerod atomiga ega bo'lgan qo'shni gomologidan yuqori xaroratda suyuqlanadi.

Dikarbon kislotalarning molekulyar ogirligi ortishi bilan suvda eruvchanligi kamayadi.

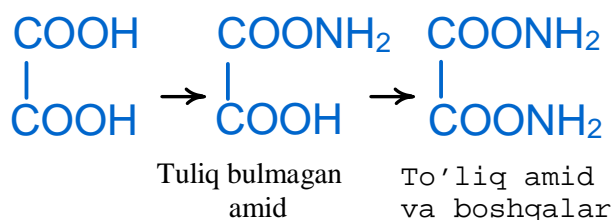
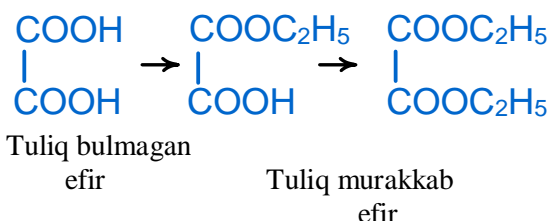
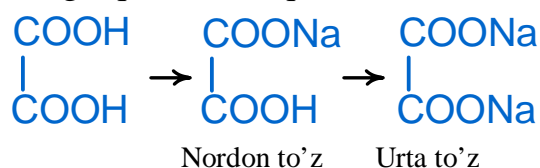
Kimyoviy hossalari.

To'yingan ikki asosli karbon kislotalar bir asosli karbon kislotalarga nisbatan kuchliroq, ular oson dissotsilanadi. Ikki asosli kislotalarning oson dissotsialanishi ikkinchi karboksil gurux kislorodining induktiv ta'siri bilan tushuntiriladi:



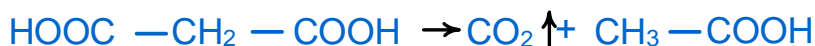
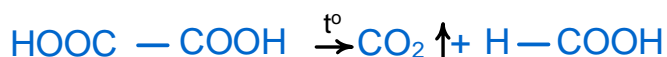
Ikki asosli kislotalarda karboksil guruxlarni biriktirib turuvchi uglerod atomlarining zanjiri qancha qisqa bo'lsa, induktiv ta'sir shuncha kuchli bo'ladi. Shu sababli ikki asosli kislotalar orasida eng kuchlisi oksalat kislotadir.

Ikki asosli kislotalar bir asosli kislotalarga hos barcha kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Ular reaksiyada molekulasidagi bir yoki ikkala karboksil guruxi ishtirok etishiga qarab, ikki qator xosilalar beradi:

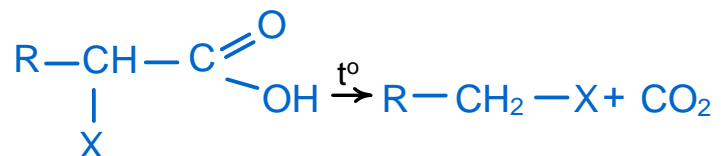


Bundan tashqari, faqat to'yingan ikki asosli kislotalar uchun hos bo'lgan reaksiyalar xam mavjud. Ikki asosli kislotalar bir asosli kislotalarga nisbatan turgun emas. Ular qizdirilganda yo dekarboksillanish, (1), yoki degidratlanish (2) reaksiyalariga uchraydi.

1. Karboksil guruxlari o'zaro bevosita boglangan yoki faqat bir uglerod atomi bilan ajratilgan ikki asosli kislotalar qizdirilganda karbonat angidrid ajralib chiqadi va bir asosli kislotalar xosil bo'ladi:



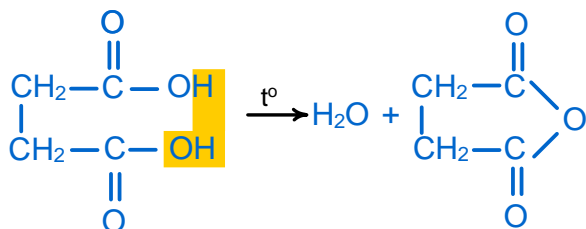
Dekarboksillanish ikki asosli karbon kislotalarining eng muxim reaksiyalaridan biridir. Oksalat va maloy kislotalardan farqli ravishda shuncha uglerod atomi saqlagan to'yingan bir asosli kislotalar juda qiyin dekarboksillanadi. Faqat a-uglerod atomida elektronoaktseptor guruxlar (I) tutgan bir asosli kislotalargina oson dekarboksillanadi, chunki elektronoaktseptor gurux ta'sirida molekulasidagi S - SOON bog qutblanadi. Masalan:



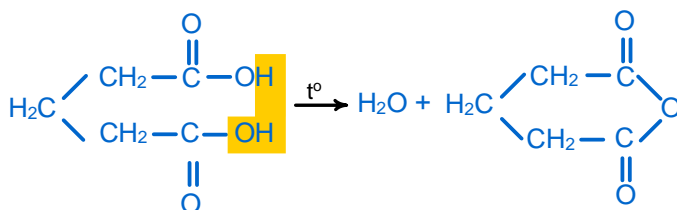
Bu erda H = ON, CO-R, SOON, C=N, NO₂, SSl₃ va boshqalar.

Organizmnda α - va β - oksokislotalar xamda a-aminokislotalarining fermentativ dekarboksillanishi katta ahamiyatga ega.

2. Molekulasida turtta va beshta uglerod atomi bo'lgan ikki asosli kislotalar qizdirilganda degidratlanish sodir bo'lib, besh va olti a'zoli xalqali angidridlar xosil bo'ladi:

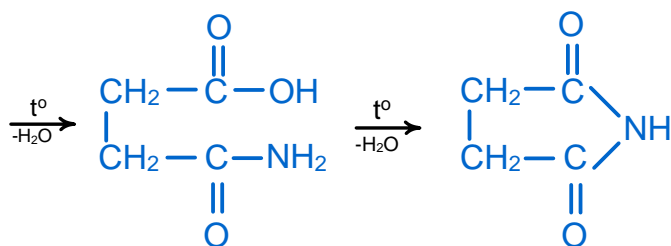


Kaxrabo kislotasi

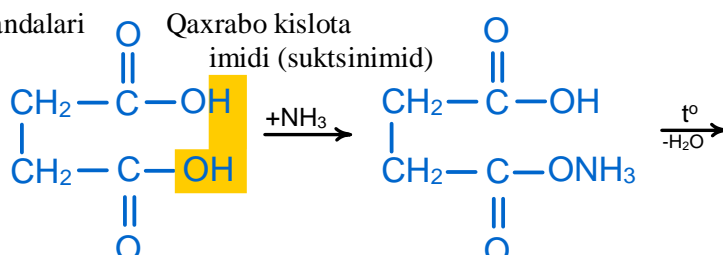


Glutar kislotasi

Qaxrabo va glutar kislotalariga ammiak ta'sir ettirib, sungra qizdirilsa, xalqali imidlar xosil bo'ladi.



Ayrim namoyandalari

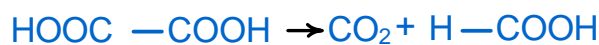


Qaxrabo kislotasi imidi (suktsinimid)

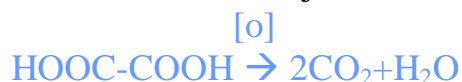
Qaxrabo kislota

Oksalat kislota NOOS - SOON usimliklarda to'z xolida ko'p uchraydi. Ayrim patologik xolatlarda odam siydigida kaltsiy oksalat kristallari paydo bo'ladi. Sanoatda oksalat kislota, asosan, chumoli kislotasining natriyli yoki kaliyli to'zidan olinadi.

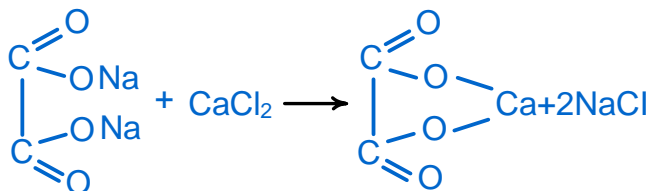
Suvsiz oksalat kislota o'zining suyuqlanish xaroratida parchalanib SO, SO₂ va N₂O larni xosil qiladi. Parchalanish ikki bosqichda sodir bo'ladi. Birinchi bosqichda SO₂ ajralib chiqib, oksalat kislota chumoli kislotasiga aylanadi; ikkinchi bosqichda esa chumoli kislotasi suv va uglerod (II)-oksidga ajraladi:



Oksalat kislota oson oksidlanadi, natijada karbonat anhidrid va suv xosil bo'ladi:

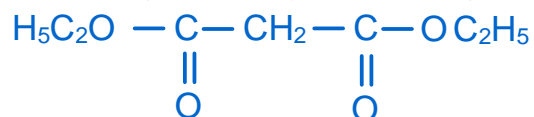


Shu sababli u ko'pincha qaytaruvchi sifatida ishlatiladi. Oksalat kislota va uning to'zlari odatda kaltsiy kationi (Ca²⁺) bilan aniqlanadi:



Hosil bo'lgan kaltsiy oksalat chukmasi sirka kislotada erimaydi, biroq mineral kislotalar (NSI, NNO₃)da oson eriydi. Oksalat kislota metall va yogoch buyumlarga jilo berishda, uran elementini tozalashda, tuqimachilikda va charm sanoatida keng qulamda ishlatiladi.

Malon kislota NOOS - SN₂ - SOON kristall modda, 130⁰S da suyuqlanadi. Malon kislotaning ko'pgina xosilalari ma'lum bo'lib, ular orasida ko'p ishlatiladigani maloy kislotaning dietil efiridir:



Bu efir ko'pincha malon efir deb yuritiladi. Malon efir meva xidini eslatuvchi hushbuy suyuqlik, 199⁰S da qaynaydi. Malon efir kimyoviy reaksiyalarga oson kirishadi, uning asosida normal va izoto'zilishli bir va ikki asosli karbon kislotalar sintez qilish mumkin. Qaxrabo kislota NOOS -SN₂ - SN₂ -SOON tabiatda keng tarqalgan ikki asosli kislotalardan biri bo'lib, qaxraboda, qungir kumirda, ko'pgina usimliklarda, ayniqsa, hom mevalarda bo'ladi. Shuning uchun xam sanoatda qaxrabo kislota qaxraboni quruq xaydash orqali olinadi. Qaxrabo kislota qattiq kristall modda

bo'lib, 185⁰S da suyuqlanadi.

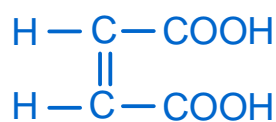
Qaxrabo kislotalardan suktsinimid (qaxrabo kislota imidi), pirrolidin, pirrol kabi getero xalqali birikmalarni sintezlash mumkin.

Glutar kislota NOOS-(SN₂)₃ - SOON kristall modda bo'lib, 97,5⁰S da suyuqlanadi. U qizdirilganda degidratlanib 56⁰S da suyuqlanuvchi glutar angidrid xosil qiladi.

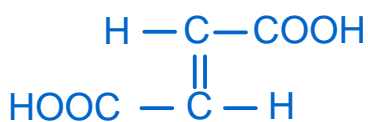
11.13. TO'YINMAGAN IKKI ASOSLI KARBON KISLOTALAR.

Radikalida to'yinmagan uglevodorod qoldigi saqlagan ikki asosli kislotalar to'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar deyiladi. To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalarning eng oddiy namoyandasi etilendikarbon kislota NOOS - SN = SN - SOON dir.

Etilendikarbon kislota qo'sh bog tutgani uchun π -diastereomerlarga ega, ya'ni u ikkita geometrik izomerlar kurinishida bo'ladi:

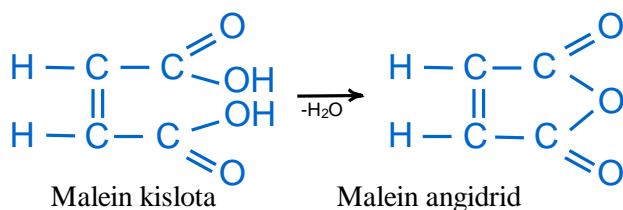


Malein kislota
(tsis-izomer)



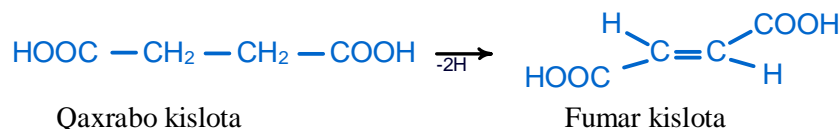
Fumar kislota
(trans-izomer)

Bu ikki hil kurinishdagi kislotalar ma'lum bo'lib, ular malein (tsis - izomer) va fumar (trans - izomer) kislota deb ataladi. Bu ikkala kislota bir-biridan angidrid xosil qilish yoki qila olmasligi jixatdan farqlanadi. Malein kislotalarda karboksil guruxlar qo'sh bog tekisligining bir tomonida joylashganligi sababli qizdirilganda osonlik bilan suv ajratib chiqaradi va malein angidrid xosil qiladi:



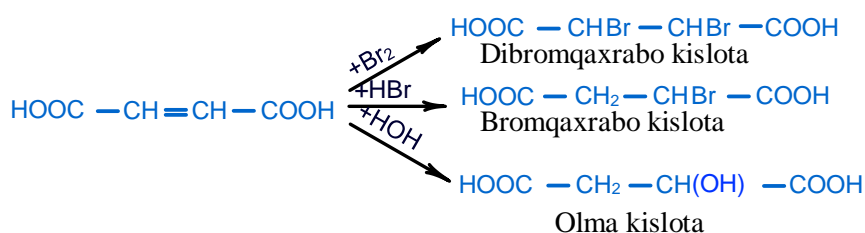
Malein kislota tabiatda uchramaydi, u sanoatda benzol yoki naftalinni katalizator yordamida xavo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Malein kislota beqaror bo'lib, 150⁰S da suyuqlanadi, suvda yahshi eriydi. U turli katalizatorlar (masalan, yod yoki nitrit kislota) ishtirokida barqaror fumar kislotalarga aylanadi.

Fumar kislotalarda karboksil guruxlar qo'sh bog tekisligining turli tomonida joylashgan, shu sababli qizdirilganda suv ajralib chiqmaydi va angidrid xosil qilmaydi. Fumar kislota tabiatda keng tarqalgan va organizmda boradigan moddalar almashinuvida ishtirok etadi. Jumladan, fumar kislota trikarbon kislotalar davrasida oraliq maxsulot bo'lib, qaxrabo kislotalarning degidrogenlanishidan xosil bo'ladi:

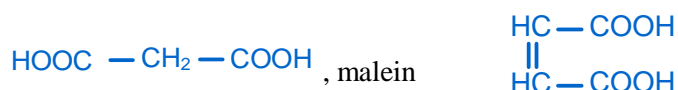


Fumar kislota 287⁰S da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, suvda yomon eriydi.

Fumar va malein kislotalar to'yingan ikki asosli kislotalardagi karboksil guruxlarga hos bo'lgan ikki qator to'zlar, efirlar, amidlar, hlorangidridlar va xokazolar xosil qiladi xamda to'yinmagan uglevodorodlarga hos biriktirib olish, oksidlanish kabi reaksiyalarga kirishadi:



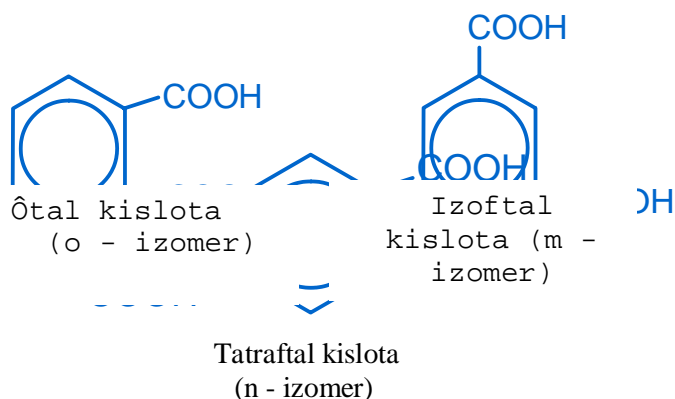
Ikki asosli ochiq zanjirli kislotalar, jumladan, malon



va fumar kistalar xosilalarining hossalari urganish ularning ba'zilar kuchli ogriqni qoldiruvchi hossaga ega ekanligini, faolligi buyicha novokaindan 4-8 marta, trimekaindan esa 2-4 marta yuqoriligini kursatdi.

11.14. IKKI ASOSLI AROMATIK KISLOTALAR

Ikki asosli aromatik kislotalar tarkibida ikkita karboksil gurux bo'lib, ular bevosita benzol xalqasiga boglangan bo'ladi. Karboksil guruxlarning o'zaro joylanishiga qarab ikki asosli aromatik kislotalar o-, m-, n-izomerlar xolida bo'ladi:



Olinishi.

Ikki asosli aromatik kislotalar xalqada joylashgan ikkita alkil guruxi bor aromatik uglevodorodlarni oksidlash yuli bilan olinadi. Bundan tashqari, ba'zi bir

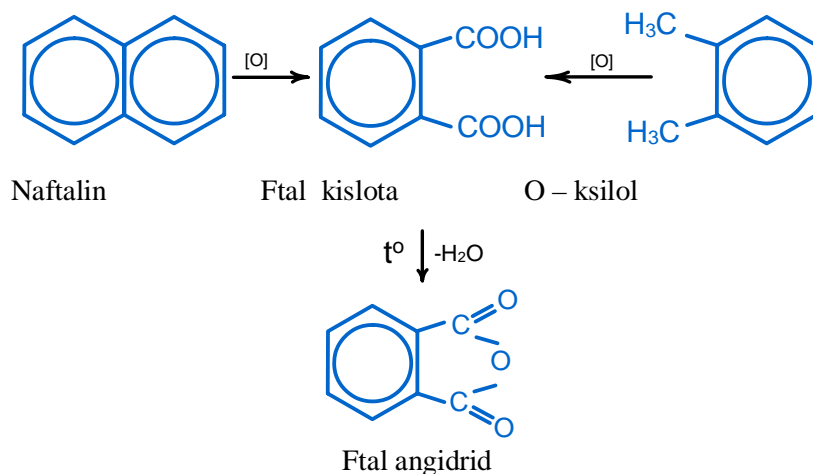
izomerlar o'ziga hos usul bilan olinadi.

Fizikaviy va kimyoviy hossalari.

Ikki asosli aromatik kislotalar organik erituvchilarda eriydigan, sovuq suvda yomon eriydigan kristall moddalardir. Ular ochiq zanjirli ikki asosli karbon kislotalar kabi reaksiyalarga kirishadi: ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib nordon va urta to'zlar, tionil hlorid bilan - tuliq bulmagan va tuliq hlorangidridlar, spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, tuliq bulmagan va tuliq murakkab efirlar, ammiak bilan tuliq bulmagan va tuliq amidlar xosil qiladi va xokazo. Bundan tashqari, ikki asosli aromatik kislotalar benzol xalqasi xisobiga xam, elektrofil urin olish reaksiyalariga kirishadi.

Ikki asosli aromatik kislotalarning eng muxim namoyandalari - ftal va tereftal kislotalardir.

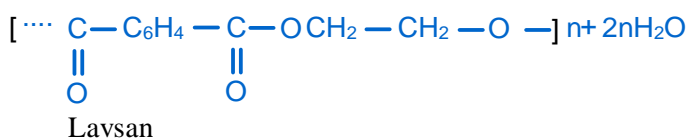
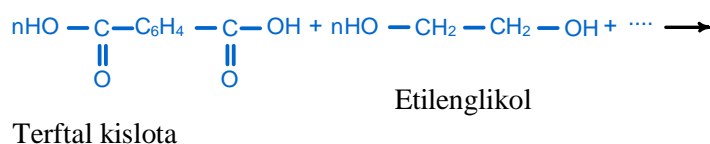
Ftal kislota naftalinning yoki o-ksilolning oksidlanishidan xosil bo'ladi:



U qizdirilganda bir molekula suv ajratib ftal angidridga aylanadi. Ftal angidrid 132⁰S da suyuqlanadigan ignasimon kristall modda. Qizdirilganda sublimatlanish hossasiga ega. Ftal angidrid fenollar bilan qondensatlanib ftaleinlar xosil qiladi. Qator ftaleinlar buyoq moddalar sifatida qullaniladi.

Ftal kislotalaning dimetil, dietil va dibutil efirlari repellentlar sifatida burga va chivinlarni chuchitish uchun ishlatiladi.

Tereftal kislota 300⁰S da suyuqlanmay turib xaydaladigan amorf kukun modda, angidrid xosil qilmaydi. Tereftal kislota bilan etilenglikol poliqondensatlanganda sun'iy tola-lavsan xosil bo'ladi.



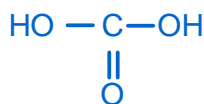
Ikki asosli aromatik kislotalar bilan ko'p atomli spirtlarning

poliqondensatlanishi natijasida poliefir smolalari olinadi. Poliefir smolalardan tibbiyotning turli soxalarida polietilentereftalat keng qullaniladi. Polietilentereftalyat asosida olinadigan tola mamlakatimizda lavsan deb ataladi. Bu tolalar yasama qon tomirlar tayyorlashda asosiy hom ashyo xisoblanadi. Hozirgi vaqtda qon tomirlarning protezlari tuqimachilik sanoatida xar hil diametrdagi gofrirovka qilingan naylar ·olida chiqarilmoqda. Poliefir tolalari asosida olingan yasama qon tomirlar 30 yildan ortiq vaqtdan buyon muvaffaqiyat bilan shikastlangan tomir sistemalarini almashtirish uchun ishlatilib kelinmoqda.

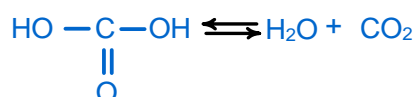
11.15. KARBONAT KISLOTA VA UNING HOSILALARI

Karbonat kislota va uning ·osilalari organizmda mu·im vazifalarni bajaradi, sintetik kimyoda keng qullaniladi, ba'zilari esa dorivor vositalar sifatida ishlatiladi.

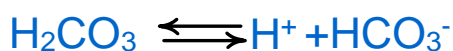
Karbonat kislota faqat suvli



eritmadagina turgun. Uni eritmada ajratib olish jarayonida u karbonat angidrid va suvga parchalanib ketadi:

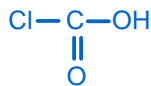


Suvli eritmada karbonat kislota sezilarli dissotsiallangan bo'ladi:

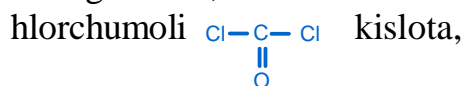


Inson ionida karbonat kislota H_2CO_3 va gidrokarbonat - ion HCO_3^- bufer sistemani xosil qilib, qondagi vodorod ionlari qontsentratsiyasi doimiy qiymatini saqlab turadi.

Karbonat kislota ikki asosli kislota sifatida nordon va urta to'zlar, tuliqmas va tuliq murakkab efirlar, hlorangidridlar, amidlar xosil qiladi. Uning tuliqmas hlorangidridi

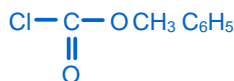


tuliq hlorangidridi

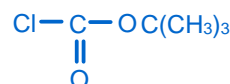


esa fosgen

deb yuritiladi. Hlorchumoli kislota ba'zi bir efirlari, chunonchi, benzil efiri



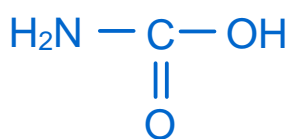
(karbobenzoksihlorid) ·amda uchlamchi-butyl efiri



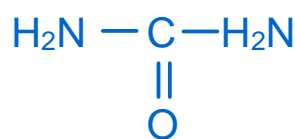
(uchlamchi - butoksikarbonilhlorid) peptidlar sintezida keng qullaniladi.

Fosgen - kuchli zaxarli gaz. Birinchi jaxon urushida u jangovar zaxarli modda sifatida qullanilgan. Fosgen, shuningdek, karbonat kislota xosilalarini sintezlashda keng ishlatiladi. Karbonat kislota xosilalaridan uning amidlari katta axamiyatga ega. Karbonat kislota karbamin kislota deb ataluvchi tuliqsiz amid va mochevina yoki

karbamid deb yuritiladigan tuliq amid xosil qiladi:

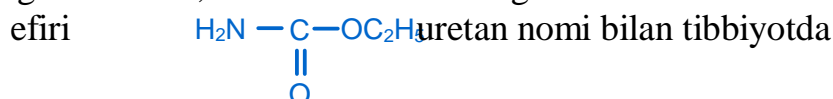


Karbamin kislota



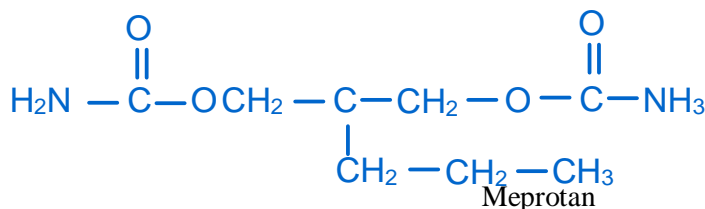
Mochevina (karbamid)

Karbamin kislota erkin xolda noma'lum, biroq uning to'zlari va efirlari ma'lum. Karbamin kislotaning efirlari uretanlar deb ataladi. Uretanlarning ba'zilar dorivor vositalar sifatida asab va ruxiy kasalliklarda qullanadi, ular uyqu keltiruvchi ta'sirga ega. Masalan, karbamin kislotaning etil



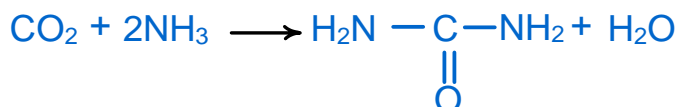
uhlatadigan vosita sifatida qullanadi.

Meprotran (meprobamat) tibbiyotda trankvilizator sifatida ishlatiladi:

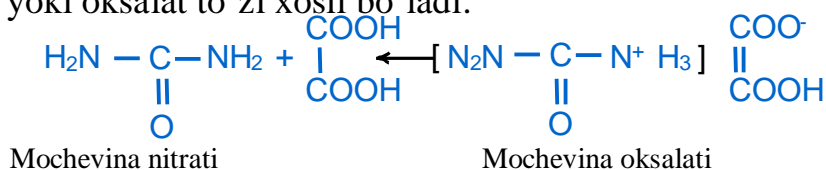


Mochevina yoki karbamid odam va sut emizuvchi xayvonlar organizmida azot almashinuvining oxirgi maxsuloti xisoblanadi. Bir sutkada odam organizmi siydik bilan 28-30 g mochevina ajratadi.

Mochevina juda muxim azotli ugit xisoblanadi. U plastmassa va ba'zi bir dorivor moddalar sintezida dastlabki hom ashyo sifatida keng ishlatiladi. Shuning uchun xam u sanoat miqyosida ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. Sanoat miqyosida mochevina karbonat angidrid va ammiakni 150⁰S da yuqori bosim ostida qizdirib olinadi.



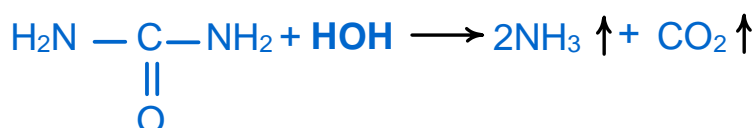
Mochevina yirik kristallar shaklida kristallanadi, suvda yahshi eriydi. Mochevina asosli hossaga ega, u qator kislotalar bilan to'zlar xosil qiladi. Masalan, mochevina eritmasiga nitrat yoki oksalat kislota ta'sir ettirilsa, uning suvda yomon eriydigan nitrat yoki oksalat to'zi xosil bo'ladi:



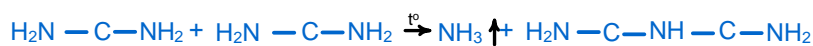
Mochevina nitrat

Mochevina oksalati

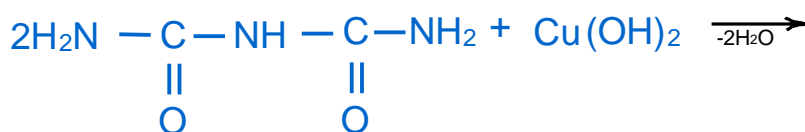
Hamma amidlar kabi mochevina xam kislota yoki ishqorlar ishtirokida oson gidrolizlanadi:



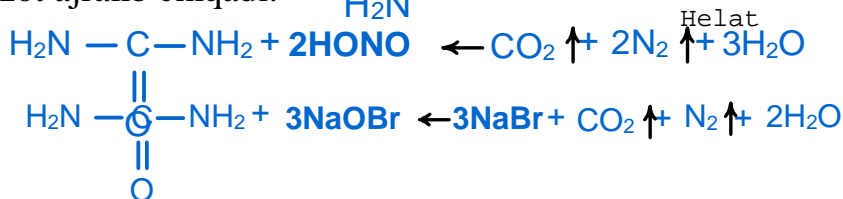
Organizmada mochevinaning gidrolizi ureaza ferment ta'sirida boradi. Mochevina 150-160⁰S gacha sekin qizdirilganda uning ikki molekulasidan bir molekula ammiak ajralib chiqib biuret xosil bo'ladi.



Biuret ishqoriy eritmalarda Cu^{++} ionlari bilan o'ziga xos binafsha rangga buyaladi (biuret reaksiyasi) Binafsha rangning paydo bo'lishi quyidagi reaksiya buyicha helat birikmaniig xosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:

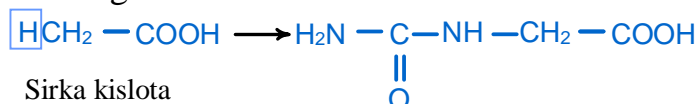


Mochevinaga nitrit kislota yoki natriy gipobromit ta'sir ettirilsa, u parchalanib gaz xolidagi azot ajralib chiqadi:



Ajralib chiqadigan azotning xajmini ulchab, tekshirilayotgan aralashmadagi mochevinaning miqdori aniqlanadi.

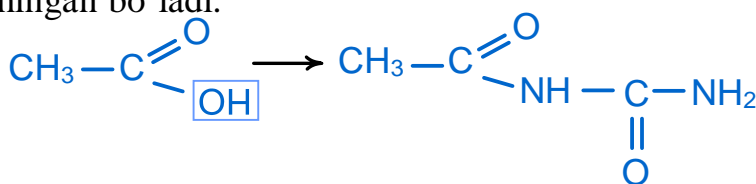
Molekulasida mochevina qoldigini saqlaydigan kislota xosilalari ureid xosilalar deb ataladi. Odatda ureid xosilalar ikkita bo'linadi: a) ureid kislotalar, b) kislota ureidlari. Ureid kislotalarda mochevina qoldigi kislota radikalidagi vodorod atomiga almashingan bo'ladi:



Sirka kislota

Ureidsirka yoki gidantoin kislota

Kislota ureidlarida esa mochevina qoldigi kislota karboksilidagi gidroksilga almashingan bo'ladi.

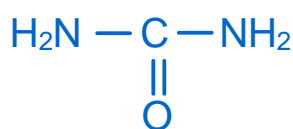


Sirka kislota ureidi yoki atsetil-mochevina

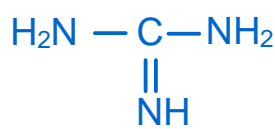
Kislota ureidlaridan ba'zilar tibbiyotda dorivor modda sifatida qullaniladi.

Masalan, α -bromizovalerian kislota ureidi bromizoval uhlaturvchi vosita sifatida ishlatiladi.

Mochevinaning $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ muxim xosilalaridan biri $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$ guanidindir. Bu modda kislorod atomiga almashingan mochevina deb qaralishi mumkin. Shuning uchun guanidin yana iminomochevina deb xam ataladi:

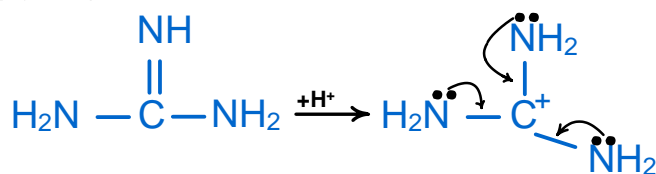


Mochevina



Guanidin

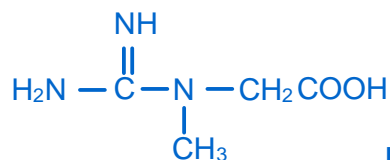
Guanidin - kuchli asos, chunki u protonni biriktirganda turgun guanidiniy ioni xosil bo'ladi. Guanidinining ionining turgunligi esa mezomeriya xodisasi bilan quyidagicha tushuntiriladi:



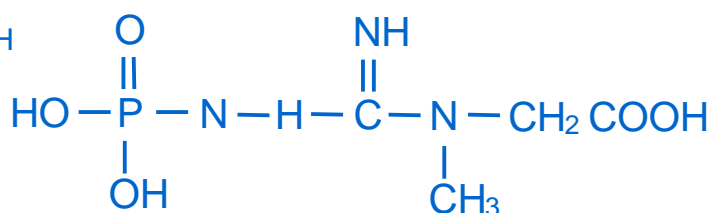
Guanidin

Guanidiniy-ioni

Hozirgi vaqtda molekulasida guanidin qoldigi saqlagan bir nechta muxim biologik faol moddalar mavjud bo'lib, ular jumlasiga arginin, streptidin, guanin, shuningdek kreatin molekulasi kiradi.



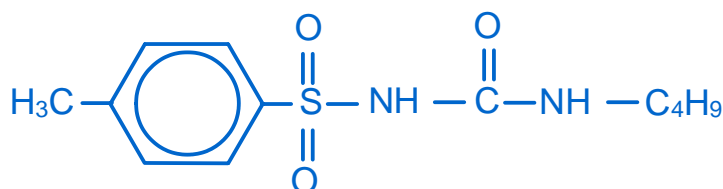
Kreatin



Kreatinfosfat

Kreatinfosfat kislota bilan boglangan xolda umurtkalilarning mushak tuqimalarida bo'ladi. Kreatinfosfat makroergik moddalar turkumiga kiradi. Ular molekulasida makroergik bog mavjud bo'ladi va bu bog gidrolizlanganda anchagina miqdorda energiya ajralib chiqadi. Bu bog birikmalarda tulqinsimon chiziq -bilan belgilanadi.

Mochevina qoldigi faqat ochiq zanjirli kislotalar molekulasi tarkibida emas, balki aromatik sulfokislotalar tarkibida xam uchraydi. Shunday moddalar jumlasiga N - (para - tolilsulfonil) - N' - butilmochevina kiradi:



Bu modda tibbiyotda butamid nomi bilan qandli diabet kasalligida insulin urnida qullanadi.

IV Qism

ASOSIY METABOLITLAR VA DORIVOR VOSITALARNING MUCHIM GURUHLARI

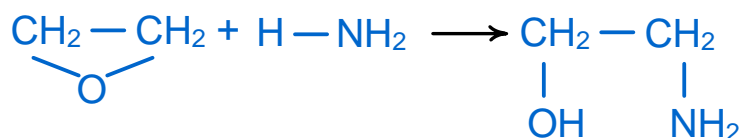
12 BOB

HAYOTIY JARAENLARDA ISHTIROK ETADIGAN GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

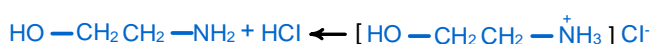
Bunday birikmalarga aminospirtlar, aminotiollar, gidroksi- va aminokislotalar, aldeido- va ketonokislotalar kiradi. Bu birikmalarning kimyoviy hossalari ular tarkibidagi funktsional guruhlar kimyoviy hossalarning yigindisidan tashkil topadi. Masalan, gidroksikislotalar spirtlar va kislotalarning hossalari qaytarsa, aldeido-kislotalar aldegid va kislotalarning hossalari qaytaradi. Ammo molekulada bir vaqtning o'zida turli funktsional guruxlarning bo'lishi va ularning o'zaro ta'sirlanishi birikmalarda o'ziga hos kimyoviy hossalarning paydo bo'lishi ga olib keladi. Bu hossalari esa ana shu moddalar tomonidan biologik vazifalarni utashda muxim a'amiyat kashf etadi.

12.1 AMINOSPIRTLAR

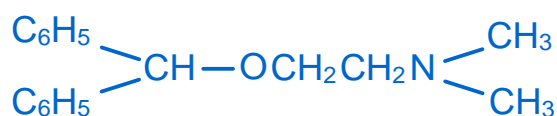
Molekulasida xam amino-, xam gidroksi gurux tutgan birikmalar aminospirtlar deb ataladi. Aminospirtlarning eng oddiy namoyandasi kolamin $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$ bo'lib, unda funktsional guruxlar qo'shni uglerod atomlarida joylashgan. Kolamin kimyoviy jixatdan 2-aminoetanol (α -etanolamin) bo'lib, murakkab lipidlar tarkibiga kiradi. U etilenoksiddan quyidagicha olinishni mumkin:



Kolamin - 171⁰S da qaynaydigan yopishqoq suyuqlik. Kimyoviy reaksiyalarda bir atomli spirtlar va birlamchi aminlarning hossalari qaytaradi. Masalan, u kuchli mineral kislotalar bilan turgun to'zlar xosil qiladi.

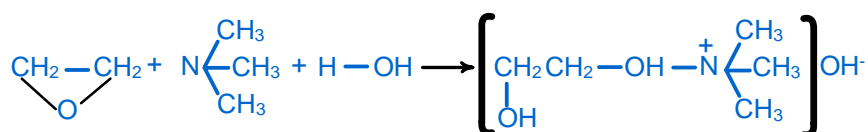


Kolamin fragmenti tibbiy dori modda dimedrol molekulasi tarkibiga kiradi:



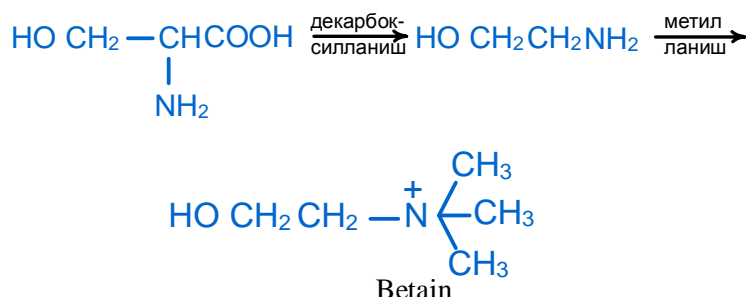
Dimedrol tibbiyotda allergiyaga qarshi vosita va kuchsiz uyqu keltiruvchi modda sifatida qullanadi.

Holin (trimetil-2-gidroksietilammoniy) gidroksid ham aminospirtlarga kiradi va sun'iy usul bilan quyidagicha olinadi:



U murakkab lipidlarning tarkibiga kiradi va darmondorisimon modda sifatida katta ahamiyatga ega. Holin organizmda yog almashinuvini boshqaradi.

Inson organizmda holin serin deb ataladigan aminokislotadan quyidagicha xosil bo'ladi:



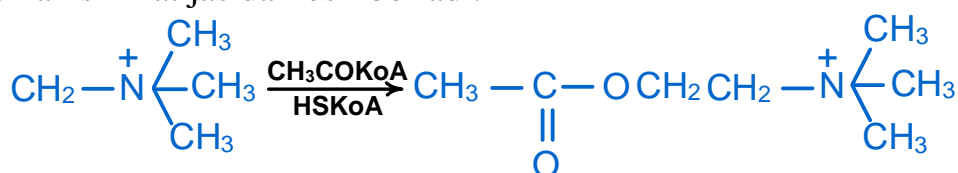
Hosil bo'lgan erkin holinning in vivo oksidlanishi natijasida betain deb ataladigan bipolyar ion xosil bo'ladi:



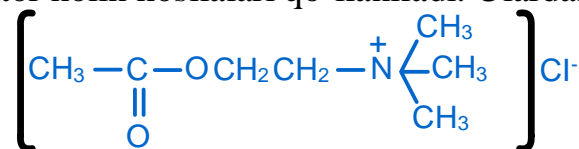
Betain organizmda ko'p sodir bo'lib turadigan transmetillash reaksiyalarida metil guru-larning manbai bo'lib hizmat qiladi.

Holinning murakkab efirlari muhim ahamiyatga ega. Uning fosfat kislotasi bilan hosil qilgan murakkab efiri organizm uchun muhim bo'lgan fosfolipidlar tarkibiga kirsa, holin bilan sirka kislotaning o'zaro ta'sirlanishidan hosil bo'lgan murakkab efir - atsetilholin nerv to'qimalarida nerv impulslarni utkazishda vositachidir.

Inson organizmda atsetilholin holinning atsetilkoferment A yordamida atsillanishi natijasida hosil bo'ladi:



Tibbiyotda qator holin hosilalari qo'llaniladi. Ulardan biri

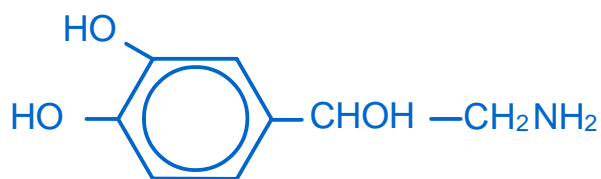
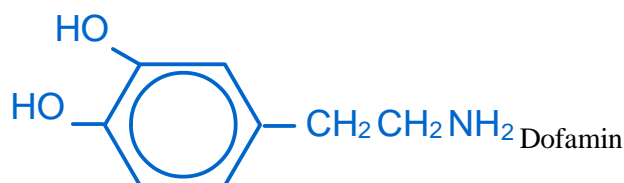


atsetilholinhlorid

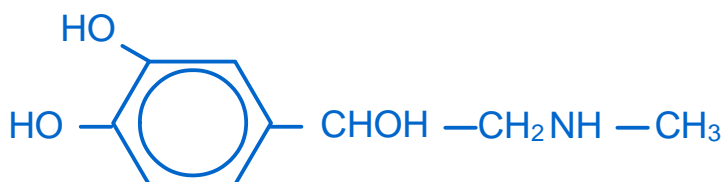
qon (tomirlarni kengaytiruvchi vosita sifatida ishlatiladi).

Karbomolholin - hlorid (holinuretan) - holin bilan karbamin kislotaning murakkab efiri holindan faolroq va o'zoqroq ta'sirga ega, chunki u organizmda holinesteraza fermenti bilan gidrolizlanmaydi. Suktsinilholinyodid (ditilin) -holin bilan kahrabo kislotaning murakkab efiri organizm mushaklarini bo'shashtiruvchi ta'sirga ega.

Inson organizmda pirokatehin qoldigini saqlagan aminospirtlar muhim ro'l o'ynaydi. Bu birikmalar umumiy nom bilan kateholaminlar deb yuritiladi. Kateholaminlar - biogen aminlarning namoyandasi bo'lib, organizmda metabolizm jarayonlari natijasida hosil bo'ladi. Kateholaminlarga dofamin, noradrenalin va adrenalin kirib, ular organizmda aminokislota - fenilalanindan hosil bo'ladi:



Noradrenalin



Adrenalin

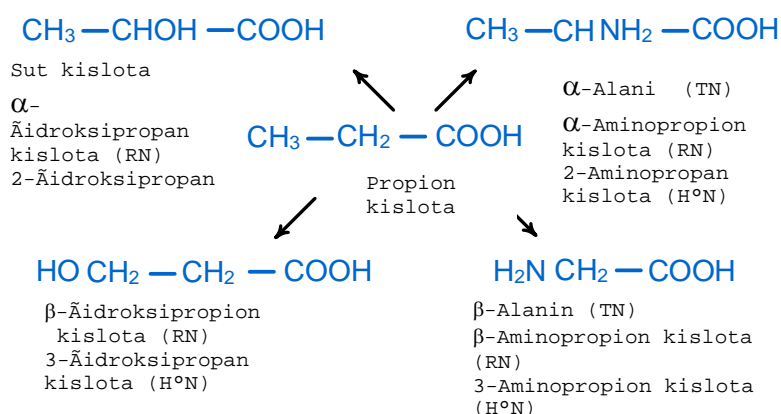
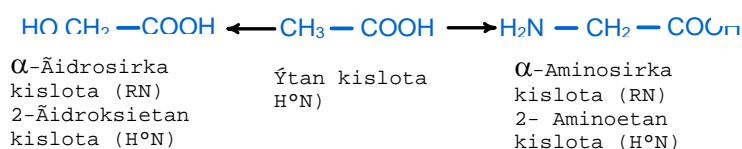
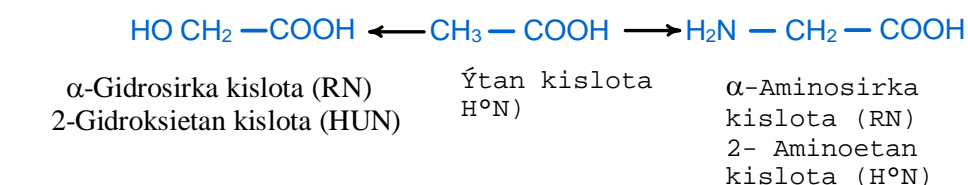
Kateholaminlar ishtirokida simpatik nervlarning uchlariga nerv impulslari utkaziladi. Shuning uchun ham bu moddalar faqat qon bosimiga ta'sir etmay, balki hayot faoliyatining boshqa ko'p tomonlariga ham ta'sir qiladi.

Kateholaminlardagi pirokatehin tarkibiy qismini sifat jihatdan aniqlash uchun

ularga dastlab FeCl₃ eritmasi qo'shiladi. Bunda yashil rangli eritma hosil bo'ladi. Sungra bu eritmaga ammiak qo'shilsa, u to'q qizil rangga bo'yaladi.

12.2. GIDROKSI- VA AMINOKISLOTALAR

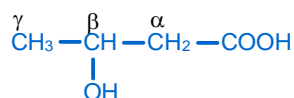
Kislota radikalidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining spirt gidroksiliga almashinishi natijasida hosil bo'ladigan kislotalar hosilasi gidroksikislotalar deyiladi. Agar kislota radikalidagi vodorod atomlari gidroksil guruhlarga emas, balki aminoguruhlarga almashtirilsa, aminokislotalar deb ataladigan kislota hosilalari olinadi.



Huddi shu usul bilan n-moy kislotalardan uchta izomer gidroksi yoki aminokislotalarni keltirib chiqarish mumkin.

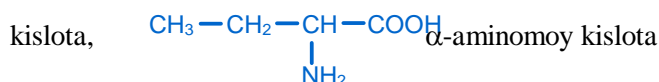
Nomlar majmui. Gidroksi- va aminokislotalarning ko'pchiligi asosan trivial nom bilan ataladi. Masalan, tarkibida uchta uglerod atomi saqlagan bir asosli gidroksikislota SN₃ - SNON -SOON birinchi marta sutda topilgani uchun sut kislota, to'rt uglerodli ikki asosli gidroksikislota NOOS - SNON - SN₂ - SOON birinchi marta olmada topilgani uchun olma kislota deb yuritiladi. Ikkita uglerod atomi tutgan aminokislota H₂N -SN₂ -SOON glikokol (glitsin) deb ataladi. U shirin ta'mga ega bo'lib, birinchi marta "ayvon elimi"dan ajratib olingan (grekcha "glycos" - shirin va "kolla" - elim so'zlaridan glikokol kelib chiqqan).

Gidroksi- va aminokislotalarni ratsional nomlar majmuiga ko'ra atashda karboksildan keyingi uglerod atomlarini grek alfaviti bilan belgilab, gidroksil yoki aminoguruhning urni ko'rsatiladi va kislota nomiga gidroksi- yoki amino- old qo'shimchasi qo'shib o'qiladi.

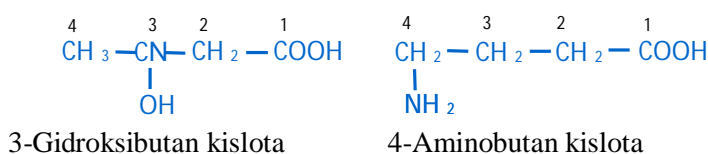


Shunga binoan

β -gidroksimoy



deb yuritiladi vahokazo. Gidroksi- va aminokislotalarni halqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha atashda uglevodorod zanjiri karboksildan boshlab tartibli raqamlanadi, gidroksil yoki aminoguruh tutgan uglerod atomining tartib raqami ko'rsatilib mos keladigan kislota nomiga gidroksi- yoki amino- old qo'shimchasi qo'shib aytiladi, masalan:

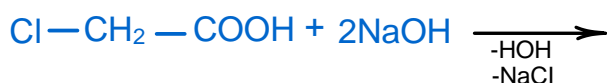


12.3. Olinish usullari.

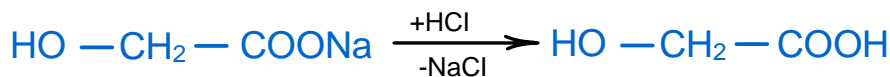
Gidroksi- va aminokislotalar olishning umumiy va qator o'ziga hos usullari mavjud bo'lib, quyida biz ular bilan tanishib chikamiz.

1. **Biokimyoviy usul bilan olish.** Organizmda fermentlar ishtirokida biokimyoviy sintez yuli bilan biologik muhim gidroksi- va aminokislotalar hosil bo'ladi. Misol tarikasida yog kislotalarning fermentativ β -oksidlanishi natijasida gidroksikislotalar, oqsil moddalarning gidrolizidan aminokislotalar, karbonsuvlardan sut kislota hosil bo'lishini ko'rsatish mumkin.

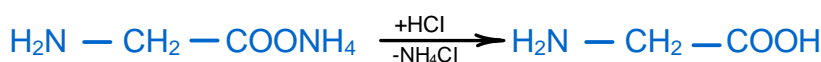
2. **Galoidkislotalardan olish.** Galoidkislotalardagi galogenni gidroksilga almashtirilsa, gidroksikislotalar, aminoguruhga almashtirilganda esa aminokislotalar hosil bo'ladi, masalan:



Monohlorsirka kislota



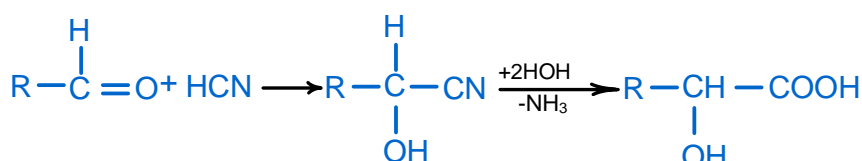
Glikokol kislota



Glikokol

Bu usul yordamida α -, β -, I-gidroksi- va aminokislotalarni olish mumkin.

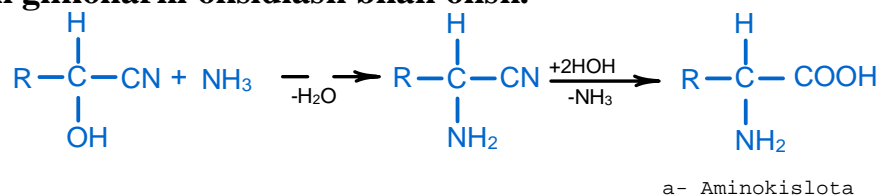
3. **Aldegid va ketonlardan olish.** Aldegid va ketonlarga tsianid kislota ta'sir ettirib, hosil bo'lgan gidroksinitrillarni gidrolizlansa, gidroksikislotalar hosil bo'ladi.



Aldegid Glikokol aldegid α-Gidroksikislota

Agar α-gidroksinitrilga ammiak ta'sir ettirib, so'ngra gidrolizlansa α-aminokislotalar hosil bo'ladi.

4. Molekularida kamida bitta birlamchi spirt grupp (-SN₂ON) bo'lgan glikollarni oksidlash bilan olish.



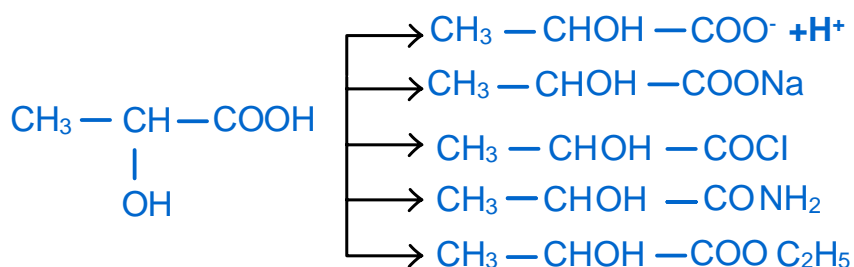
12.4. Fizikaviy hossalari.

Bir asosli gidroksikislotalarning boshlangich namoyandalari quyuq suyuqlik yoki qattiq modda bo'lib, suvda yahshi eriydi.

Aminokislotalar qattiq kristall moddalar bo'lib, suvda yahshi eriydi. Ko'pchilik gidroksi- va aminokislotalar molekularida asimmetrik uglerod atomi bo'lganidan, ular optik faol moddalar hisoblanadi.

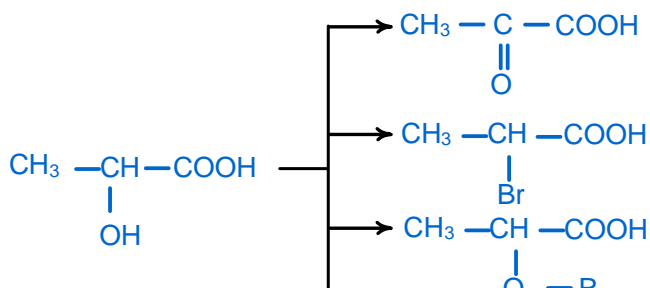
12.5. Kimyoviy hossalari.

Gidroksikislotalar molekulasida gidroksil va karboksil, aminokislotalarda esa aminoguruh va karboksil guruhlar bo'lganligi uchun ular shu funktsional guruhlar hisobiga turli kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Chunki, karboksil - SOON guruh hisobiga bu birikmalar kislotali tabiatni namoyon qiladi, dekarboksillanishga moyil bo'ladi, to'zlar, hlorangidridlar, amidlar va murakkab efirlar hosil qiladi. Masalan:

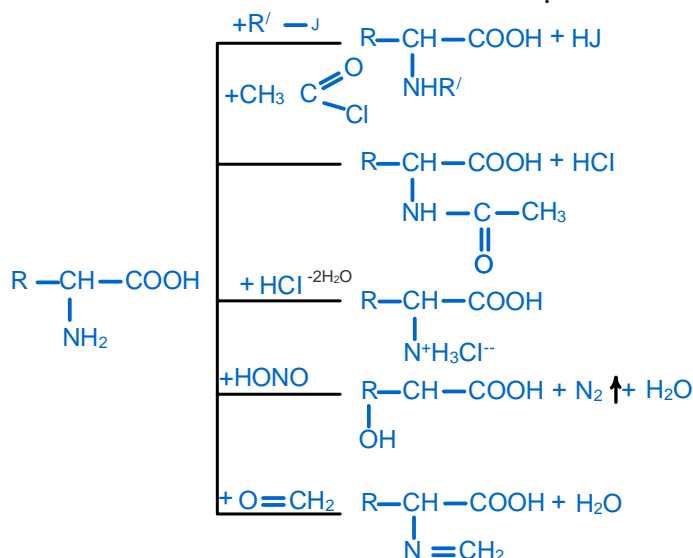


Bu reaksiyalar ham gidroksikislotalar, ham aminokislotalar uchun umumiy reaksiyalar hisoblanadi.

Bundan tashqari, gidroksikislotalarda gidroksil guruhni oksidlash, galogenga almashtirish, oddiy va murakkab efirlarga aylantirish mumkin, masalan:



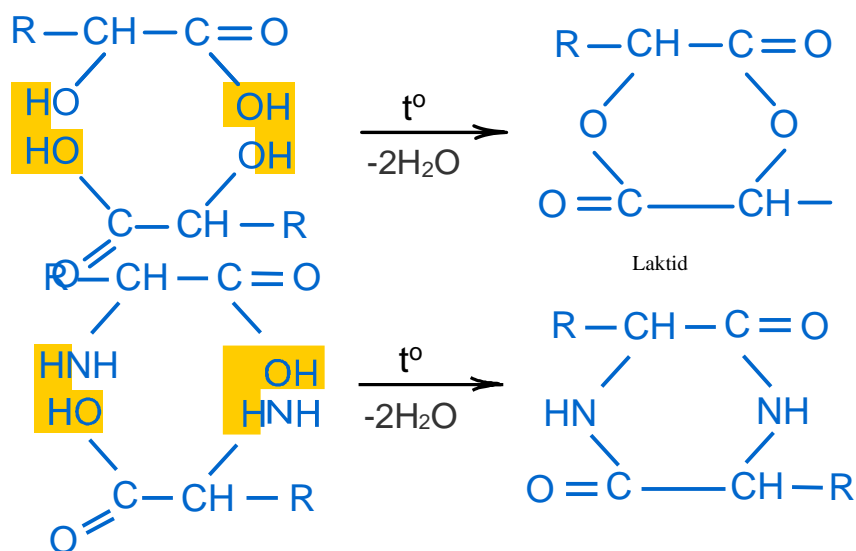
Nihoyat, aminokislotalarda amino guruhni alkillash, atsilash, uning hisobiga to'z hosil qilish, aminsizlanish reaksiyasini utqazish va N- metilenhosilalar olish mumkin:



12.5.1. O'ziga xoc hossalari.

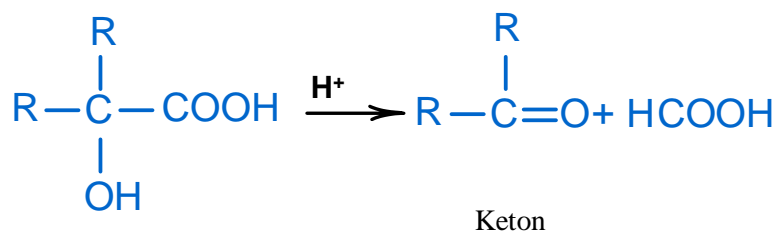
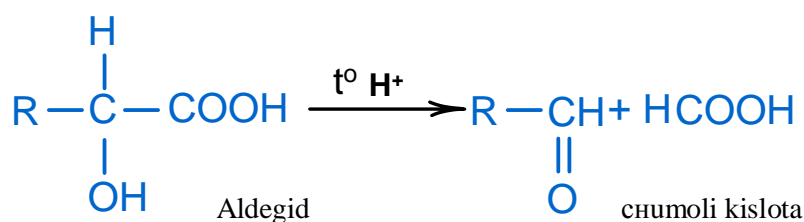
Yuqorida ko'rib utilgan kimyoviy hossalardan tashqari gidroksikislotalar spirt gidroksil guruhi bilan karboksil guruhning, aminokislotalar amino guruh bilan karboksil guruhning o'zaro ta'siri bilan bog'lik bo'lgan turli hil reaksiyalarga kirishadi. Quyida shu reaksiyalarni ko'rib chiqamiz.

1. **α -Gidroksi- va α -aminokislotalar qizdirilganda molekulalararo degidratlanish sodir bo'ladi.** Bunda kislotalaning ikki molekulasidan ikki molekula suv ajralib chiqib kislorod yoki azot saqlagan olti a'zoli geterohalkalar hosil bo'ladi. Kislorod saqlagan geterohalkalar laktidlar deb atalsa, azot saqlaganlari - diketopiperazinlar deb ataladi.

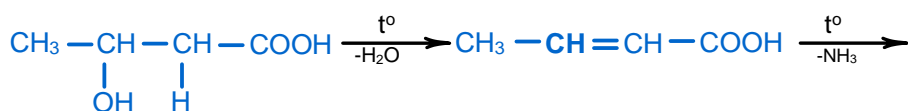


Laktidlar va diketopiperazinlar kimyoviy jihatdan halqali murakkab efirlar yoki amidlar bo'lib, ular gidrolizlanganda yana dastlabki α -gidroksi- yoki α -aminokislotalar hosil bo'ladi.

Agar α -gidroksikislotalar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida qizdirilsa, ular parchalanib chumoli kislotasi va aldegid yoki keton hosil bo'ladi:

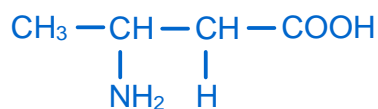


2. β -Gidroksi- va β -aminokislotalar qizdirilganda suv yoki ammiak chiqadi va α , β -to'yinmagan kislotalar hosil bo'ladi.



β -Gidroksimoy kislota

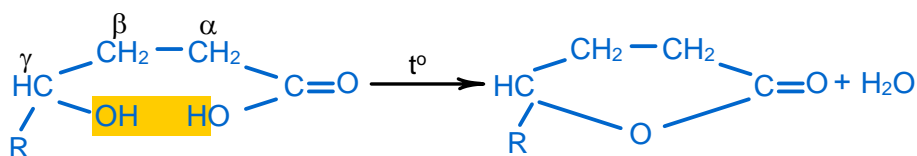
Kroton kislota

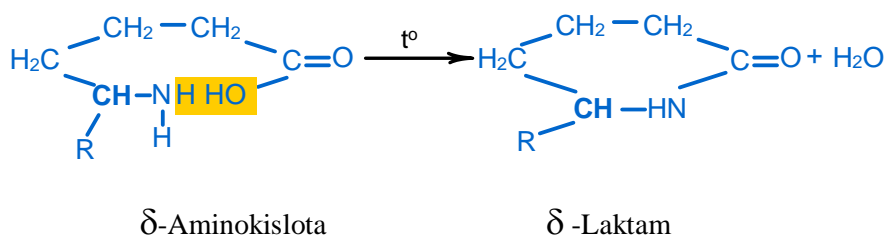
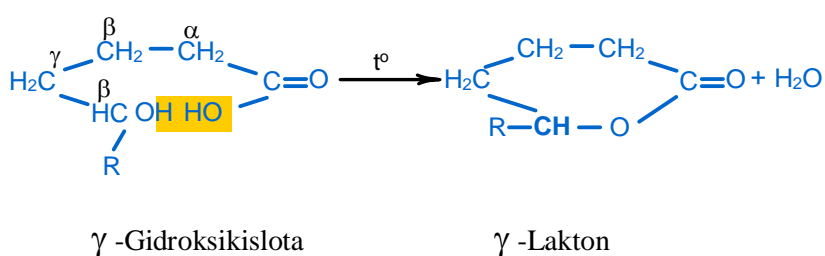
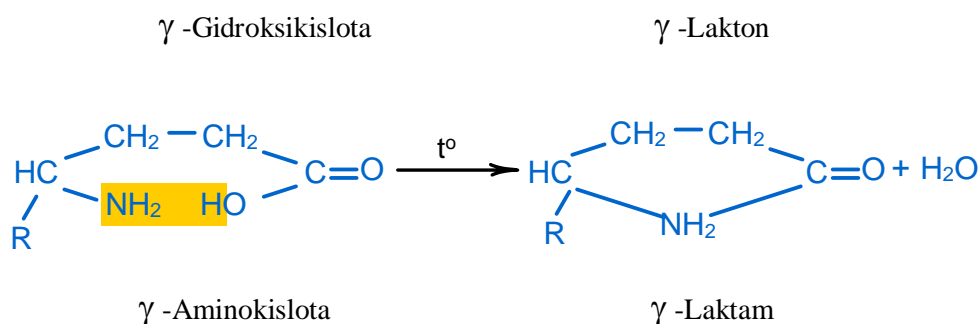


β -Aminomoy kislota

Bu eliminatsiyalanish reaksiyalarining oson borishi karboksil guruhga nisbatan α -holatda joylashgan metilen guruh vodorod atomlari SN-kislotaliligining yuqoriligi bilan tushuntiriladi.

3. γ -va β -Gidroksi- va γ , δ -aminokislotalar qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanish sodir bo'lib, γ - va δ -gidroksikislotalardan laktonlar, γ - va δ -aminokislotalardan esa laktamlar hosil bo'ladi:





Laktonlar halqali murakkab efirlar bo'lsa, laktamlar ichki halkali amidlardir. Ular kislotali yoki ishqoriy sharoitda gidrolizlanib dastlabki gidroksi- yoki aminokislotalarga aylanadi.

Shunday qilib, hosil bo'lgan moddalarning hiliga qarab α -, β -, γ -, δ -gidroksi va aminokislotalarni farq qilish mumkin.

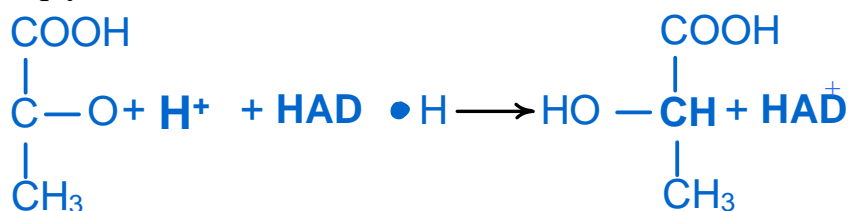
12.6. Biologik ahamiyatga ega bo'lgan vakillari.

Glikol kislota NOSN_2 -SOON gidroksikislotalarning eng oddiy namoyandasi. U ko'pchilik usimliklarda, jumladan, lavlagi va o'zumda uchraydi.

Sut kislota. SN_3 - SNON -SOON tabiatda keng tarqalgan muhim gidroksikislotalardan biridir. U organizmda sut tarkibidagi laktoza, shuningdek, sabzovot va mevalar tarkibidagi boshqa uglevodlarning sut kislotali bijgishi natijasida hosil bo'ladi. Sut kislota qatiq, kefir, to'zlangan karam, bodring, pomidorlar tarkibida bo'ladi.

Sut kislota molekulasida assimetrik uglerod atomi bo'lgani uchun u ikkita enantiomer shaklida mavjud bo'ladi. Inson organizmida L-(+) - sut kislota, ya'ni guusht-sut kislota glyukoza ning biokimyoviy o'zgarishlaridan hosil bo'ladi. Inson

jadal ishlaganda mushaklarda sut kislota yigiladi va mushaklarda o'ziga hos ogrikning paydo bo'lishiga olib keladi. Sut kislota yigilib kolishining sababi kislrod etishmasligi bo'lib, buning oqibatida piroo'zum kislota NAD *N ta'sirida sut kislotaqacha qaytariladi:



Piroo'zum kislota

L- (+) - sut kislota

Dam olish jarayonida inson organizmidagi kislrod zapasi qayta tiklanadi va sut kislota yana piroo'zum kislotaqacha oksidlanadi.

Sut kislota kuchli gigroskopik modda, tarkibida doimo suv bo'ladi. Uning tarkibidagi suv chiqarib yuborilganda 150⁰S da suyuqlanadigan kristallga aylanadi. Sut kislota 80% li sirop (Acidum lacticum) ko'rinishida kuydirish uchun ishlatiladi. Hozirgi vaqtda uning ikki valentli temir bilan hosil qilgan to'zi (SN₃-SNON-SOO)₂Fe*3H₂O ham ishlatilmoqda. Sut kislotaqan tuqimachilik va teri sanoatida ham foydalaniladi.

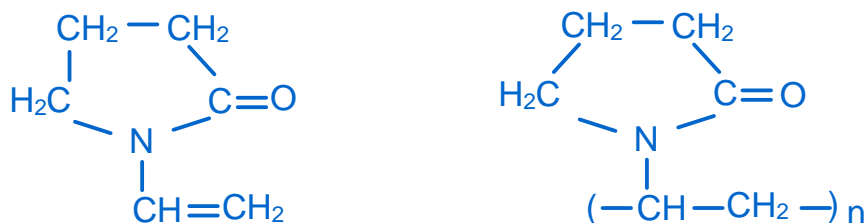
γ -Gidroksimoy kislota HOCH₂-CH₂-COOH behush qiluvchi ta'sirga ega, zaharli emas. U natriyli to'zi holida HOCH₂-CH₂-CH₂-COONa uyqu keltiruvchi, shuningdek ba'zi operatsiyalarda ogriq qoldiruvchi modda sifatida qo'llaniladi.

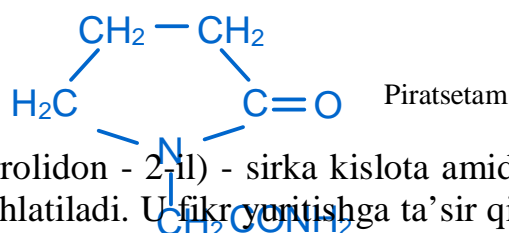
α-Alanin CH₃-CH(NH₂)-COOH 295⁰S suyuqlanadigan kristall modda, tabiatda uchraydi, qutblangan nur sathini ungga buradi. U ipak oksili gidrolizlanganda ko'p miqdorda, boshqa oksil moddalar gidrolizlanganda esa oz miqdorda hosil bo'ladi.

β-Alanin H₂NCH₂-CH₂-COOH birinchi marta V. S. Gulevich tomonida mushaklarda dipeptid holida topilgan. β-Alanin koferment A ning tarkibiy qismi bo'lgan pantoten kislota tarkibiga kiradi.

γ-Aminomoy kislota H₂NCH₂-CH₂-CH₂-COOH bosh miyada modda almashinuvida ishtirok etadi. U tibbiyotda gammalon yoki aminolon nomi bilan asab kasalliklarini davolashda ishlatiladi. γ-Aminomoy kislotaqaning hosilasi γ-Amino- β-fenilmoy kislota gidrohlrid to'zi holida HCl*H₂NCH₂-CH(C₆H₅)-CH₂-COOH tibbiyotda fenibut nomi bilan trankvilizator sifatida ishlatiladi.

Ma'lumki, γ-aminokislotalar qizdirilganda γ-laktam hosil qiladi (yuqoridagi reaksiyaga qarang). γ-Aminomoy kislota laktami γ-butirolaktam yoki pirrolidon-2 deb ataladi. Pirrolidon-2 hosilalari tibbiyotda keng ishlatiladi. Chunonchi, 1-vinilpirrolidon2 ning polimeri - polivinilpirrolidon-2 ning polimeri - polivinilpirrolidon qon plazmasi o'rnida qo'llanadi.





(1 - Pirrolidon - 2-yl) - sirka kislota amidi tibbiyotda piratsetam yoki nootropil nomi bilan ishlatiladi. U fikr yuritishga ta'sir qiladigan moddalar - "nootrop" moddalarning birinchi namoyandasi hisoblanadi.

8-Aminokapron kislota $H_2N(CH_2)_5-SOON$ qon tuhtatuvchi ta'sirga ega bo'lgan moddadir.

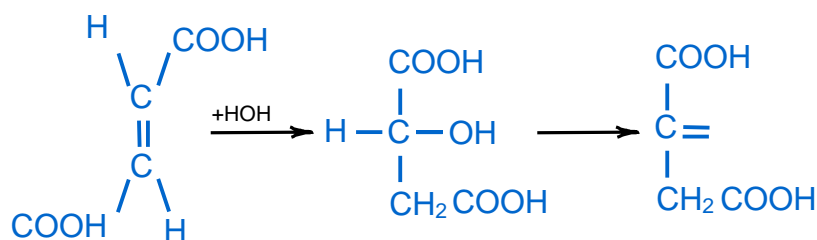
Apelsin sharbatida α -aminokislotalardan lizin, valin, glitsin va fenilalanin bo'ladi. Hurmo tarkibida esa erkin aminokislotalar, shu jumladan ettita aminokislotalar: valin, leytsin, lizin, metionin, treonin, triptofan va fenilalanin borligi aniqlangan. Bundan tashqari, hurmo mevasining tarkibida 15-25 % shakar, asosan glyukoza va fruktoza, S darmondorisi va temir moddasi bo'ladi.

12.7. IKKI VA UCH ASOSLI OKSIKISLOTALAR

Tabiatda ko'p asosli oksikislotalar keng tarqalgan bo'lib, ular organizmdagi biokimyoviy jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Olma kislota (monogidroksiqahrabo kislota)



mevasida, go'za bargida sof holda yoki to'z holda bo'ladi. Olma kislota trikarbon kislotalar davrasida fumar kislota gidratlanishidan hosil bo'ladi, so'ngra esa u NAD^+ bilan oksidlanib oksalat sirka kislotaga aylanadi:



Fumar kislota

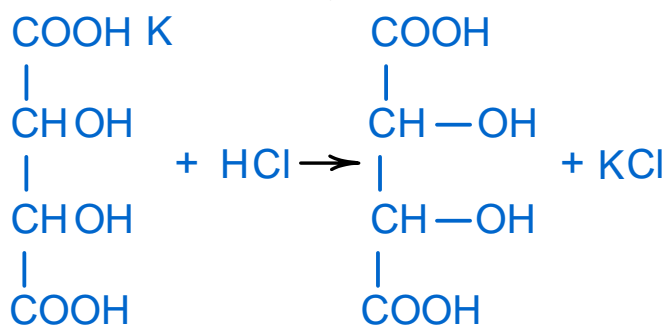
Olma kislota

Oksalat sirka
kislota

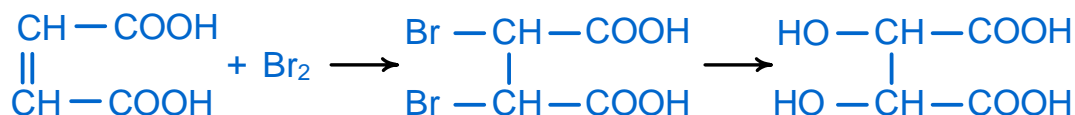
Olma kislota asimmetrik uglerod atomi saqlagani uchun o'ngga va chapga buruvchi izomerlar ko'rinishida hamda ratsemik shaklda mavjud bo'la oladi. Tabiatda olma kislota chapga buruvchi izomer holda uchraydi. Tabiiy olma kislota $100^{\circ}S$ da suyuqlanadigan kristall moddadir. U kislota va spirtlarning kimyoviy hossalari qaytaradi.

Vino kislotalar (digidroksiqahrabo kislotalar) NOOS-SNON-SNON-SOON ning turtta ko'rinishi mavjud bo'lib, ular D-(+) - vino kislota, L-(-) - vino kislota, o'zum kislota va mezovino kislotalar deb ataladi. D-(+) - vino kislota o'zum vinosi

tayyorlash vaqtida bochkalarda cho'kib holadigan cho'kma - "vino toshi" dan mineral kislotalar ta'sir ettirib ajratib olinadi:



Undan tashqari, vino kislota sintez yuli bilan malein kislotadan olish mumkin. Bunda dastlab malein kislotaga brom ta'sir ettirilib, dibromqahrabo kislota hosil qilinadi. So'ngra esa dibromqahrabo kislota gidrolizlab vino kislota olinadi:



D-(+) vino kislota 170⁰ S da suyuqlanadigan kristall modda, suvda va spirtda yahshi, efirda yomon eriydi.

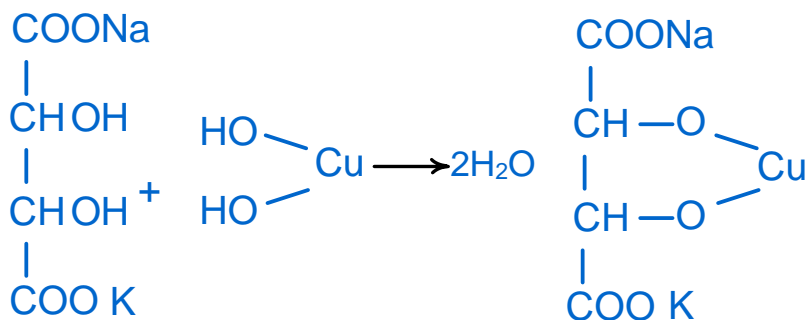
L-(-)-vino kislota hossalari ji-atdan D-(+)-vino kislotadan farq qilmaydi.

O'zum kislota suv bilan 204⁰S da suyuqlanadigan kristallogidrat (2C₄H₆O₆*H₂O) hosil qiladi, ratsemat, suvda optik faol vino kislotalarga nisbatan yomon eriydi.

Sof mezovino kislota 140⁰S da suyuqlanadigan kristall modda, u ham o'zum kislota kabi suv bilan kristallogidrat hosil qiladi (S₄N₆O₆*H₂O).

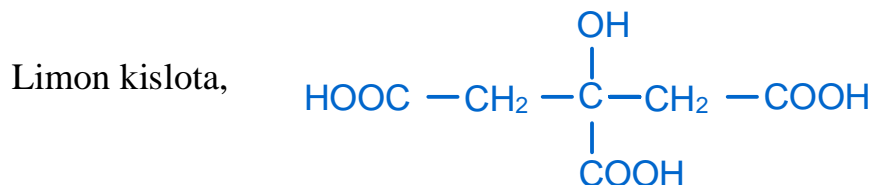
Vino kislota kimyoviy hossalari jihatdan ikki asosli kislotalarning, ko'p atomli spirtlarning hamda oksikislotalarning hossalari qaytaradi. Vino kislota kalium natriyli to'zi to'rt molekula suv bilan kristallogidrat NaOOC-SNON-SNON-COOK*4N₂O hosil qiladi va segnet to'zi deb ataladi.

Agar hosil bo'lgan segnet to'zi eritmasiga mis gidroksid ta'sir ettirilsa, mis gidroksidning chukmasi erib ketadi va to'q ko'k rangdagi eritma hosil bo'ladi. Bu reaksiyasi soddalashtirgan holda quyidagicha ifodalash mumkin:

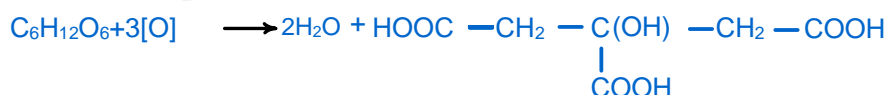


Hosil bo'lgan eritma feling suyuqligi deb yuritiladi va qaytaruvchi moddalar - aldegidlar, shakarlar kabi moddalarni aniqlashda hamda ularning miqdorini belgilashda reaktiv sifati da qo'llanadi.

Vino kislota tibbiyotda "vishillaydigan kukun" (vino kislotaning soda bilan aralashmasi) hoida kuchsiz surgi dori sifatida, ishkorlar bilan zaharlanganda esa zaharni kesuvchi modda sifatida, oziq-ovqat sanoatida limonadlarga ta'm beruvchi modda sifatida ishlatiladi.

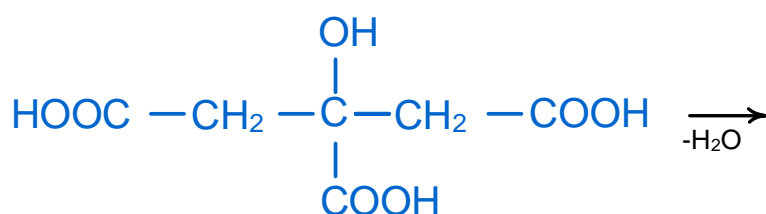


uch asosli gidroksikislotalarning namoyandasi bo'lib, limon apelsin, lavlagi, hujagat (malina), o'zum, olcha kabi mevalarda, shuningdek, tamaki hamda go'za barglarida bo'ladi. Olimi A. A. Shmuk tomonidan sanoatda tamaki barglaridan limon kislota olish texnologiyasini ishlab chiqdi. Limon kislotani, shuningdek, biokimyoviy usul bilan, yarim glyukozani ba'zi bir mikroorganizmlar yordamida bijg'itish yuli bilan olinmoqda.

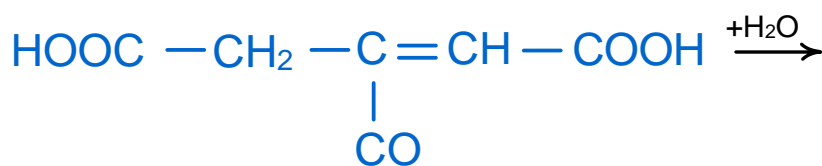


Trikarbon kislotalar davrasida limon kislotaning biosintezi oksalatsirka kislota va atsetilkoferment A dan aldol qondensatlanish tipidagi reaksiya bo'yicha boradi.

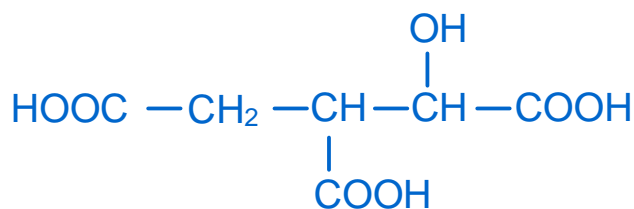
Keyinchalik limon kislota β -gidroksikarbon kislota sifatida degidratlanib tsis - aqonit kislotaga aylanadi, u o'z navbatida gidratlanib izolimon kislotaga utadi:



Limon kislota



tsis - Aqonit kislota

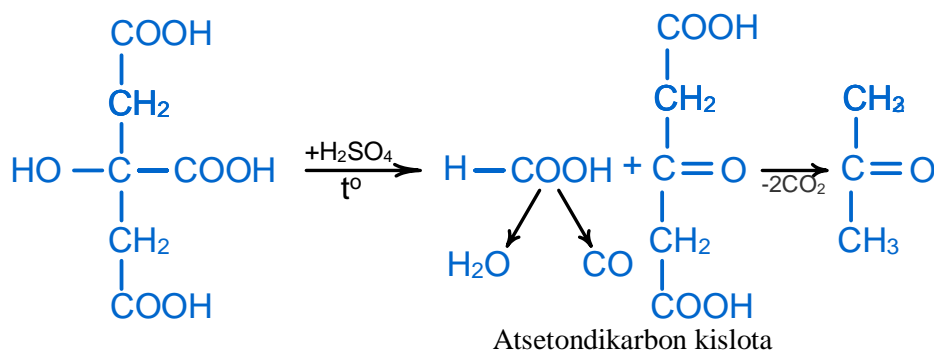


Izolimon kislota

Limon kislota - kristall modda. U bir molekula suv bilan kristallanadi. Hosil bo'lgan monogidrat 70-750⁰S da, suvsiz limon kislota esa 153⁰S da suyuqlanadi. Suvda va spirtida yaxshi eriydi.

Limon kislota kimyoviy hossasi jihatdan ko'p asosli kislotalarning, α -hamda β -gidroksikislotalarning hossalarini qaytaradi. Masalan, limon kislota natriy asosi bilan reaksiyaga kirishib o'rta va nordon to'zlar hosil qiladi. Uning o'rta to'zi natriy tsitrat, nordon to'zlari esa natriy gidrotsitrat deb ataladi.

Agar limon kislota sulfat kislota bilan qizdirilsa, limon kislota α -gidroksikislota kabi parchalanib chumoli kislotasi va atsetondikarbon kislotaga aylanadi. Keyingi bosqichda esa chumoli kislotasi suv va uglerod (II)-oksidga, atsetondikarbon kislota esa dekarboksillanib atsetonga utadi:



Limon kislota tibbiyotda qonni o'zok vaqt saqlashda hamda ishqorlar bilan zaharlanganda zaharni kesuvchi modda sifatida ishlatiladi.

Limon mevasining tarkibida organik kislotalar, turli glikozidlar, efir moyi, fitotsidlar, shakar moddalari, darmondorilar, mineral moddalar bor. Halq tabobatida limon mevasi qadrlanadi, u turli hil hastaliklarni davolashda yahshi natijalar beradi. Limon mevasi me'da kasalligida, jigar (sarik, surunkali gepatit), ut yullari (utkir va surunkali holetsistit), buyrak hastaliklarida keng qullanadi. Limon mevasi shuningdek, bugin va muskullar ogriganda (podagra, bod, radikulit) hamda qon tuhtatuvchi omil sifatida ishlatiladi. Limon shamollaganda, darmon quriganda, tomoq ogriganda, yuqumli hastaliklarda malham bo'ladi.

Limon mevasi homilador ayollarning qon tomirlari kengayishining oldini oladi. Limonda qon bosimini pasaytirish hosiylati bor. Diabet hastaligida ham limon dori sifatida ishlatiladi. Limon zamonaviy tabobatda darmondorilar etishmaganda, parishonhogirlikda, ichki kasalliklarni davolashda, kapillyarlarning turgunligini oshirishda ishlatiladi. Limon tanaga darmon bo'lish bilan birga inson umrini o'zaytiradi ham.

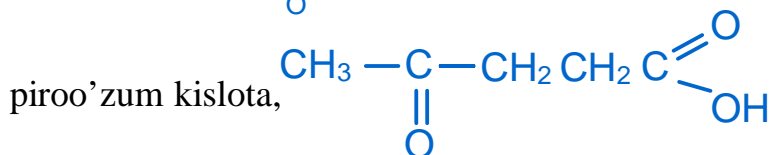
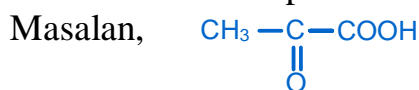
12.8. OKSOKISLOTALAR.

Molekulasida aldegid va karboksil guruhi bo'lgan organik birikmalar aldegidokislotalar, keton va karboksil guruhi bo'lgan birikmalar esa ketonokislotalar deb ataladi. Aldegidokislotalarning eng oddiy namoyandasi gliksil NOOS-SNO kislota bo'lsa, ketonokislotalarniki - piroo'zum $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$ kislota



12.9. Nomlar majmui.

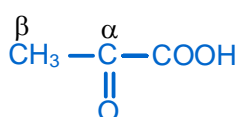
Oksokislotalar ko'pincha empirik nom bilan ataladi.



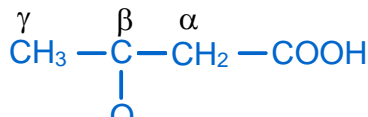
kislota esa levulin kislota deb yuritiladi.

Oksokislotalarni ratsional nomlar majmuida nomlash uchun, oksikislotalardagi kabi, tegishli kislotaning karboksili bilan bevosita boglangan uglerod atomi α , keyingilari esa β , γ va hokazo grek harflari bilan belgilanadi.

So'ngra aldegid yoki keton guruhning o'rni ko'rsatilib, kislota nomi oldiga "keto" so'zi qo'shib ataladi. Shunga ko'ra piroo'zum kislota



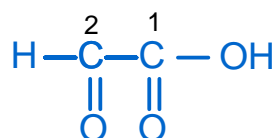
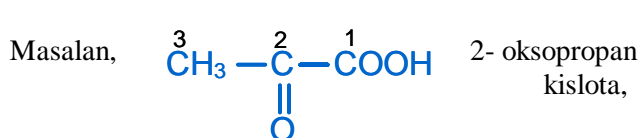
α -ketopropion kislota,



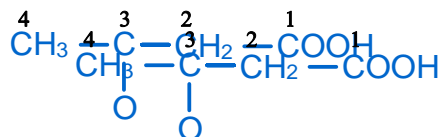
β -ketomoy kislota

deb ataladi.

Oksokislotalarni halqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga ko'ra atashda keton guruhning holati raqamlar bilan ifodalanadi hamda tegishli kislota nomi oldiga "okso" old qo'shimchasi qo'shib ataladi.



2- oksoetan kislota,



3- oksobutan kislota

12.10. Olinish usullari.

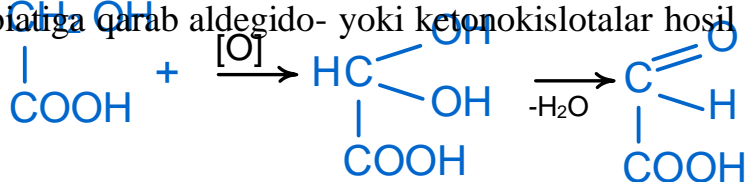
Ba'zi bir oksokislotalar, masalan, gliksil va piroo'zum kislotalar tabiatda keng tarqalgandir.

Qovunda 60 ga yaqin hushbuy hid taratuvchi tarkibiy qismlar: aldegidlar, ketonlar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, aldegidkislotalar, ketonkislotalar va boshqalar bor. Ular, asosan, sintetik usullar bilan olinadi. Bu usullarda yo karboksil saqlagan birikmalarga karbonil guruh kiritiladi, yoki aksincha, oksobirikmalarga

karboksil guruh kiritiladi.

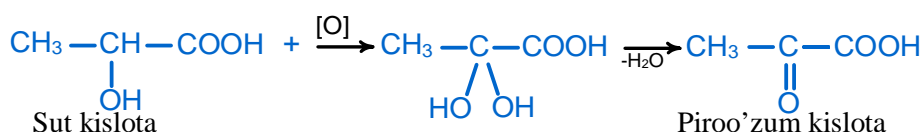
Olinish usullari:

1. **Oksikislotalarii oksidlab olish.** Oksikislotalar oksidlanganda ularning tabiatiga qarab aldegido- yoki ketonokislotalar hosil bo'ladi. Masalan:



Glikol kislota

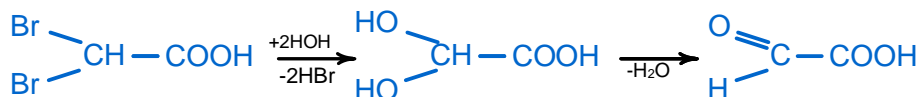
Gliksil kislota



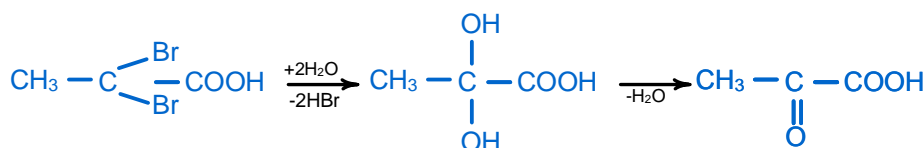
Sut kislota

Piroo'zum kislota

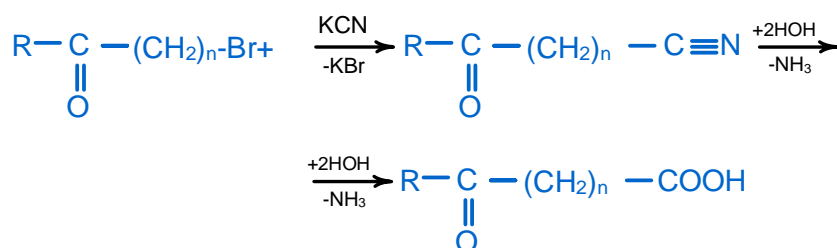
2. **Digalogenli kislotalarni gidrolizlab olish.**



Dibromsirka
kislota



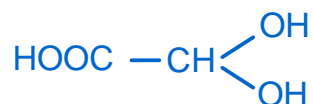
2,2 - Dibrompropan
Kislota



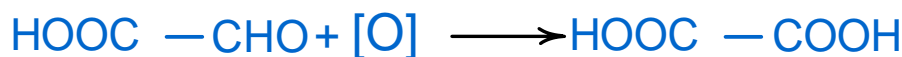
12.11. Kimyoviy xossalari.

Kimyoviy reaksiyalarda aldegidokislotalar aldegid va kislotalarning hossalari, ketonokislotalar - keton va kislotalarning hossalari namoyon qiladi.

Gliksil kislota NOOS-SNO*N₂O kristallogidrat holida olingan. U tabiatda pishib etilmagan mevalar tarkibida uchraydi, meva pishib etilgan sari uning miqdori kamayib boradi. Gliksil kislotalarning kristallogidrat holida turgun bo'lishi elektronoaktseptor karboksil guruhning ta'siri bilan tushuntiriladi. Karboksil guruh ta'sirida aldegid guruh uglerodida elektron zichlik yana ham kamayadi va shu tufayli u gidroksil guruhlarni mustahkam ushlab turadi:



Glioksil kislotaning juda oson oksidlanib oksalat kislotaga aylanishini ham ana shu ta'sir bilan tushuntiriladi:



Oksalat kislotasi

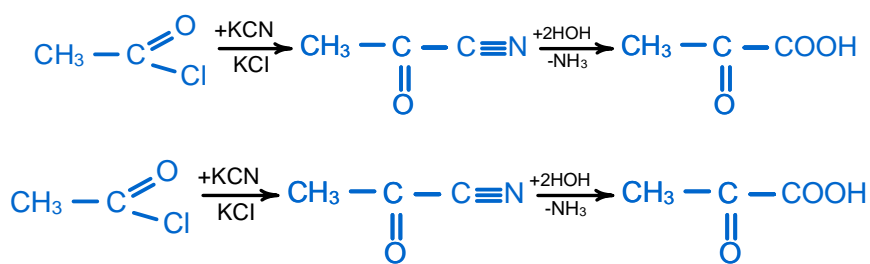
O'z navbatida aldegid guruh ham karboksil guruhga ta'sir qiladi. Bu ta'sir tufayli glioksil kislotasi tegishli sirka kislotaga nisbatan kuchli bo'ladi.

12.11.1. α -oksokislotalar.

Organizmida sodir bo'ladigan biokimyoviy jarayonlarda oksokislotalardan piroo'zum, atsetosirka, oksalatsirka va α -ketoglutar kislotalar muhim rol o'ynaydi.

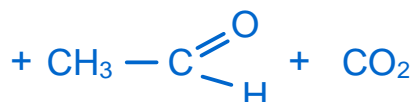
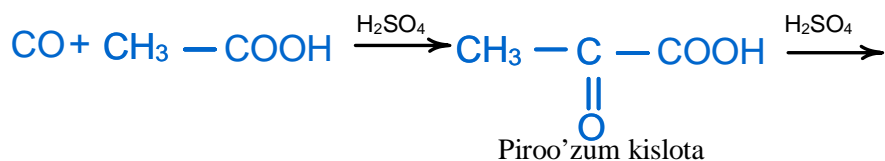
Piroo'zum kislotasi birinchi marta o'zum kislotani qizdirib olingani uchun (nyros - harorat, olov) shunday deb atalgan. U 140°S - da suyuqlanadigan, 165°S da qaynaydigan modda bo'lib, trikarbon kislotalar davrasidagi markaziy birikmalarning biridir. U, shuningdek, uglevodlarning sut kislotali va spirtli bijgishida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlardan biridir.

Piroo'zum kislotani, yuqorida ko'rib utilganidek, sut kislotani oksidlab olish mumkin. Uni, shuningdek, atsetilhlord va kaliy tsianiddan quyidagi usul bo'yicha olish mumkin:

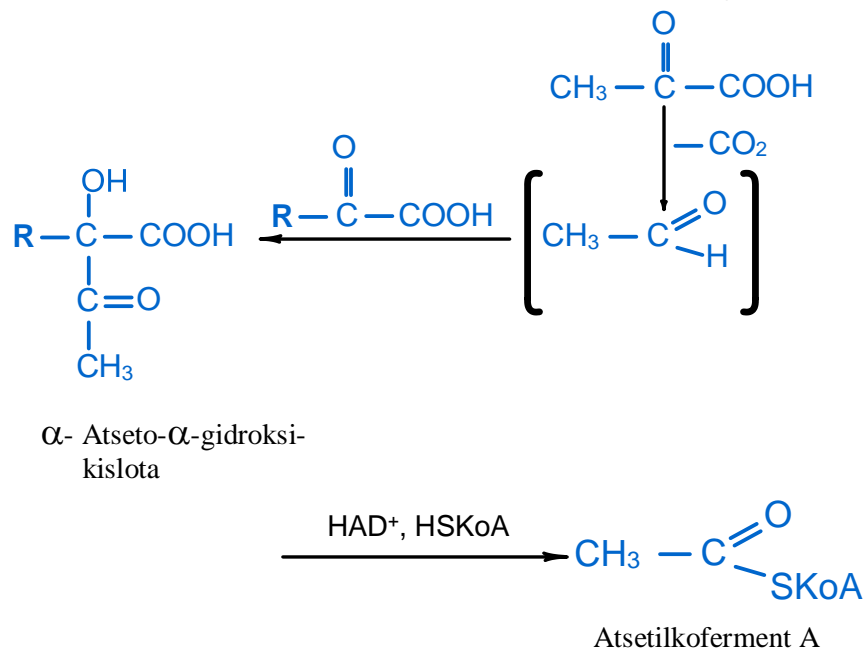


Piroo'zum kislotaning to'zlari piruvatlar deb ataladi. Piroo'zum kislotasi α -ketokislotalar uchun hosil reaksiyalarga kirishadi.

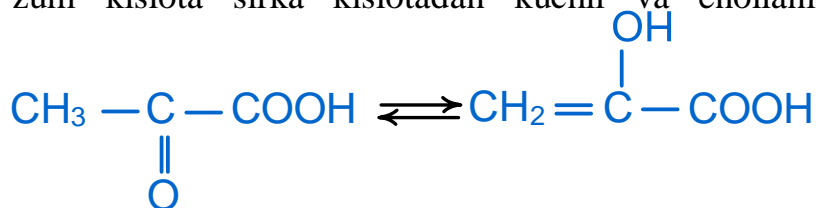
Chunonchi, u suyultirilgan sulfat kislotasi ishtirokida kuchsiz qizdirilganda dekarboksillansa, qontsentrlangan sulfat kislotasi bilan qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasiga kirishadi:



Piroo'zum kislotaning in vivo dekarboksillanishi dekarboksilaza ferment va tegishli koferment ishtirokida boradi. Bunda hosil bo'ladigan atsetaldegid koferment bilan boglangan holda α -ketokislotalarga birikib α -atseto- α -gidroksikislotalar hosil qilishi yoki koferment A ishtirokida atsetilkoferment A gacha oksidlanishi mumkin:

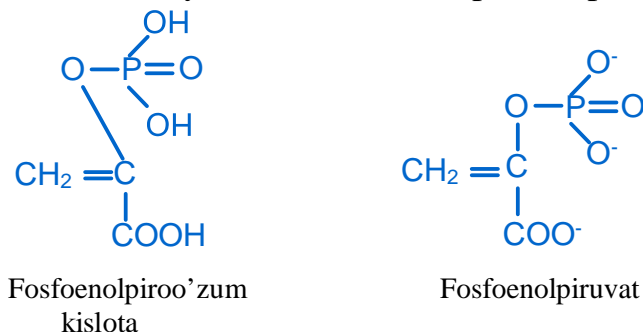


Piroo'zum kislota sirka kislotadan kuchli va enollanish hossasiga ega:

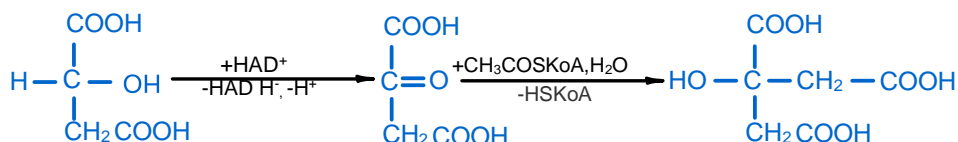


Piroo'zum kislotaning enol shakli

Piroo'zum kislota enol shaklining fosfat efiri fosfoenolpiroo'zum kislota deb ataladi. Shu kislotaning anioni fosfoenolpiruvat deb ataladi va u organizmda glikoliz jarayonida hosil bo'ladi. Keyinchalik fosfoenolpiruvat piruvatlarga aylanadi.

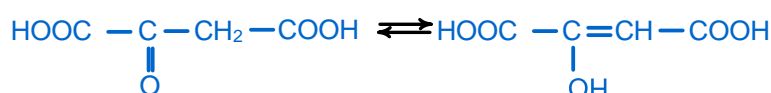


Oksalatsirka kislota ikki asosli ketono kislotalarning namoyandasidir. U normal modda almashinuvi mahsuloti bo'lib, uglevodlarning parchalanishida muhim ro'l uynaydi. U organizmda trikarbon kislotalar davrasida olma kislotaning oksidlanishidan hosil bo'ladi.



Olma kislotasi Oksalatsirka kislotasi Limon kislotasi

Sungra hosil bo'lgan oksalatsirka kislotasi atsetilkoferment A bilan qondensatlanib limon kislotaga aylanadi. Oksalatsirka kislotasi, asosan, enol shaklda bo'lishi aniqlangan.



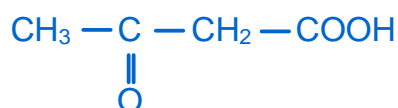
U kimyoviy reaksiyalarda har ikkala shaklida ham ishtirok etadi.



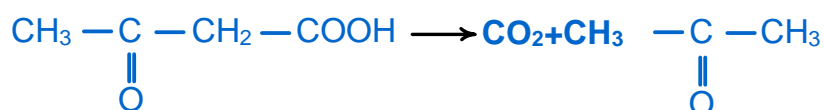
110 S da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, bir vaqtning o'zida ham α -, ham γ -ketokislotasi hisoblanadi. U trikarbon kislotalar davrasida ishtirok etadi va keyinchalik muhim aminokislotalar - glutamin va γ -aminomoy kislotalarga aylanadi.

12.11.2. β -oksokislotalar.

Atsetosirka kislotasi va atsetosirka efiri. Atsetosirka kislotasi kimyoga o'hshash suyuqlikdir.

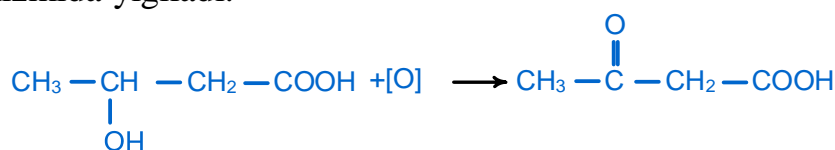


Atsetosirka kislotasi boshqa β -oksokislotalar kabi beqaror birikma bo'lib, u qizdirilganda atseton va karbonat anhidridga parchalanadi:



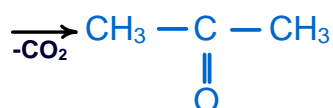
Ammo uning to'zlari, efirlari va boshqa hosilalari turgun birikmalaridir.

Atsetosirka kislotasi organizmda yuqori molekulyar yog kislotalar metabolizm jarayonida hosil bo'ladi va β -gidroksimoy kislotaning oksidlanish mahsuloti sifatida o'zining dekarboksillanish mahsuloti bilan birga diabet bilan og'riqan bemor organizmda yigiladi.



β -Gidroksimoy kislotasi

Atsetosirka kislotasi



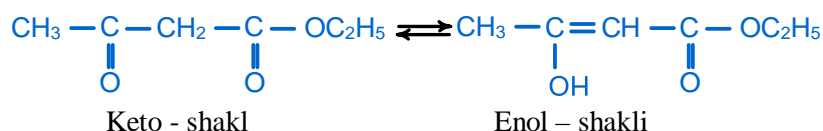
Atseton

β -Gidroksimoy kislota, atsetosirka kislota va atsetonlarning yigindisi "atsetonli jismlar" deb yuritiladi.

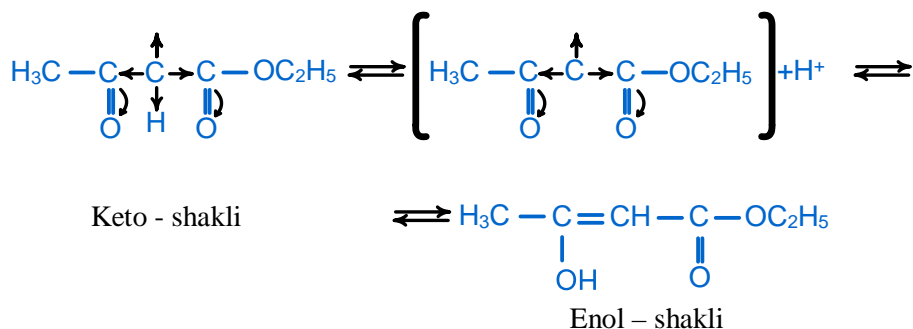
Atsetosirka kislota hosilalaridan eng ahamiyatlisi uning etil efiridir.

Atsetosirka kislotaning etil efiri odatda to'gridan-to'gri atsetosirka efir deyiladi U yoqimli xidga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik, 181°S da qaynaydi.

Atsetosirka efirning kimyoviy hossalarni sinchiklab urganish uning quyidagi ikkita tautomer shakllarning yigindisidan iborat ekanligini kursatdi:



Atsetosirka efir enol shaklining xosil bo'lishi ikkita karbonil gurux orasida joylashgan metilen gypyx vodorodlarining xarakatchanligi bilan bogliq. Elektronlarning ikkala karbonil gurux kislorodiga quyidagi tasvir buyicha siljishi xisobiga metilen guruxning vodorod atomlari ugleroddan o'zilib chiqishi va keton guruxning kislorodiga birikishi mumkin.

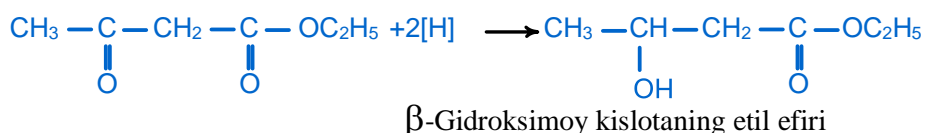


Molekulasida keton yoki enol guruxning mavjudligiga qarab atsetosirka efirning ikki shaklini - keto- va enol-shakllari deb yuritiladi. Enol - shaklining xosil bulish reaksiyasi qaytardir, ya'ni o'z-o'zidan enol - shaklidan yana keto-shakli xosil bo'ladi.

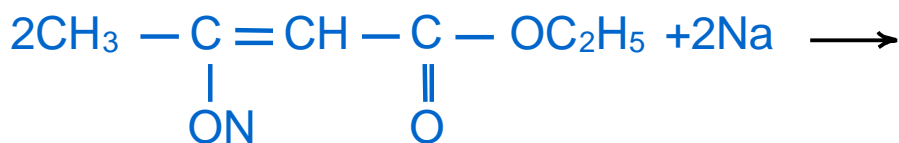
Biri ikkinchisiga o'zaro utib turadigan izomerlar tautomer shakllar yoki tautomerlar deb ataladi. Biz yuqorida kurgan keton va enol guruxlarni bir-biriga utib turish xodisasi ketoenol tautomeriya deb ataladi.

Atsetosirka efirning ikkala shakli xam olim Knorr tomonidan toza xolda ajratib olingan. U yoki bu tautomer shaklning tautomerlar aralashmasidagi miqdori ularning kimyoviy tabiatiga, xaroratga xamda erituvchining qutblanganligiga bogliq. Uy xaroratida atsetosirka efir tautomer shakllari aralashmasidagi keto-shaklning miqdori 93 foizini, enol- shaklniki esa 7 foizni tashkil etadi.

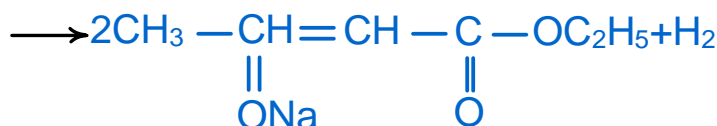
Atsetosirka efir ikki tautomer shaklda bo'lgani uchun keton xamda enollarga hos bo'lgan kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Masalan, u boshqa ketonlar kabi vodorodni, tsianid kislotani biriktirib oladi:



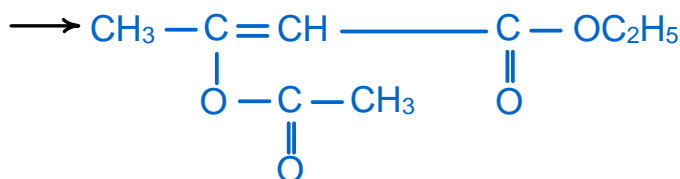
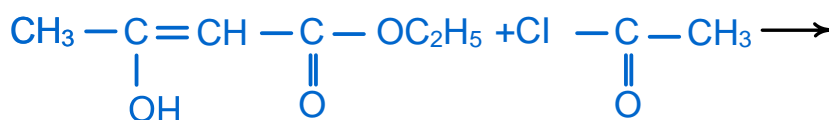
Atsetosirka efir enol-shakli xisobiga natriy metalli, brom, atsetol hlorid hamda temir (III) -hlorid eritmasi bilan reaksiyaga kirishadi:



β -Gidroksikroton kislotaning etil efiri



Natriy atsetosirka efir



α -Atsetoksikroton kislotaning etil efiri

Atsetosirka efir temir (III) -hlorid ta'sirida binafsha rangga buyaladi, atsetosirka efir ta'sirida bromli suvning rangi uchadi. Atsetosirka efir organik sintezlarda, jumladan, turli kislotalar, ketonlar olishda, shuningdek antipirin va amidopirinni sintezlashda dastlabki modda sifatida keng qullaniladi.

13 BOB.

BENZOL QATORIDAGI GETEROFUNKTSIONAL BIRIKMALAR

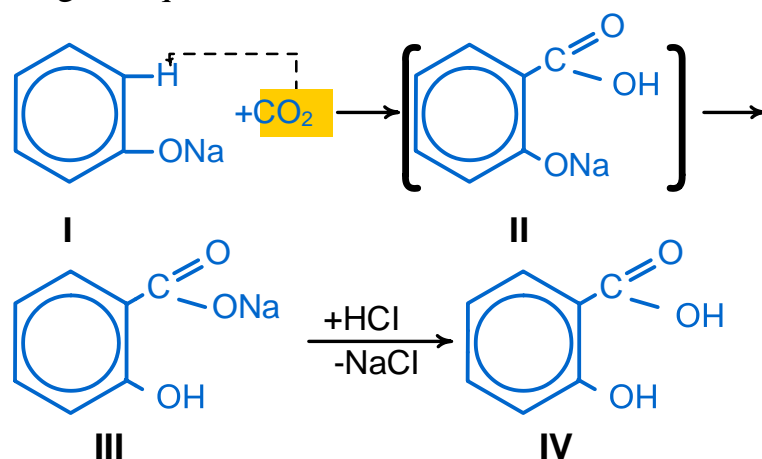
Benzolning monofunksional xosilalari aksariyat zaxarli moddalar bo'lib, ular ko'p tonnali kimyo sanoatida dastlabki yoki oraliq moddalar sifatida keng qullaniladi. Ular jumlasiga fenol, anilin, aromatik qatori galogenli xosilalar kiradi. Benzolning ba'zi bir monofunksional hosilalari, jumladan, benzoy kislota natriyli to'z xolida tibbiyotda balgam kuchiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. U, shuningdek, revmatizmni davolovchi va kuchsiz siydik xaydovchi ta'sirga xam ega.

Benzoy kislota tabiatda peruan va toluan malxamlari tarkibida, ayniqsa benzoy smolasi tarkibida birikma xolda (12 - 18 %) uchraydi. Inson organizmida esa benzoy kislota gippur kislota tarkibida bo'ladi. Gippur kislota aminosirka kislotaning N-benzoilli xosilasi bo'lib, jigarda benzoy va aminosirka kislotalardan xosil bo'ladi va siydik bilan organizmdan chiqarib turiladi. Benzolning geterofunksional xosilalari qator dorivor moddalar ishlab chiqarishda dastlabki moddalar sifatida qullanadi. Bunday geterofunksional xosilalarga salitsil kislota, n-aminobenzoy kislota, sulfanil

kislota va n-aminofenollar kiradi. Quyida biz shu birikmalar va ularning tibbiyotda ishlatiladigan xosilalari bilan tanishib chiqamiz.

13.1. SALITSIL KISLOTA VA UNING HOSILALARI

Salitsil kislota fenolkislotalarning tipik namoyandasidir. Uning kimyoviy nomi o-gidroksibenzoil kislota bo'lib, uchta izomer gidroksibenzoil kislotalar (o-, m-, n-) ning biridir. Salitsil kislota sanoatda Kolbe usuli bilan xosil qilinadi. Bu usulda natriy fenolyatning quruq, kukuni karbonat angidrid bilan avtoklavda bosim ostida (4-5 atm) +125⁰S gacha qizdiriladi.

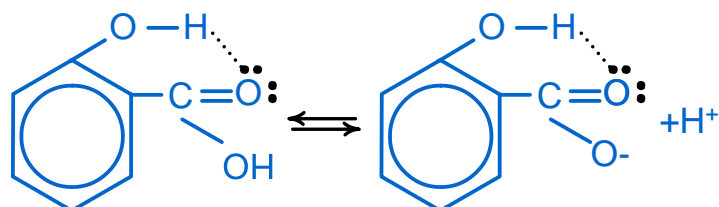


Bunda karbonat angidrid molekulasini natriy fenolyat (I) molekulasidagi fenol guruxga nisbatan o-xolatga kiradi va salitsil kislotalarning fenolyati (II) xosil bo'ladi. Bu birikma darhol salitsil kislotalarning natriyli to'ziga (III) izomerlanadi, chunki karboksil gurux fenol gidroksiliga nisbatan birmuncha kuchli kislotali hossaga ega. Salitsil kislota to'zi hlorid kislota bilan parchalana-di va salitsil kislotalarni (IV) xosil qilinadi.

Aslida salitsil kislotalarni fenolni karbonat angidrid bilan to'gridan-to'gri karboksillab olsa bo'ladiku, ammo bunda reaksiya unumi kam bo'ladi. Buning sababi karbonat angidridning kuchsiz elektrofil reagent ekanligidir. Reaksiyani yahshi utkazish uchun substrat, ya'ni fenolning nukleofil hossalarni kuchaytirish lozim. Shu maqsadda reaksiyada fenol emas, balki natriy fenolyat olinadi, chunki fenoksid - ion fenolga nisbatan kuchliroq nukleofildir.

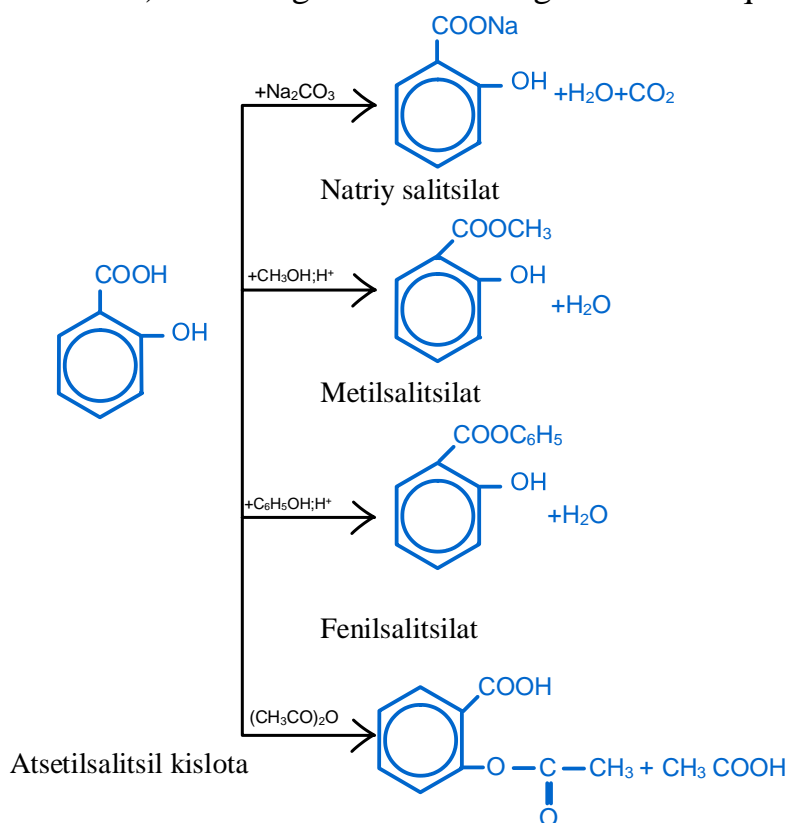
Salitsil kislota sekinroq qizdirilsa, sublimatlanib xaydaladi, qattiq qizdirilganda esa fenol va karbonat angidridga ajraladi. Salitsil kislota temir (III)-hlorid ta'sirida binafsha rang xosil qiladi (fenol gidroksiliga sifat reaksiya). Salitsil kislotalarning kislotali hossasi (rKa 2,98) benzoil (rKa 4,20) va n-gidroksibenzoil (rKa 4,58) kislotalarning kislotali hossasiga nisbatan kuchlidir. Buning sababi salitsil kislota molekulasida karboksil guruxning kislorodi bilan fenol gidroksili vodorodi orasida vodorod boglanishning mavjudligidir.

Bu vodorod boglanish tufayli dissotsilanganda xosil bo'ladigan karboksilat-ion stabilashadi, oqibatda protonlanish oson kechadi.



Salitsil kislota antiseptik hossaga ega, shuning uchun u mevalar, oziq-ovqat ma-sulotlari, oqsillar, vinolar va shu singarilarni qonservalashda ishlatiladi. U, shuningdek, revmatizmni davolash va isitmani tushirish hossasiga ega, ammo u ichilmaydi, chunki ovqat xazm qilish kanali shilliq pardasiga kuchli ta'sir qiladi. Revmatizmni davolash va isitmani tushirish maqsadida salitsil kislotaning to'zlari va efirlari ishlatiladi.

Salitsil kislota xam aromatik kislotalarning, xam fenollarning hossalarni takrorlaydi. Salitsil kislota aromatik kislota sifatida to'zlar (natriy salitsilat), murakkab efirlar (metilsalitsilat, fenilsalitsilat) xosil qiladi. U murakkab efirlar (atsetilsalitsil kislota) ni fenol gidroksili xisobiga xam xosil qiladi:



Natriy salitsilat tibbiyotda isitmani tushiradigan xamda yalliglanishga qarshi vosita sifatida ishlatiladi. U suvda yahshi eriydi, shilliq pardalarga kuchli ta'sir etmaydi, shuning uchun u eritmalar xolida yoki qo'sh to'zlar (kofein-natriy salitsilat) tarkibida ichishga beriladi.

Metilsalitsilat ba'zi bir usimliklar efir moylari tarkibida uchraydi. Asosan, sun'iy usul bilan salitsil kislotani metillab olinadi. U moysimon suyuqlik bo'lib, kuchli o'ziga hos xidga ega. Metilsalitsilat sof xolda xamda surtma moylar tarkibida revmatizmni davolashda ishlatiladi.

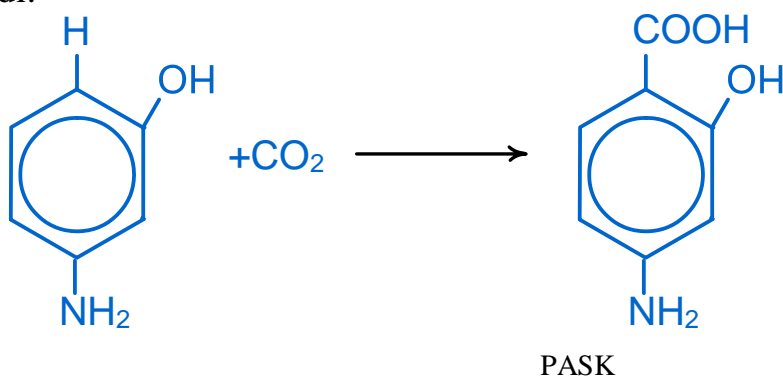
Atsetilsalitsil kislota yoki aspirin murakkab efir bo'lib, uning yuqoridagi reaksiyada kursatilganidek salitsil kislotaga sirka angidrid ta'sir ettirib olinadi. Atsetilsalitsil kislota suvda yomon eriydigan, nordonroq ta'mga ega bo'lgan kristall

modda. U tibbiyotda, ko'pincha revmatizmni davolovchi, isitmani tushiruvchi va ogriqni qoldiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

Fenilsalitsilat yoki salol xam kimyoviy jixatdan murakkab efir bo'lib, suvda yomon eriydigan kristall modda. Salol erkin xoldagi fenol gidroksiliga ega bo'lgani uchun uning spirtli eritmasi temir (III)-hlorid bilan binafsha rangga buyaladi.

Salol tibbiyotda ayrim ichak kasalliklarini davolashda dezinfektsiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi. Uning dezinfektsiyalovchi ta'siri gidrolizlanish natijasida osil bo'ladigan salitsil kislota va fenol bilan bogliq. Salol me'daning kislotali suyuqligi ta'sirida juda sekin gidrolizlanadi, gidroliz asosan ichakda sodir bo'ladi. Shu tufayli me'daning kislotali suyuqligiga turgun bulmagan dori moddalarning yo'zasi salol bilan qoplanadi. Bunday dori shakllari me'dadan o'zgarishsiz utib, o'z ta'sirini ichakda ko'rsatadi.

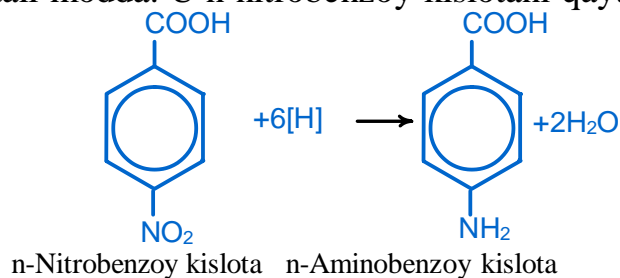
Salitsil kislota tibbiyotda qullanadigan xosilalaridan yana biri ρ -aminosalitsil kislota (PASK)dir. U m-aminofenolga uglerod dioksidini ta'sir ettirib olinadi:



PASK tibbiyotda sil kasalligini davolashda keng ishlatiladi. PASKning sil kasalligini davolovchi ta'siri uning mikroorganizmlarning normal yashashi uchun zarur bo'lgan n-aminobenzoy kislota kislota ning antagonisti ekanligi bilan tushuntiriladi. PASK tibbiyotda sil kasalligini davolashda keng ishlatiladi. PASK ning sil kasalligini davolovchi ta'siri uning mikroorganizmlarning normal yashashi uchun zarur bo'lgan n-aminobenzoy kislota ning antagonisti ekanligi bilan tushuntiriladi.

13.2. n-AMINOBEZOE KISLOTA VA UNING HOSILALARI

n-Aminobenzoy kislota oqsillar tarkibiga kirmaydigan aromatik aminokislota bo'lib, rangsiz kristall modda. U n-nitrobenzoy kislota ni qaytarish orqali olinadi:



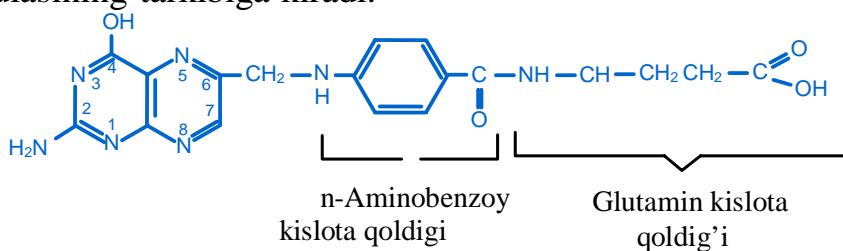
Aromatik aminokislotalarning efirlari ogriqni qoldiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir ayniqsa para- xosilalarda keng namoyon bo'ladi. Tibbiyotda n-aminobenzoy kislota etil efiri (I) anestezin, β -dietilaminoetil efiri (II) esa novokain nomi bilan

ogriqni qoldiruvchi vosita sifatida keng ishlatiladi. Bu efirlar hlogidrat to'zi xolida ishlatiladi, chunki to'z xolida ular suvda yahshi eriydi. Shuningdek, n-butilaminobenzoy kislota dimetil-aminoetil efirining hlogidrat to'zi (III) dikain nomi bilan ko'z, quloq, tomoq, burun kasalliklarini davolashda ogriq qoldiruvchi vosita sifatida qullanadi. n-Aminobenzoy kislota dietilaminoetilamidining hlogidrat to'zi (IV) esa novokainamid nomi bilan aritmiyaga qarshi vosita sifatida ishlatiladi:

IV

Anestezin va novokainning ogriqni qoldiruvchi vosita ta'siri ilgari tibbiyot amaliyotida qullangan kokainning shunday ta'siridan kam. Ammo xozir kokainning ishlatilishi cheklab quyilgan, chunki kokain surunkali qullanganda organizm unga urganib qoladi.

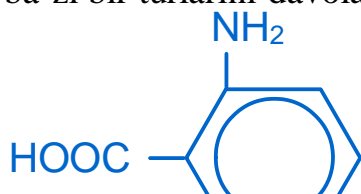
n-Aminobenzoy kislota qoldigi yana darmondori modda - foli kislota molekulasining tarkibiga kiradi:



FOLI KISLOTA

Kislotaning nomi uning ismalok bargidan (latincha folium - barg) olinganligi bilan bogliq.

Foli kislota - sariq yoki sargish-zargaldoq gigroskopik kristall modda. Suvda va spirtida deyarli erimaydi, ishqor eritmalarida yahshi eriydi. Foli kislota yangi o'zilgan sabzavotlarda (loviya, pomidor, ismalok), yashil barglarda, shuningdek xayvonlar jigari va buyragida uchraydi. Bu birikma nuklein kislotalar va oqsillar metabolizmida muxim rol uynaydi, organizmning usishini boshqaradi. Tibbiyotda jigar kasalliklarini, kamqonlikning ba'zi bir turlarini davolashda qullanadi.

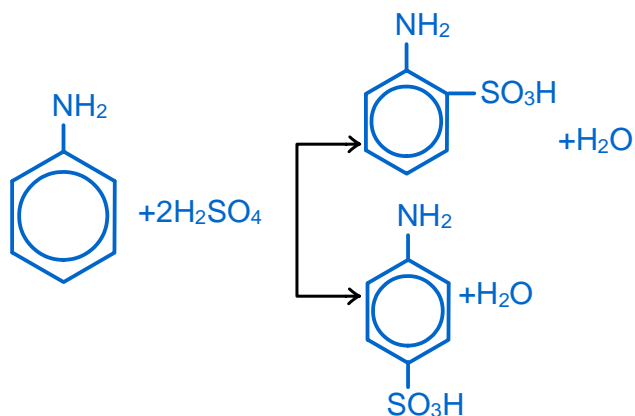


o-Aminobenzoyl yoki
antranil kislotasi

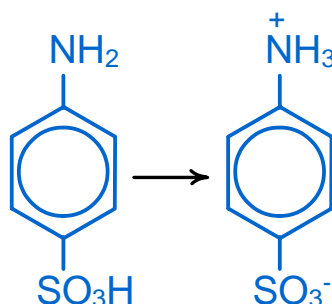
kristall modda bo'lib, uni o - nitrobenzoyl kislotani vodorod bilan qaytarib olish mumkin. Antranil kislotasi buyoq, va dorivor moddalar sintezida xamda oziq-ovqat sanoatida keng ishlatiladi.

13.3. SULFANIL KISLOTA VA UNING CHOSILALARI.

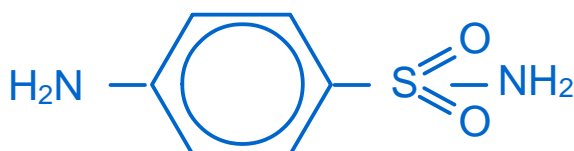
Sulfanil kislotasi yoki n-aminobenzolsulfokislotasi anilinni sulfolab olinadi:



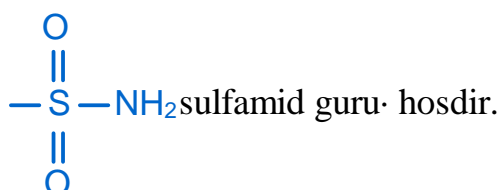
U o'z molekulasida asosli hossaga ega bo'lgan - NH₂ gurux kislotali hossaga ega bo'lgan - SO₃H gurux saqlagani uchun amfoter hossaga ega va bipolyar ion xolida bo'ladi:



Bu kislotaning amidi- sulfanilamid tibbiyotda streptotsid nomi bilan qullanadi. Streptotsid sulfanilamidlar deb ataladigan antibakterial ta'sirga ega bo'lgan dori moddalarning acosi xisoblanadi. Sulfanilamid 1908 yili sintezlangan bo'lib, uning antibakterial ta'sirga ega ekanligi 1935 yili aniqlangan. U turli streptokokk va pnevmokokk mikroblarini yuqotishda, uning xosilalari esa yuqumli kasalliklarni davolashda ishlatiladi.

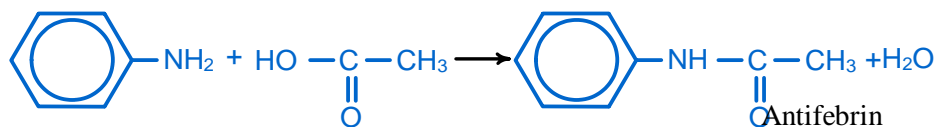


Norsulfazol, etazol, sulfapiridazin, sulfazin, sulfadimetoksin, sulfodemezid sulfanilamid xosilalari bo'lib, ular molekulasida uchun

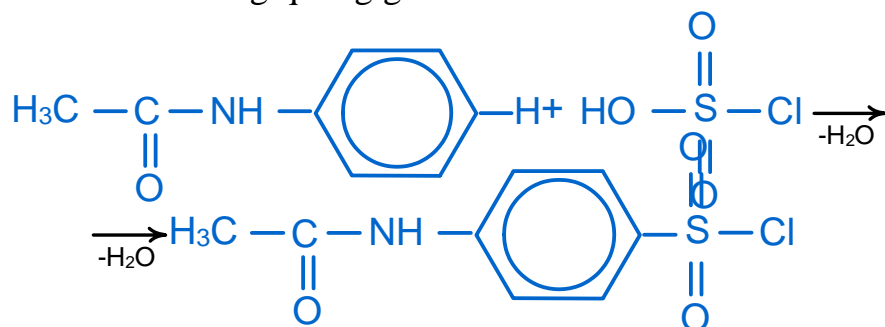


Streptotsid dorishunoslik sanoatida ko'p miqdorda sintez qilinadi. Bu sintez bir necha bosqichda amalga oshiriladi:

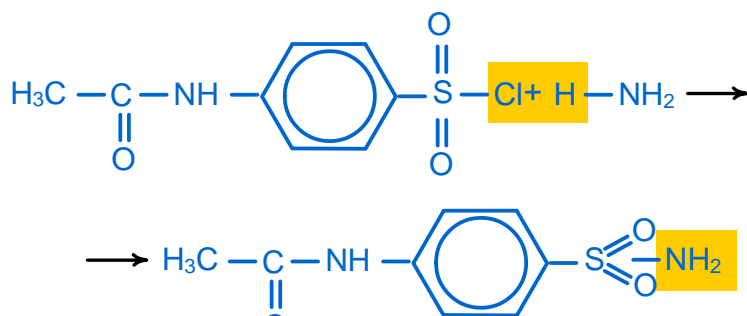
1) anilin molekulasidagi aminoguruxni "ximoya qilish" maqsadida anilin atsetillanib antiferinga utkaziladi:



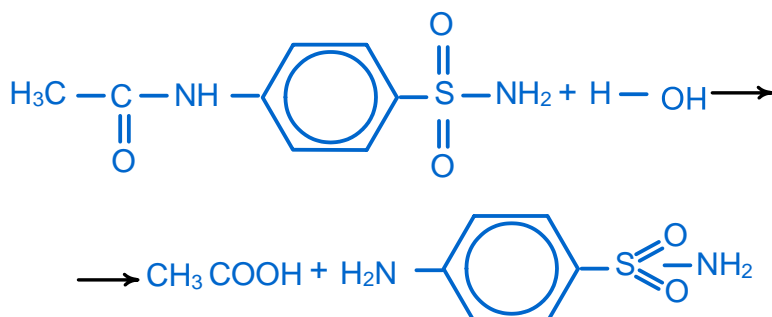
2) antifebringa hlorsulfon kislotaga ta'sir ettiriladi. Bunda n-xolatdagi vodorod hlorsulfon kislotaning qoldigiga urin almashinadi.



3) xosil qilingan birikmaga ammiak ta'sir ettirilsa, hlorsulfon kislotaga qoldigidagi galogen aminoguruxga almashinadi va sulfamid xosil bo'ladi.

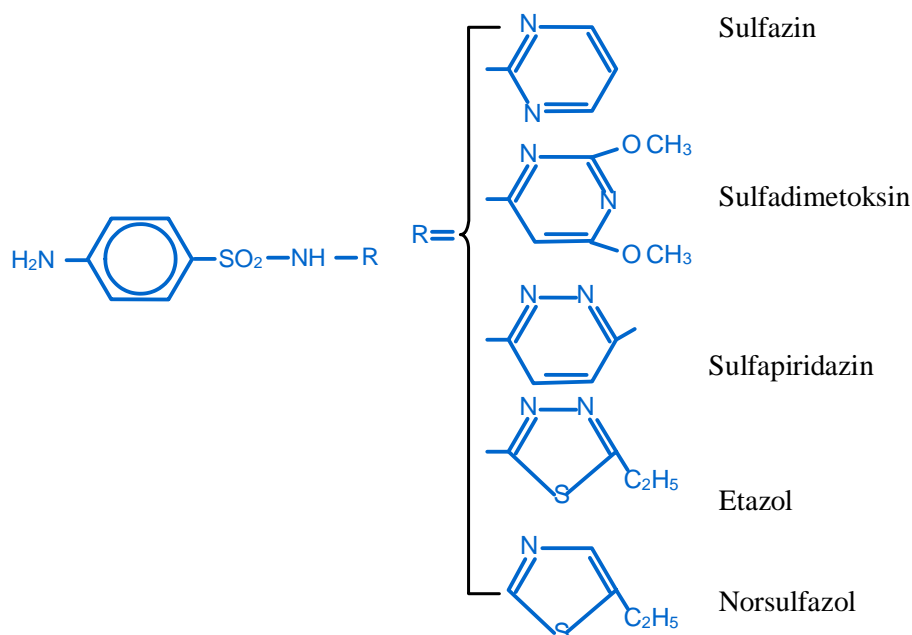


4) olingan amid suyultirilgan kislotalar ishtiroki-da gidrolizlansa, streptotsid va sirka kislota xosil bo'ladi.



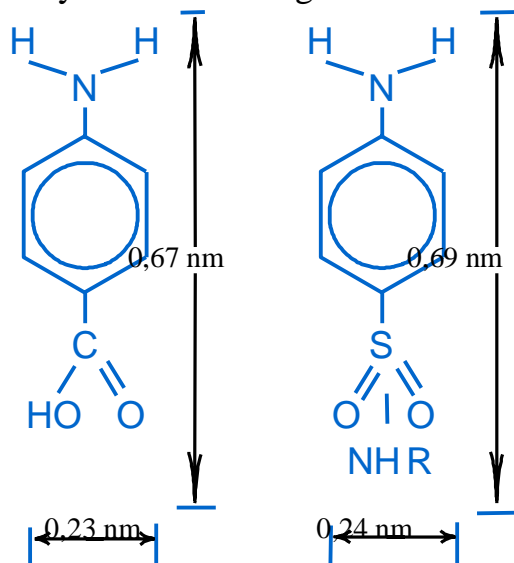
Agar streptotsidni emas, balki boshqa sulfanilamid moddalarni sintez qilish lozim bo'lsa, u xolda reaksiyaning 3-bosqichida p-atsetaminobenzolsulfo-hloridga ammiak emas, balki tegishli amin R-NH₂ ta'sir ettiriladi.

Streptotsidning qo'shimcha zararli ta'sir qilish xususiyati mavjudligi sababli keyingi yillarda streptotsid urnida uning xosilalari keng qullanilmoqda. Bu xosilalar ichida geteroxalqali birikmalar qoldigini saqlagan sulfanilamid moddalari eng katta faollikni namoyon qiladi. Masalan:



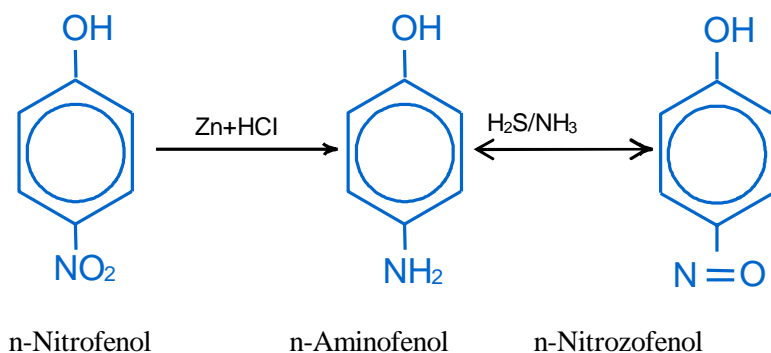
Sulfanilamid moddalarning antibakterial ta'siri ularning n-aminobenzoy kislotaga nisbatan antimetabolit ekanligiga asoslangan. Buning sababi, n-aminobenzoy kislota mikroorganizmlarda foli kislotaning biosintezida ishtirok etadi. Sulfanil kislota amidi tuzilishi jixatdan n-aminobenzoy kislotaga juda uhash, shuning uchun insonga sulfanilamid moddasi berilganda sulfanilamid qismi n-aminobenzoy kislota urniga kirib, foli kislota biosintezini tuhtatib quyadi. Foli kislotasiz mikroorganizmlar

yashay olmaydi va ular ulimga maxkum bo'ladi.



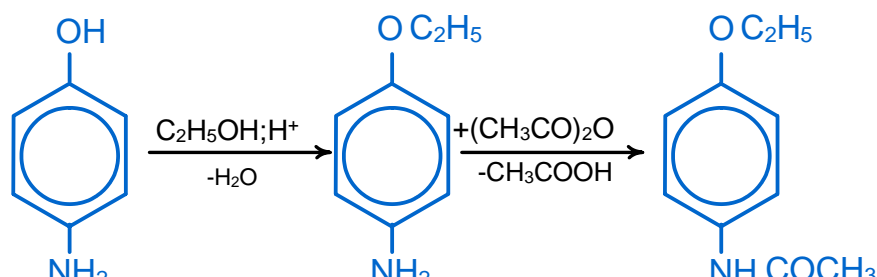
13.4. n-AMINOFENOL VA UNING HOSILALARI

Anilin molekulasida xalqasidagi vodorod atomlari gidroksilga almashtirilsa, turli aminofenollar hosil bo'ladi. Ularning ichida eng ahamiyatli n-aminofenoldir. n-aminofenol n-nitrofenol yoki n-nitrozofenolni kaytarib olinadi:



n- Aminofenol amfoter birikma, u kislotalar bilan xam, ishqorlar bilan xam to'zlar hosil qiladi, suvda yaxshi eriydi. +M - ta'sir tufayli gidroksil va aminoguruxlar halqadagi elektron zichligini ko'paytirib n-aminofenolning reaktiv qobiliyatini oshiradi. n-Aminofenol juda oson oksidlanadigan modda, shuning uchun xam u fotografiyada ochiltirgich sifatida keng ishlatiladi. n-aminofenol xam aminoguru-, xam fenol gidroksili xisobiga turli-tuman reaksiyalarga kirishib, xar hil birikmalar hosil qiladi. Ular ichida eng ahamiyatli n-fenetidin, fenatsetin va paratsetamoldir.

n-Aminofenol etil spirt bilan eterifikatsiya qilinsa, n-aminofenolning etil efiri, ya'ni n-fenetidin hosil bo'ladi. n-Fenetidin atsetillanganda isitma tushiradigan va ogriqni qoldiradigan modda fenatsetin olinadi.

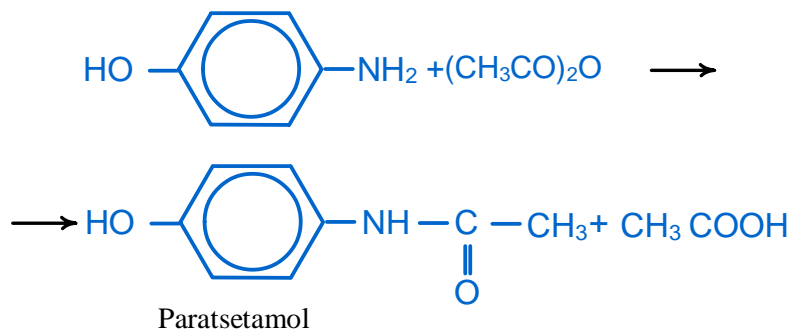


n-Aminofenol

n-Fenetidin

Fenatsetin

Paratsetamol n-aminofenolning n-atsetilli osilasidir. Uni olish uchun n-aminofenol sirka anhidrid bilan atsetillanadi:



Paratsetamol tibbiyotda ogriqni qoldiruvchi va isitmani tushiruvchi modda sifatida keng ishlatiladi.

14 BOB

BIOLOGIK MUHIM GETEROHALQALI BIRIKMALAR.

14.1. GETEROHALQALI BIRIKMALARNING TASNIFI VA UMUMIÉ TA'RIFI

Molekulasida uglerod atomlaridan tashqari bir yoki bir necha boshqa element atomlari bo'lgan yopiq zanjirli birikmalar geteroxalqali birikmalar deyiladi. Halqadagi uglerodan boshqa element atomlari geteroatomlar (grekcha geteros - har xil, turli demakdir) deyiladi. Geteroxalqaning xosil bo'lishi da ikki va undan ortiq valentli xar bir element ishtirok etishi mumkin deb ayta olamiz. Lekin geteroxalqali birikmalardan eng barqarori, keng tarqalgani, yahshi urganilgani va axamiyatlisi tarkibida azot, kislrorod va oltingugurt saqlagan geteroxalqali birikmalardir. Geteroxalqali birikmalarning xalqalari uch-, turt-, besh-, olti- va xokazo a'zoli bo'lishi mumkin. Geteroxalqali birikmalarning besh va olti a'zoli xalqadan tashkil topganlari keng tarqalgan. Buning sababi shuki, besh va olti a'zoli xalqalardan iborat moddalar barqaror bo'ladi, chunki besh va olti a'zoli xalqalarda Bayer nazariyasiga binoan kuchlanganlik eng kam bo'ladi.

Bundan tashqari, geteroxalqa xosil bo'lishi da ishtirok etgan geteroatom yoki geteroatomlarning soniga ko'ra, geteroxalqalar bir-, ikki-, uch- va xokazo geteroatomli bo'lishi mumkin.

Geteroxalqali birikmalarning xalqalari yana to'yingan va to'yinmagan, oddiy yoki qondensatlangan bo'ladi.

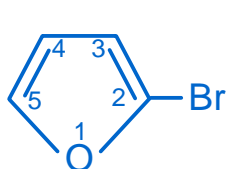
Ushbu kursda biz besh va olti a'zoli bir va ikki geteroatomli geteroxalqali

birikmalar xamda ularning benzol xalqasi bilan qondensirlanishidan xosil bo'lgan sistemalar bilan tanishamiz.

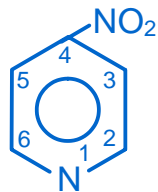
Geteroxalqali birikmalarning axamiyati nixoyatda katta. Qon gemi, yashil usimliklarning hlorofilli, nuklein kislotalar, ko'pgina darmondorilar, antibiotiklar, alkaloidlar va bir qator dorilar, buyoqlar, insektitsidlar molekulasida geteroxalqalar saqlanadi.

Geteroxalqali birikmalar xam ochiq zanjirli birikmalar, aromatik birikmalar kabi galogenli xosilalar, spirtlar, aldegidlar, kislotalar va xokazo xosilalarga bo'linadi.

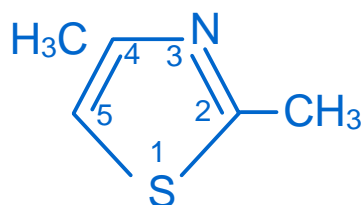
Odatda, geteroxalqali birikmalarning empirik nomlari - pirrol, tiofen, piridin va boshqalar keng ishlatiladi. Halqaro urinbosarli nomlar majmuiga ko'ra nomlashda xam geteroxalqaning empirik nomi asos qilib olinadi, xalqadagi o'rinbosarlarning xolati esa raqam bilan ko'rsatiladi. Qondensatlanmagan geteroxalqali birikmalarda xalqadagi atomlarni tartibli raqamlash geteroatomdan boshlanib, geteroatom bir ravami bilan belgilanadi. Masalan:



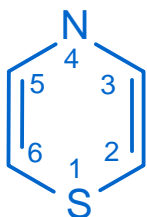
2-bromofuran



4-nitropiridin



2,4-dimetil tiazol

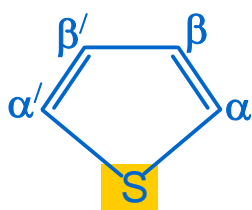


Tiazin

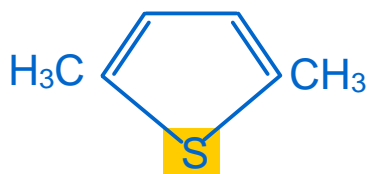
Agar xalqada bir necha xar hil geteroatomlar bo'lsa, unda avval O ga 1, keyin S ga 2, sungra N ga 3 raqamlar quyib chiqiladi ya'ni ularni tartibli raqamlash kisloroddan boshlanib, ohiri azotda tamom bo'ladi.

Geteroxalqada ikkilamchi va uchlamchi azot atomlari bo'lsa, ikkilamchi azot 1 raqami bilan belgilanadi. Demak, ikki va undan ortiq geteroatomli geteroxalqalar O, S, NH, N-tartibiga rioya qilingan xolda tartibli raqamlanadi.

Bir geteroatomli geteroxalqali birikmalarni ratsional nomlar majmuiga ko'ra nomlashda xam empirik nomlar asos qilib olinadi. Besh a'zoli geteroxalqalardagi 2- va 5- xolatlar α , α' - bilan, 3- va 4-xolatlar β , β' - bilan, olti a'zoli geteroxalqalardagi 2- va 6- xolatlar α , α' bilan, 3- va 5- xolatlar β , β' - bilan, 4- xolat esa I- bilan belgilanadi:



Tiofen



α , α' -dimetil tiofen



Piridin

 β -Nitropiridin

Qondensatlangan sistemada geteroatom xalqalar tutashgan joyda turmagan bo'lsa, tartibli raqamlash xalqalar tutashgan joyning yaqinida turgan atomlardan boshlanadi va bunda geteroatomga eng kichik raqam to'g'ri kelishi kerak:



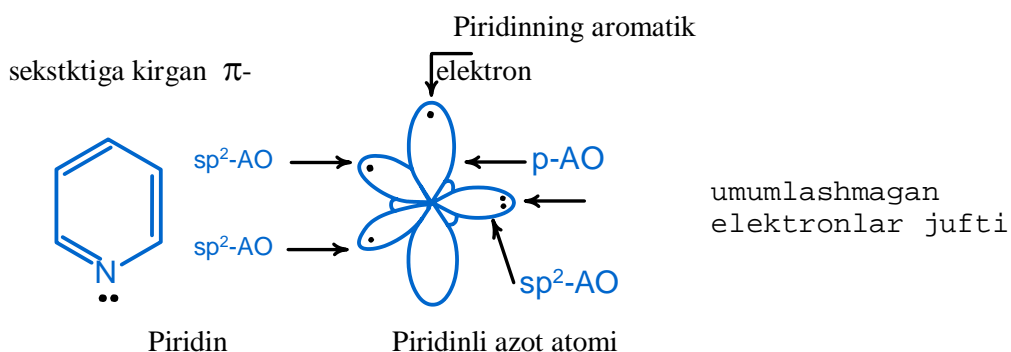
Indol

Izohinolin

Akridin

Agar geteroatom ikki tomondan karboxalqali xalqalar bilan tutashgan bo'lsa, eng katta raqam geteroatomga to'g'ri keladigan qilib nomerlanadi (akridin molekulasiga qarang).

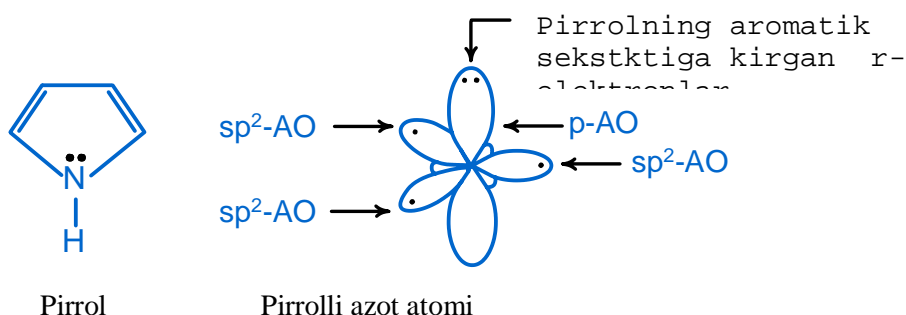
To'yingan geteroxalqali birikmalar kimyoviy hossalari jixatdan o'ziga to'g'ri keluvchi ochiq zanjirli birikmalardan deyarli farq qilmaydi. Besh va olti a'zoli O, N, S- geteroatomlari saqlagan to'yinmagan geteroxalqali birikmalar aromatiklikning mezoniga mos keladi. Biroq, molekulada geteroatomning mavjudligi elektron zichlikning notekis taqsimlanishiga olib keladi. Geteroatomning, masalan, azotning, xalqaga ta'siri uning aromatik sekstet xosil bo'lishi da bitta yoki ikkita p -elektron qo'shganiga bogliq xolda o'zgaradi. chunki, piridin molekulasida azot atomi sp^2 -gibridlangan xolda bo'lib, uning uchta sp^2 - gibridlangan orbitalaridan ikkitasi α -bog'larni xosil qiladi. U aromatik sekstet xosil bo'lishi da bitta r -elektron bilan ishtirok etadi.



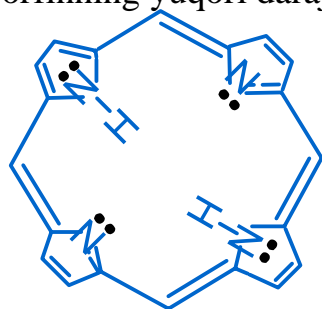
O'z-o'zidan tushunarliki, sp^2 -gibridlangan orbitaldagi umumlashmagan erkin elektronlar jufti piridinning asos hossasini belgilaydi. Yuqorida keltirilgan elektron to'zilishga ega bo'lgan azot atomini piridinli azot atomi deb atash qabul qilingan. Piridinli azot atomi uglerod atomlariga nisbatan ko'proq elektromanfiylikka ega bo'lgani uchun aromatik xalqa uglerod atomlarining elektron buluti zichligini

anchagina kamaytiradi. Shuning uchun piridinli azot atomi saqlagan sistemalar π - etishmovchi sistemalar deyiladi.

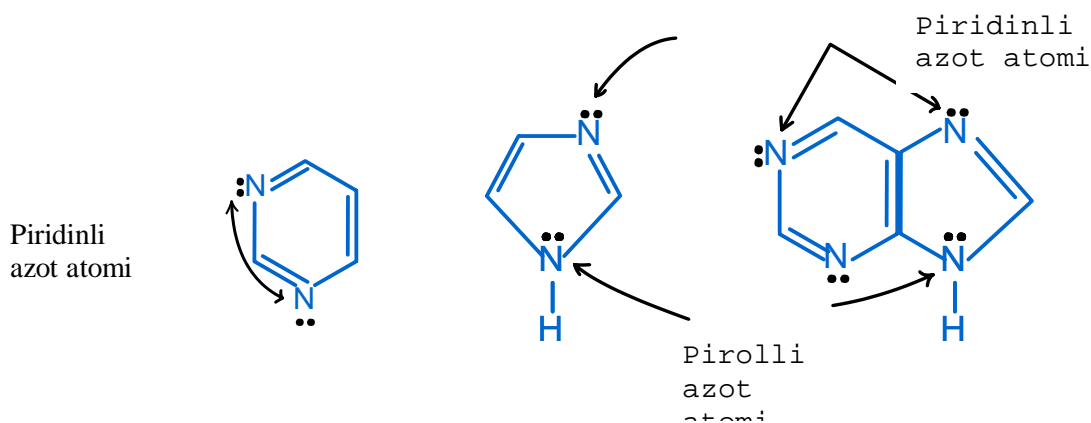
Pirrol molekulasida aromatik sekstet xosil bo'lishi uchun azotning gibridlashmagan r-orbitalida joylashgan umumlashmagan elektronlar jufti qatnashadi. sp^2 -Gibridlangan orbitallarda joylashgan uchta elektron uchta σ -bog'larni xosil bo'lishi da ishtirok etadi. Mana shunday elektron to'zilikga ega bo'lgan azot atomi pirrolli azot atomi deb ataladi. Pirrol molekulasida oltita elektronli π - bulut xalqaning beshta atomida taqsimlangan, shuning uchun pirrol π -ortiqcha sistemaga kiradi. π -Ortiqcha sistemalarga yana furan va tiofen xam kiradi.



Pirrol va uning qaytarilish maxsulotlari xar hil tabiiy birikmalar tarkibiga kiradi. Ular ichida eng axamiyatligi porfirinlar bo'lib, porfirinlar hlorofili va qon gemining asosini tashkil etadi. Porfirinlar asosida, o'z navbatida, aromatik tabiatli geteroxalqali sistema - porfin yotadi. Porfinning yasen makroxalqasi 26 ta l- elektrondan tashkil topgan o'zaro ta'sirlashgan sistemadir (11 ta qo'sh bog va 2 ta pirrolli azot atomlarining umumlashmagan elektronlar jufti). Mezomer energiyaning katta qiymati (840 kDj/mol) porfinning yuqori darajada turgunligini ko'rsatadi.



Pirimidin, imidazol va getero halqalardan tashkil topgan qondensatlangan sistema - purin xam aromatik hossaga ega bo'lgan birikmalardir:

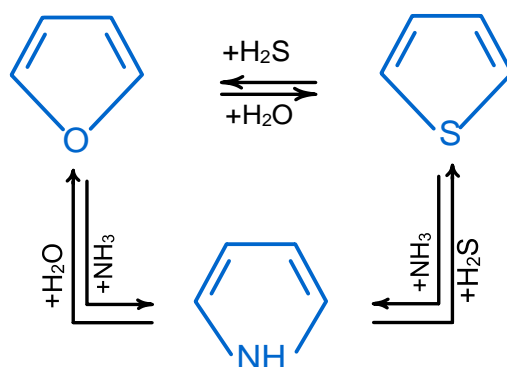


Bu geteroxalqali aromatik birikmalar yuqori termodinamik turgunlikka ega. Ular muhim biologik polimerlar - nuklein kislotalarning to'zilish birliklari sifatida ishtirok etadi.

14.2. BESH A'ZOLI GETERO HALQALI BIRIKMALAR.

14.2.1. BIR GETEROATOMLI BESH A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR.

Bir geteroatomli besh a'zoli geteroxalqali birikmalarning eng muxim namoyandalari furan, tiofen va pirroldir. Har uchala geteroxalqa bir-biri bilan o'zviy boglangan. Rossiya kimyogari Yu. K. Yurev pirrol, furan va tiofen oson bir-biriga aylanishini ko'rsatadi, buning uchun bu moddalarni suv, vodorod sulfid yoki ammiak bilan 400-450⁰ S da katalizator Al₂O₃ ishtirokida qizdirish lozim:

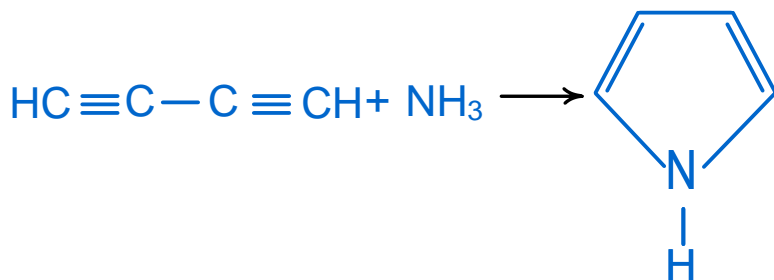


Bu birikmalarning elektron tuzilishi va aromatik hossasi yuqorida kurib utilgan edi. Furan, tiofen va pirrollarning taqsimlanish (delokallanish) energiyasi (DE) ar hil bo'lib, u furan uchun 67,2 kDj/mol, tiofen uchun 117,6 kDj/mol va, nixoyat, pirrol uchun 88,2 kDj/mol qiymatga teng. Demak, bu besh a'zoli geteroxalqalardan eng barqarori tiofen bo'lib, u o'z hossalari bilan benzolga eng yaqin turadi. Aksincha, furanning taqsimlanish energiyasi eng kichik qiymatga ega. Shuning uchun xam u ba'zi reaksiyalarda aromatik birikmalardan ko'ra ochiq zanjirli dien hossalari ko'proq namoyon qiladi.

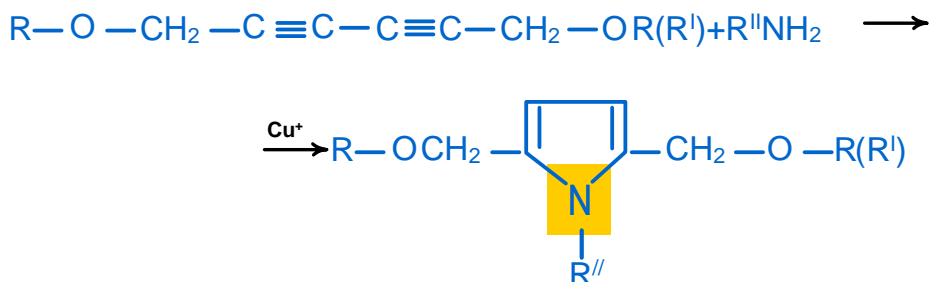
Pirrol, furan va tiofen " π -ortiqcha" geteroxalqalarga kiradi, ya'ni ularning xalqasida elektron zichlik katta, shuning uchun xam, bu birikmalar elektrofil urin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan oson kirishadi.

Pirrol. Besh a'zoli bir geteroatomli geteroxalqalar ichida pirrol eng muxim ahamiyatga ega. U yogsizlantirilgan suyaklarni quruq xaydash bilan xosil qilinadi. Pirrol, shuningdek, suyak moyidan xam ajratib olinishi mumkin. Sanoatda pirrol Yurev usuli bilan furanga ammiak ta'sir ettirib olinadi.

Hozirgi kunda pirrol diatsetilenga ammiak ta'sir ettirib olinmokda:



Pirrolning almashingan 1, 2, 5-uch-osilalari esa quyidagi dipropargil efirlarga birlamchi aminlar ta'sir ettirib olinadi:

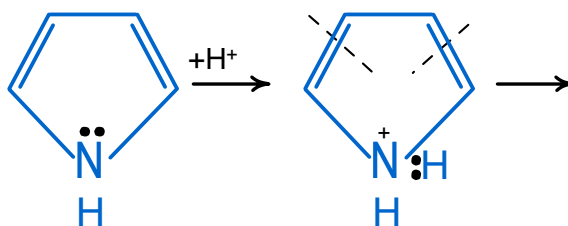


Pirrol - 130⁰C da qaynaydigan, suvda erimaydigan rangsiz suyuqlik, xavoda qungir tusga kiradi (oksidlanadi). Pirrolning xidi hloroform xidini eslatadi.

Pirrol bir vaqtning o'zida xam kuchsiz asosli, xam kuchsiz kislotali hossaga ega. Pirrolning juda kuchsiz ifodalangan asosli hossasini azot atomidagi erkin elektronlar juftining xalqadagi ikkita qon'yugirlangan qo'sh bog'larning π - elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi bilan tushuntirish mumkin. Bunday ta'sirlashuv natijasida xalqa "aromatik tabiatga" ega bo'lib qoladi va oqibatda protonning azot atomiga birikishi qiyinlashadi.

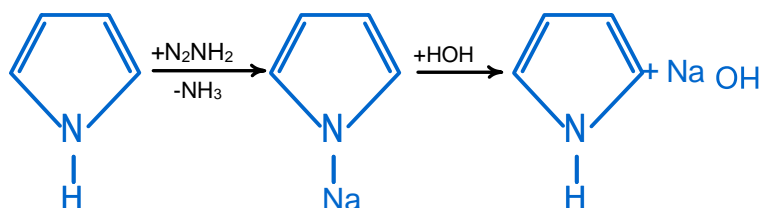
Kuchli kislotalar pirrolni juda tez smolaga aylantiradi, bunda pirrol polimerlanadi. Bu xodisani atsidofoblik deyilib, kuchli kislotalar ta'sirida polimerlanadigan moddalar esa atsidofob moddalar deyiladi. Kuchli kislotalar pirrolga ta'sir qilganda kislota protoni geteroatomning elektronlar juftiga birikadi, natijada elektronlarning "aromatik seksteti" bo'ziladi, aromatik hossa yuqoladi va pirrol huddi qon'yugirlangan dien birikmalar kabi polimerlanadi:

Polimerlanish ma'sulotlari

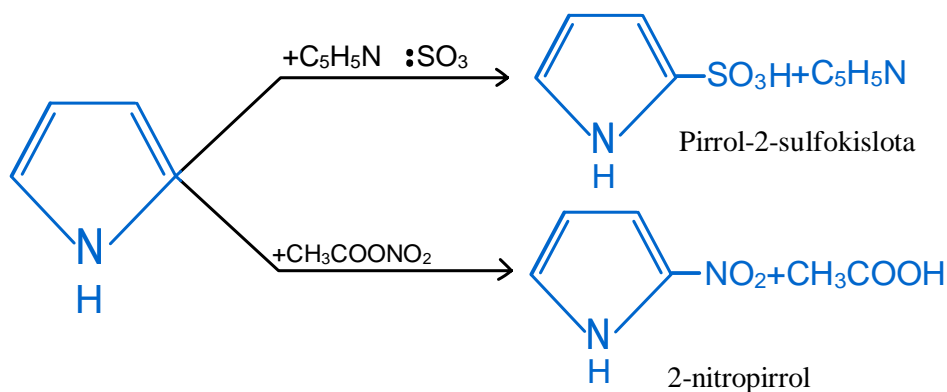


Pirrol va uning xosilalari aromatik hossalarni yaqqol namoyon qiladi - oson galogenlanadi, nitrolanadi va sulfolanadi.

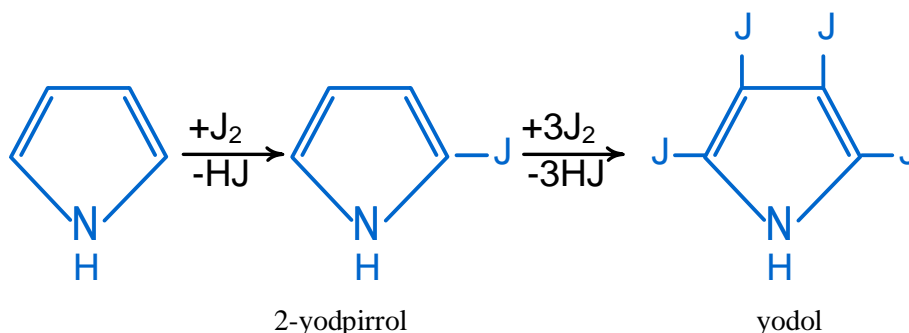
Yuqorida aytib utilganidek, pirrol "atsidofob" bo'lgani uchun sulfolash va nitrolashda N-piridinsulfotrioksid va atsetilnitrat ishlatiladi:



Pirrolning kuchsiz kislotali hossasi uning natriy, kaliy, natriy amid, kuchli QON eritmasi ta'sirida imin guruxidagi (-NH) vodorodni metallga almashinishida namoyon bo'ladi. Bunda xosil bo'ladigan pirrolnatriy yoki pirrolkaliy suv bilan oson parchalanib, yana dastlabki pirrol va ishqoriy metall gidroksidiga aylanadi:

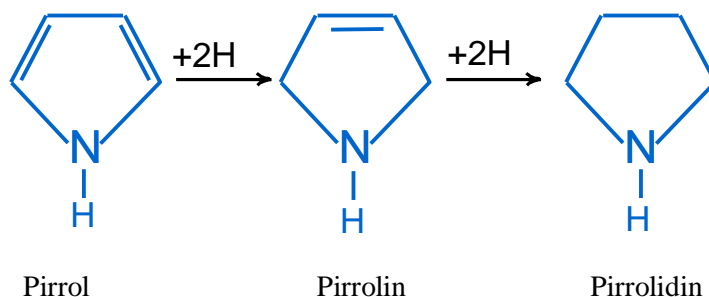


Galogenlanganda,, masalan, yodlanganda, dastlab 2- yodpirrol, sungra esa 2, 3, 4, 5-tetrayodpirrol xosil bo'ladi:



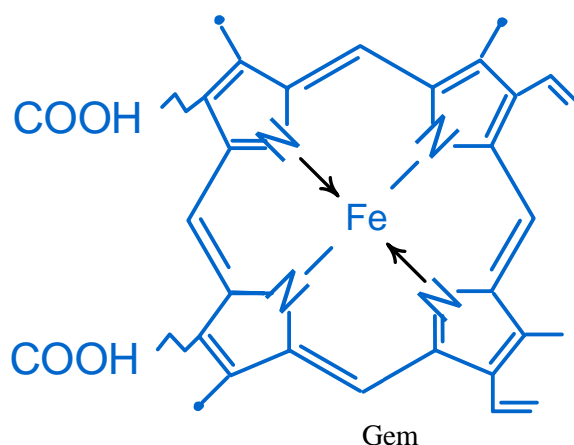
2, 3, 4, 5 - tetrayodpirrol tibbiyotda yodol nomi bilan antiseptik modda sifatida ishlatiladi.

Pirrol yumshoq sharoitda (Zn+HCl) qaytarilganda molekulaga ikkita vodorod atomi birikib pirrolin yoki digidropirrol xosil bo'ladi. Kuchliroq qaytarilish sharoitida (masalan, HJ ta'sir ettirilganda) tuliq gidrogenlanish ketib pirrolidin yoki tetragidropirrol xosil bo'ladi:



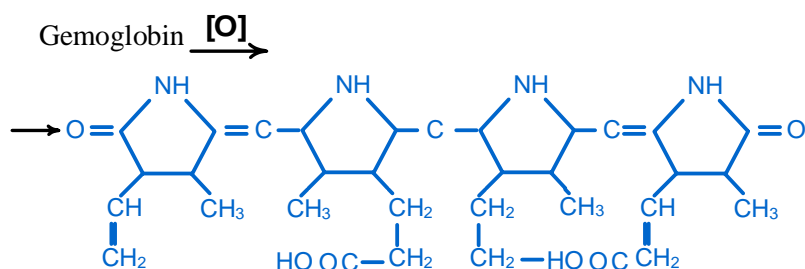
Ikkita vodorod atomi birikishi natijasidayoq, ya'ni pirrolin xosil bo'lgandayoq, geteroxalqaning hossalarida keskin o'zgarish sodir bo'ladi: pirrolning aromatik hossasi, shuningdek uning kuchsiz asosli hossasi yuqoladi, xosil bo'lgan pirrolin

to'yingan yog qatori aminlariga uhash kuchli asosli hossaga ega. Pirrolidin esa to'yingan aminlarning hossalriga ega bo'lgan kuchli asosdir. Pirrolidin 88⁰S da qaynaydigan, suvda eriydigan suyuqlik. Pirrolidin xalqasi nikotin, atropin, kokain kabi alkaloidlar molekulasida, shuningdek oqsillarning tuzilishida ishtirok etadigan ba'zi bir aminokislotalar molekulasida saqlanadi. Ilgari aytib utilganidek, pirrol va uning qaytarilish maxsulotlari tabiiy birikmalar bo'lgan porfirinlar tarkibiga kiradi. Porfirinlar asosida aromatik tabiatli geteroxalqali sistema - porfin yotadi. Porfirinlar - porfin xosilalari bo'lib, ularda pirrol xalqasidagi vodorodlar turli guruxlar (-SN₃, -SN=SN₂, -SN₂-SN₂-SOON) ga qisman yoki tuliq almashingan bo'ladi. Porfirinlar tabiatda metallar bilan kompleks birikmalar xolida uchraydi. Porfirinning magniy metali bilan xosil qilgan kompleksi hlorofill molekulasining asosida yotadi. Porfirinlarning temir metali bilan xosil qilgan komplekslari gemoproteidlarning prostetik guruxi vazifasini utaydi. Gemoproteidlarga kislorod tashuvchi oqsillar, jumladan gemoglobin, tsitohromlar va katalaza, peroksidaza kabi ba'zi bir fermentlar kiradi. Ikki valentli temir ioni saqlovchi porfirin xosilalari gemlar deb ataladi. Gemoglobinning oqsil bulmagan qismi gem gemlarga misol bo'lishi mumkin. Gem molekulasida pirrol xalqalarining turtta azot atomi yassi kvadrat xosil qilib, uning urtasida temir joylashgan bo'ladi:



Tsitohromlar organizmda elektronlarni oksidlanayotgan substratdan kislorodga tashiydi.

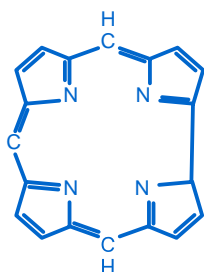
Pirrol yadrosi ut suyuqligi pigmentlari tarkibiga ham kiradi. Ut suyuqligi pigmentlari o'z navbatida organizmda gemoglobinning biologik oksidlanishi natijasida xosil bo'ladi. Bunda pirrol xalqalari yopiq xalqa tarzida birikkan tetrapirrol sistema o'zilib, chiziqli tarzda boglangan tetrapirrol sistemaga utadi. Ut suyuqligi pigmentlarining namoyandasi bilirubindir:



Bilirubin - zargaldoq rangli modda, suvda erimaydi, ammo ishqorlarda oson

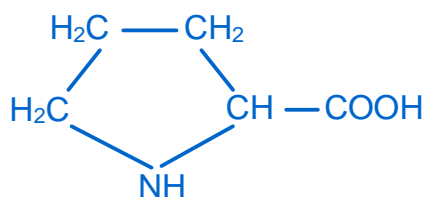
eriydi. Sariq kasalligida gem saqlovchi oqsillarning xaddan tashqari ko'p parchalanishi natijasida qonda ut suyuqligi pigmentlari, jumladan, bilirubin ko'payib ketadi, bu esa terining sargayib ketishiga olib keladi.

Korrin xalqasi porfin xalqasi kabi yopiq tetrapirrolli sistemani saqlaydi, biroq porfindan farqli ravishda ikkita pirrol xalqalari o'zaro uglerod atomi bilan emas, balki bevosita birikkandir:



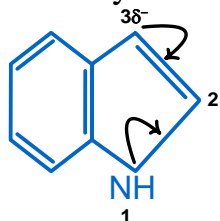
Korrin xalqasi B₁₂ darmondori molekulasining tarkibiga kirib, uning turtta azot atomi kobalt bilan boglangan bo'ladi. Kobalt esa o'z navbatida tsianid gurux bilan boglangan, shunga ko'ra B₁₂ darmondori yana tsiankobolamin deb xam ataladi. B₁₂ darmondori tarkibida yana ribofuranoza, benzimidazol xalqasi, fosfat kislota qoldigi va ba'zi bir boshqa qoldiglar saqlanadi. V₁₂ darmondori organizmda normal qon ishlab chiqarish uchun zarur. U, shuningdek, kichik miqdorda havfli qonsizlikni davolashda kam qullaniladi.

Prolin yoki α -pirrolidinkarbon kislota - oqsil moddalarning gidrolizida xosil bo'ladigan aminokislotadir:



Prolin, shuningdek, xar hil usullar bilan sintez qilingan. Tabiiy prolin 220-222⁰S da suyuqlanadi, qutblangan nur tekisligini chapga buradi. Prolin qoldigi qimmatbaxo antibiotik modda - S gramitsidini molekulasining tarkibiga kiradi.

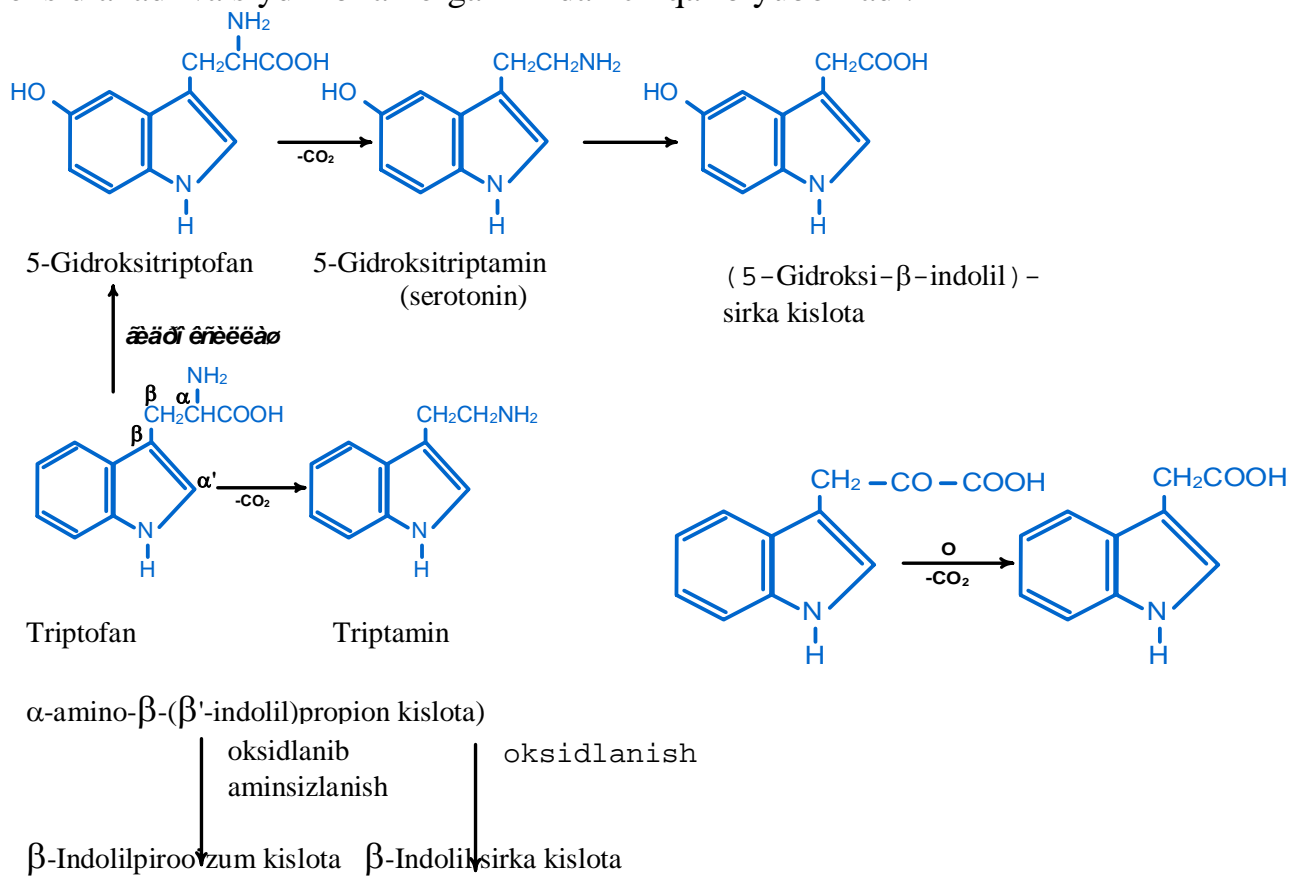
Indol. Qator muxim birikmalarda pirrol xalqasi benzol xalqasi bilan qondensirlangan xolda uchraydi. Bunday qondensatlangan sistema indol yoki benzpirrol deb ataladi:



Indol 520⁰S da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, u toshkumir smolasida va jasmin, apelsin, oq akatsiya gullarining efir moylari tarkibida uchraydi. Indol aromatik hossaga ega. Uning umumlashgan π -sistemi 10 ta π -elektrondan ($4n+2$, $n = 2$) tashkil toptan. Kimyoviy hossalari buyicha indol pirrolga juda uhshash. U amalda asosli hossaga ega emas, atsidofob, kuchsiz kislotali hossaga ega, xavoda oksidlanishi tufayli qorayadi. Indol elektrofil urin olish reaksiyalariga faol kirishadi, bunda birinchi navbatda pirrol xalqasining β -xolatdagi vodorod urin almashinadi.

Indol xalqasi qator biologik faol birikmalar molekulasida uchraydi.

Triptofan - α - amino- β - (β - indolil) - propion kislota o'simlik va xayvon organizmidagi polipentidlar tarkibiga kiruvchi aminokislota. U eng muxim almashinmaydigan aminokislota bo'lib, inson ovqatining zaruriy qismidir. Triptofan metabolizmining mu'im yunalishida triptofan dastlab gidroksillanib 5-gidroksitriptofanga utadi. Keyin 5-gidroksi-triptofan dekarboksillanib 5-gidroksitriptamin (serotonin) ga aylanadi. Serotonin xayotiy jarayonlarda sezilarli rol uynaydi. U bosh miya neyromediatorlaridan biri deb tahmin qilinadi. Organizmda serotonin almashinuvining bo'zilisli shizofreniya kasalligining kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Normal xolatda serotonin (5- gidroksi- β -indolil)-sirka kislota gacha oksidlanadi va siydik bilan organizmdan chiqarib yuboriladi.



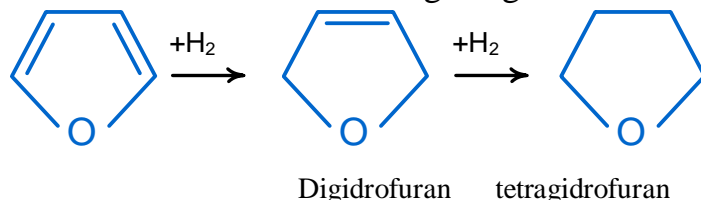
Triptofan metabolizmining boshqa yunalishida u β -indolilsirka kislota (geteroauksin) ga aylanadi. Bu esa o'z navbatida quyidagi ikki usul bilan amalga oshiriladi. Birinchi va asosiy usul buyicha triptofan dastlab oksidlanib aminsizlanadi. Bunda β -indolilpiroo'zum kislota xosil bo'ladi. Bir vaqtning o'zida β -indolilpiroo'zum kislota shu sharoitda dekarboksillanib β -indolilsirka kislota gacha aylanadi. Ikkinchi usulda triptofan avval triptaminga aylanib, sungra triptamindan β -indolilsirka kislota xosil bo'ladi.

Geteroauksin usimliklar dunyosida usimliklar gormoni vazifasini bajaradi. Geteroauksin usimliklar usishini tezlashtiruvchi tabiiy moddalar guruxiga kiradi va qishloq hujaligida keng qullaniladi.

Furan. Furan va uning xosilalari pirrol va uning xosilalarini eslatadi. Furan hloroform xidli, rangsiz, xarakatchan suyuqlik, 320⁰S da qaynaydi, suvda erimaydi,

xavoda oksidlanib qorayadi. Furan elektrofil urin olish reaksiyalariga kirishadi. U xam atsidofof birikma, shuning uchun nitrolash va sulfolash reaksiyalarida mineral kislotalar emas, balki n- piridinsulfotrioksid va atsetilnitrat qullaniladi. Bunda o'rinbosarlar pirroldagi kabi α - xolatga boradi.

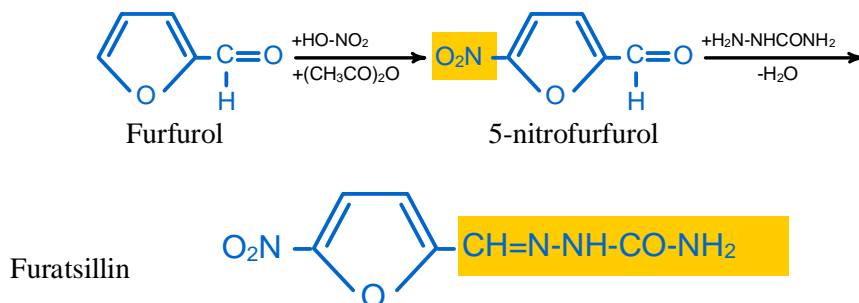
Furan nikel katalizatori ishtirokida gidrogenlanib tetragidrofuranga aylanadi:



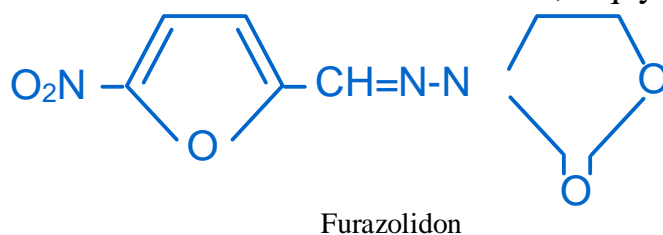
Tetragidrofuran ochiq zanjirli oddiy efir hossalari ega bo'lib, inert erituvchi sifatida keng ishlatiladi. U aromatik hossaga ega emas.

Furfurol - furanning muxim xosilasidir. U pentozalarni kislotalar bilan qizdirilganda xosil bo'ladi. Furfurol moysimon suyuqlik, suvda yomon eriydi, 162⁰S da qaynaydi, xavoda oson oksidlanib, qora smolaga aylanadi.

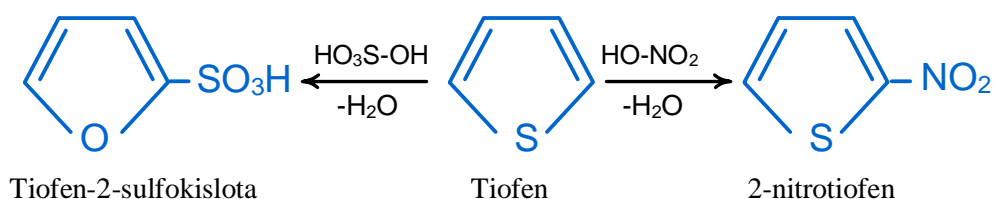
Furfurol kimyoviy hossalari jixatdan benzaldegidga uhash. U aldegidlarga hos bo'lgan amma reaksiyalarga kirishadi. Furfurol kuchli bakteritsid hossalarga ega bo'lgan furan qatori 5-nitroxosilalari sintezlanadi. Shunday moddalardan tibbiyotda furatsillin va furazolidon ishlatiladi. Furatsillinni sintezlash uchun furfurol sirka angidridi ishtirokida nitrat kislota bilan nitrolanib 5-nitrofurfurolga utkaziladi. Sungra 5-nitrofurfurol semikarbazid bilan reaksiyaga kiritilib, furatsillinni xosil qilinadi.



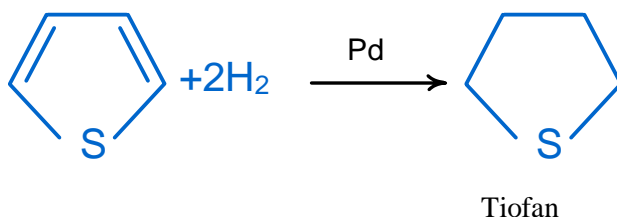
Furazolidon xam furatsillin kabi sintezlanadi, u quyidagi to'zilishga ega:



Tiofen. Tiofen - rangsiz suyuqlik. U toshkumir katronidan olinadi. Tiofen fizikaviy va kimyoviy hossalari buyicha benzolga juda yaqindir. Geteroxalqali birikmalar orasida "aromatik" hossa eng kuchli namoyon bo'ladigani tiofendir. chunonchi, tiofen molekulasida ikki valentli oltingugurt bo'lishi ga qaramay, oksidlovchilar ta'siriga chidamli, birlashtirib olish reaksiyalariga qiyin, elektrofil urin olish reaksiyalariga esa oson kirishadi. U mineral kislotalar ta'siriga turgun. Tiojenni to'gridan-to'gri sulfat kislota bilan sulfolash, nitrat kislota bilan nitrolash mumkin. Bunda tegishli ravishda tiofen-2-sulfokislota va 2-nitrotiofen xosil bo'ladi:



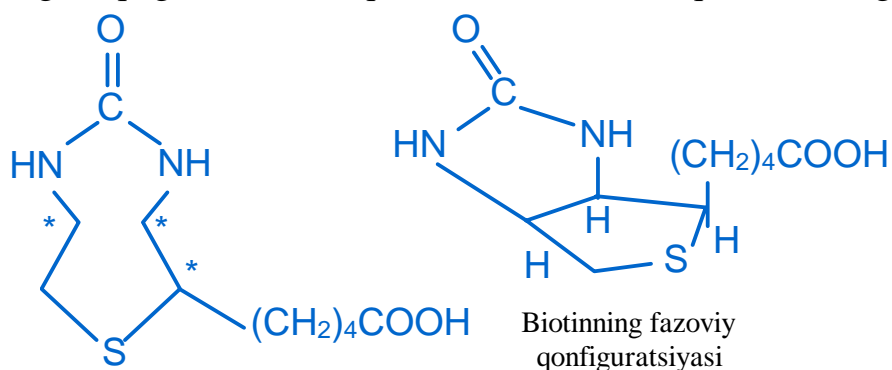
Tiofen palladiy ishtirokida 2-4-atm bosim ostida vodorod biriktirib olib, tetragidrotiofen - tiofanga aylanadi:



Tiofen tibbiy modda ihtiol tarkibida uchraydi. Ihtiol yalliglanishga qarshi, antiseptik ta'sirga ega. U ba'zi bir teri kasalliklarini, jumladan, saramasni davolashda ishlatiladi.

Tiofen hosilalariga yana biotin (N darmondori) kiradi. Ovqatda biotin etishmasa, organizmda oqsil va yoglarning almashinuvi bo'ziladi va turli teri kasalliklari paydo bo'ladi.

Biotin molekulasida ikki halqali sistema bo'lib, unda α -holatda valerian kislota qoldigi saqlagan tiofan halqasi mochevina bilan qondensirlangandir:

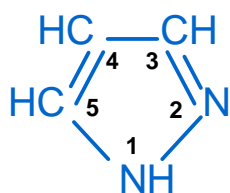


Biotin molekulasida uchta hirallik markazi bor, shuning uchun uning sakkizta fazoviy izomeri bo'lishi mumkin. Bu izomerlardan faqat tabiatda topilgan unnga buruvchi (+) - biotin biologik faollikni namoyon qiladi. (+) - Biotinda hirallik markazlari bilan boglangan uchala vodorod atomlari ham bir-biriga nisbatan tsis-qonfiguratsiya holatida joylashgan.

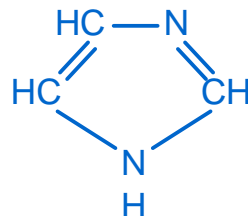
14.2.2. IKKI VA UNDAN ORTIQ GETEROATOMLI BESH A'ZOLI GETEROHALQALAR

Oralatma qo'sh bog tutgan besh a'zoli halqada bir necha geteroatom bo'lsa, bunday halqada elektron zichlik notekis taqsimlangan bo'ladi. Bu esa ushbu birikmalarning

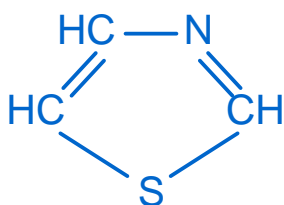
kimyoviy hossalari aks etadi hamda elektrofil va nukleofil hujumning yunalishini belgilaydi. Bu birikmalar ichida azollar katta ahamiyatga ega. Eng muhim azollarga imidazol, pirazol, tiazol va oksazol kiradi:



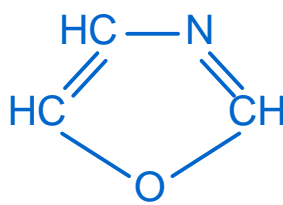
Pirazol



Imidazol



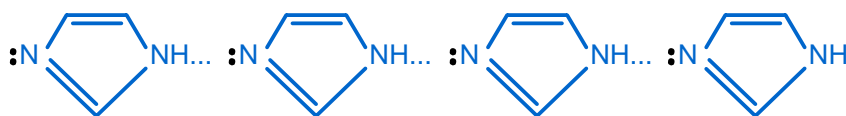
Oksazol



Tiazol

Imidazol va uning hosilalari. Imidazol 90⁰S da suyuqlanadigan, suvda yahshi, qutbsiz organik erituvchilarda yomon eriydigan qattiq modda. Uning molekulasida ikkita azot atomi bo'lib, ulardan biri pirrolli azot atomi, ikkinchisi - piridinli azot atomidir. Pirrolli azot atomi imidazolning kuchsiz kislotali hossasini belgilasa, piridinli azot atomi uning kuchsiz asosli hossalari belgilaydi. Shunday qilib, imidazol amfoter birikma bo'lib, u kuchli kislotalar bilan ham, ishqoriy metallar bilan ham to'z hosil qiladi.

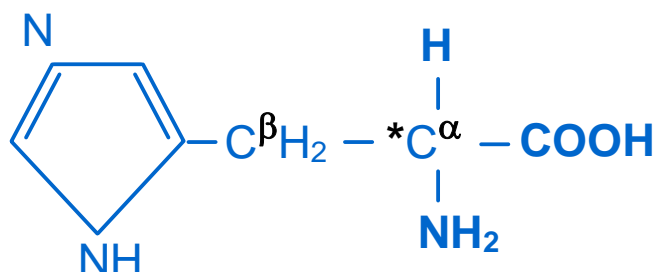
Tekshirishlar imidazol molekulari assotsialangan holda bo'lib, ular orasida molekulararo vodorod boglanishlar mavjudligini ko'rsatdi. Molekulararo vodorod boglanishlar 3-olatdagi azot atomining erkin elektron jufti va 1-holatdagi azot atomining vodorodi orasida hosil bo'ladi:



Imidazol aromatik hossaga ega. U elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi - oson galogenlanadi, nitrolanadi va sulfolanadi. Bunda o'rinbosarlar 4- uglerod atomiga kelib joylashadi.

Tabiatda imidazolning katta biologik ahamiyatga ega bo'lgan ko'pgina hosilalari uchraydi. α -Aminokislota gistidin va uning dekarboksillanish mahsuloti gistamin ularning eng muhimlaridir. Gistidin yoki β -imidazolil - α -alanin geterohalqali aminokislota bo'lib, oqsil moddalarning gidrolizida hosil bo'ladi. Gemoglobinning oqsil qismi - globinda anchagina miqdorda saqlanadi. Gemoglobin molekulasida globin oqsili gistidindagi imidazol qismining piridinli azot atomi hisobiga gemning

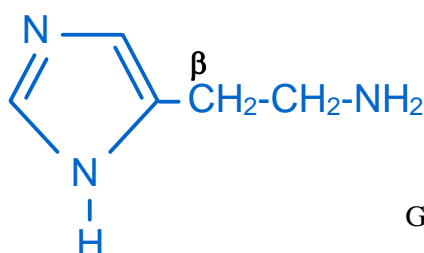
temir atomi bilan boglanadi.



Gistidin

Imidazol halqasining tuzilishidagi o'ziga hoslik gistidinning ba'zi bir fermentativ reaksiyalardagi muhim rolini, jumladan, uning kislotali (pirrolli azot atomi hisobiga) va asosli (piridinli azot atomi hisobiga) katalizni amalga oshirishdagi rolini tushuntirib beradi.

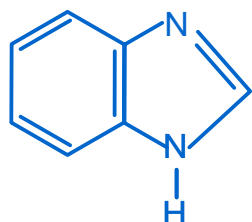
Gistamin yoki $\beta 1$ - imidazolietilamin gistidin fermentativ parchalanganda yoki mineral kislotalar bilan qizdirilganda hosil bo'ladi:



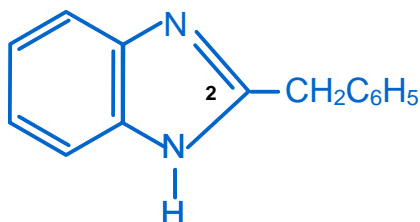
Gistamin

Kuchli zaharli modda, kam qonsentratsiyada qon bosimini pasaytirish, qon tomirlarni kengaytirish, silliq muskullarni faollash hususiyatiga ega.

Benzimidazol - geterohalka bo'lib, imidazolning benzol bilan qondensirlanishidan hosil bo'lgan. Benzimidazol halqasi B₁₂ dori tarkibiga, shuningdek, sintetik preparat dibazol tarkibiga kiradi. Dibazol kimyoviy jinhatdan 2-benzilbenzimidazol bo'lib, qon bosimini tushirish ta'siriga ega:



Benzimidazol

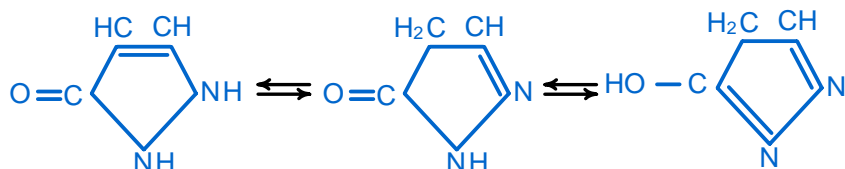


2-Benzilbenzimidazol, dibazol

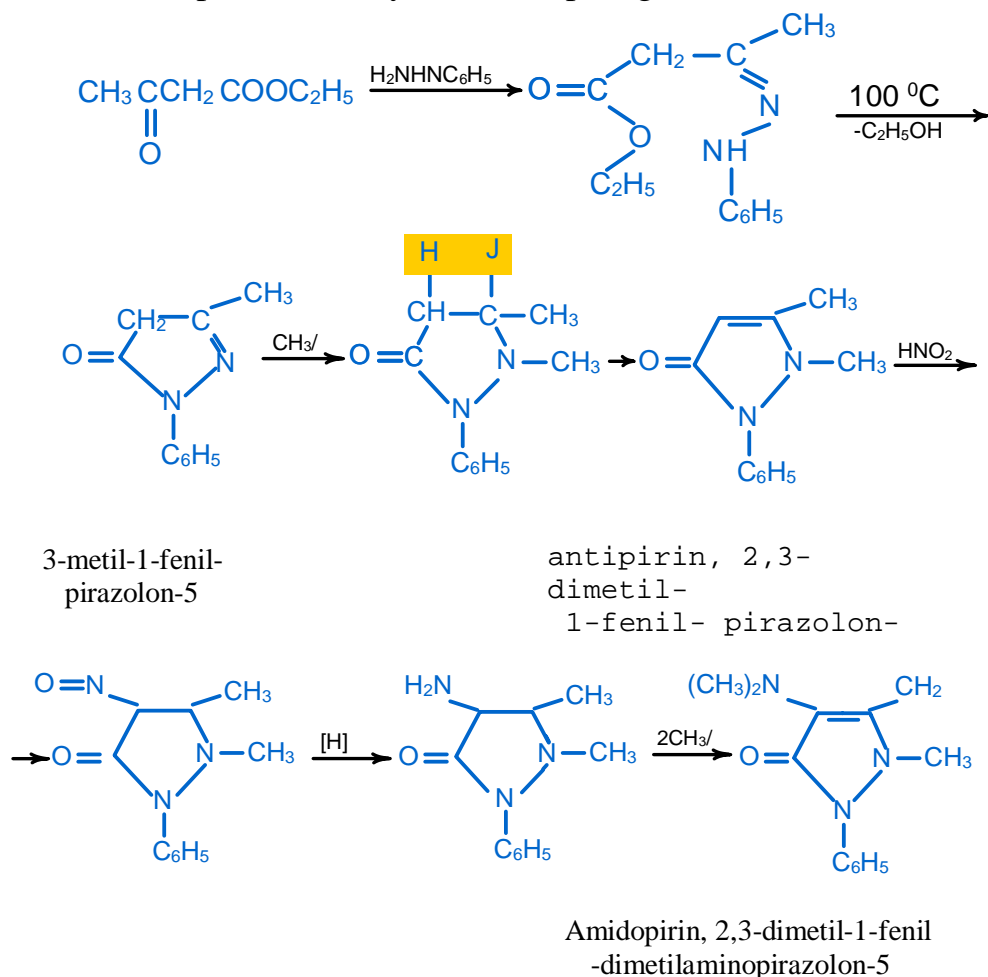
Pirazol va uning hosilalari. Pirazol - imidazolning izomeridir. U 69⁰S da suyuqlanadigan, suvda, spirtida, efirda va benzolda yahshi eriydigan piridin hidli kristall modda. Kimyoviy hossalari jihatdan pirazol imidazolga yaqin. Imidazol kabi pirazol ham amfoter modda, assotsiatlar hosil qiladi. Pirazol aromatik tabiatga ega. U elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Pirazol tegishli kislotalar ta'sirida

nitrolanadi va sulfolanadi, galogenlar ta'sirida galogenlanish reaksiyasiga kirishadi. Bunda o'rinbosarlar 4-uglerod atomiga kelib joylashadi.

Pirazol hosilalari tabiatda uchramaydi, biroq uning asosida muhim dorivor vositalar sintezlangan. Bu dorivor vositalarni pirazolon-5 hosilalari deb ham yuritiladi. Tahmin qilinishicha, pirazolon-5 quyidagi tautomer shakllarda bo'lishi mumkin:

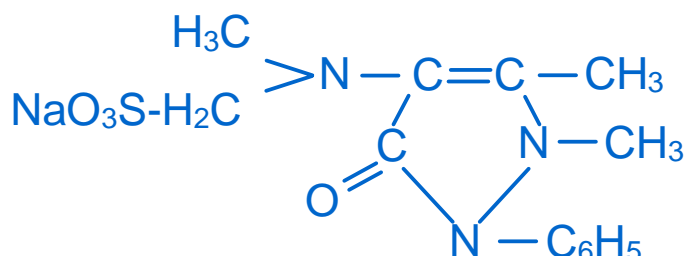


Pirazolon-5 hosilalaridan tibbiyotda antipirin, amidopirin va analgin ishlatiladi. Ularni sintezlash uchun dastlabki modda sifatida atsetosirka efir olinadi. Bunda atsetosirka efirga fenilgidrazin ta'sir ettirilsa, atsetosirka efirning fenilgidrazoni hosil bo'ladi. Atsetosirka efir fenilgidrazoni qizdirilganda etil spirt ajralib chiqadi va halqa yopilib 3-metil-1-fenilpirazolon-5 hosil bo'ladi. Olingan mahsulot metillanganda, 2,3-dimetil-1-fenilpirazolon-5, ya'ni antipirin hosil bo'ladi. Antipirin aromatik tabiatga ega. U nitrozolanganida 4-nitrozoantipirin hosil bo'ladi. 4-nitrozoantipirin qaytarilib 4-aminoantipirin olinadi. Keyin aminoantipirin metillanib 2,3-dimetil-1-fenil-4-dimetilaminopirazolon-5, ya'ni amidopiringa utkaziladi:

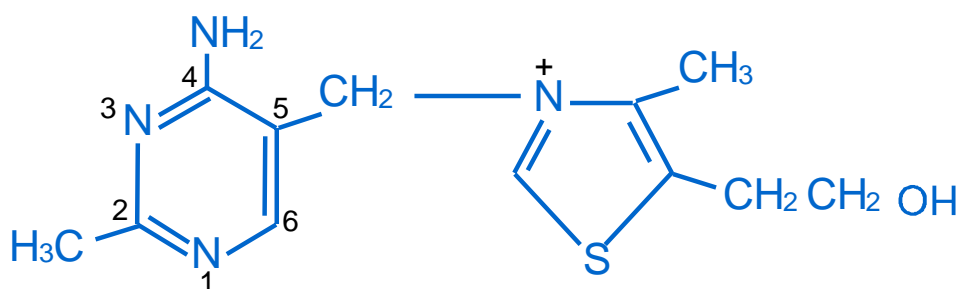


Antipirin va amidopirin tibbiyotda isitmani pasaytiruvchi, ogriqni qoldiruvchi va

tinchlantiruvchi vositalar sifatida keng qo'llaniladi. Analgin kimyoviy jihatdan amidopirinning sulfo-hosilasi bo'lib, faolligi va tez ta'sir ko'rsatishi bo'yicha amidopirin va antipirindan afzal.



Tiazol va oksazol - ikkita har hil geteroatom saqlagan besh a'zoli geterohalqalarning namoyandalari. Ularni NH guruhi oltingugurtga yoki kislorodga almashingan imidazol hosilasi deb qarash mumkin.



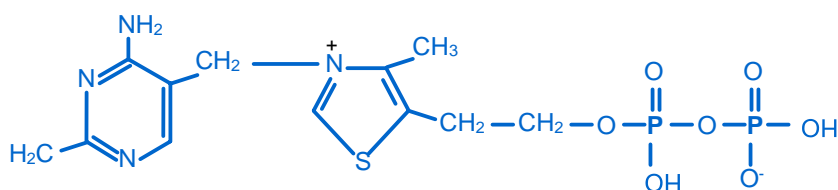
Tiazol halqasi V1 darmondori (tiamin), koferment kokarboksilaza va dorivor modda norsulfazol tarkibiga kiradi.

V1 darmondori - eng muhim darmondorilar bo'lib, molekulasida metilen guruh orqali birikkan pirimidin va tiazol halqalarini saqlaydi:

Tiazoldagi azot atomi musbat zaryadlangan bo'ladi (ammoniyli azot). Shuning uchun ham tabiiy manbalardan olingan yoki sintezlangan B1 darmondori odatda to'rtlamchi ammoniyli to'z (tiaminhlorid yoki tiamin bromid) holida bo'ladi.

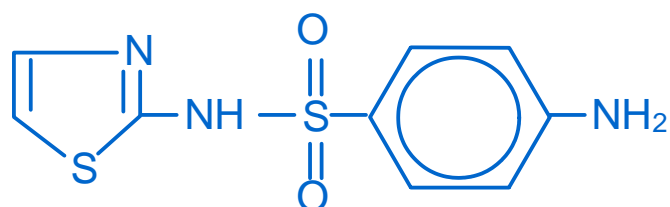
Ovqatda V1 darmondori etishmasligi Sharakda "beri-beri" deb ataladigan kasallikning kelib chiqishiga olib kelgan. Utgan asrda bu kasallik bilan yapon baliqchilari ko'p ogriganlar, chunki ularning ovqatlanish ratsioni asosan tozalangan guruchdan tayyorlanar edi. Keyinchalik B1 darmondori guruch dornining qobigida ko'p miqdorda saqlanishi aniqlandi.

Organizmning V1 darmondoriga bo'lgan ehtiyoji uning koferment kokarboksilazaning tarkibiga kirishi bilan bogliqligi endi bizga ma'lum. Kokarboksilaza organizmda α -ketonokislotalarning dekarboksillanishida va atsetilkoferment A ning sintezida ishtirok etadi. Kokarboksilaza kimyoviy jihatdan tiamin bilan pirofosfat kislotaning murakkab efiridir, ya'ni tiamindifosfatdir:



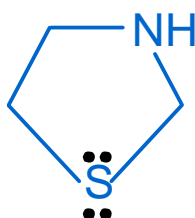
Tiamindifosfat (kokarboksilaza)

Norsulfazol, boshqa hamma sulfanilamid moddalar kabi, streptotsidning hosilasidir:

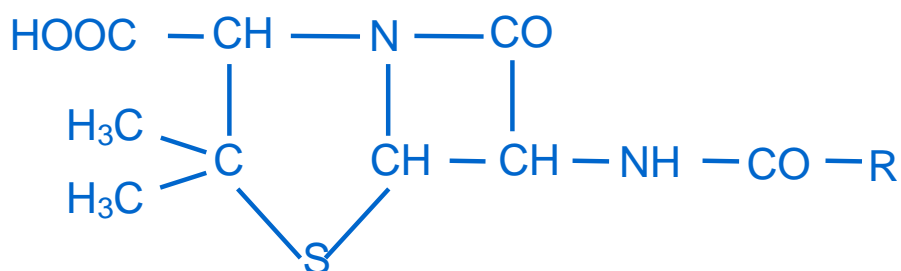


Norsulfazol

Norsulfazol tibbiyotda zotiljam, so'zak, meningit hamda streptokokkli sepsis kasalliklarini davolashda ishlatiladi. To'liq gidrogenlangan tiazol - tiazolidin halqasi esa penitsillin molekulasida saqlanadi:



Penitsillin birinchi marta antibiotik modda sifatida V. A. Manassein va N. G. Polotebnov tomonidan aniqlangan. Ular *Penicillium notatum* mogorining yiringli yaralarining bitishiga ijobiy ta'sir qilishini ko'rsatib berdilar. Ikkinchi jahon urushi vaqtida ingliz olimlari (Fleming va boshqalar) penitsillinni ajratib olishga va uning tuzilishini aniqlashga muvassar bo'ldilar. Aniqlanishicha, umumiy to'zilishga ega bo'lgan bir necha penitsillin mavjud bo'lib, ular faqat radikal (R) bilan farqlanar ekan:



Penitsillin K da R = -CH₂-(CH₂)₅-SN₃

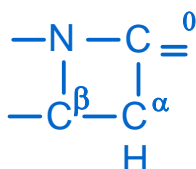
Penitsillin G da R = -SH₂-C₆H₅

Penitsillin F da R = -SN₂-SN=SN-SN₂-SN₃

Penitsillin V da R = -SN₂-OC₆H₅

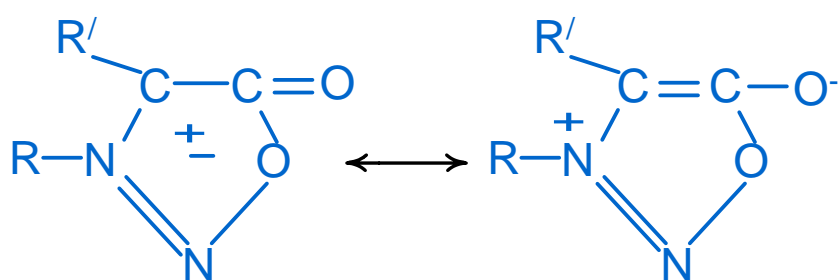
Penitsillin I da R = -CH₂-S₆N₄-ON

Penitsillinlar molekularining asosida nihoyatda turgun bo'lmagan to'rt a'zoli β- laktam halqasi bilan qondensirlangan tiazolidin halqasi yotadi:

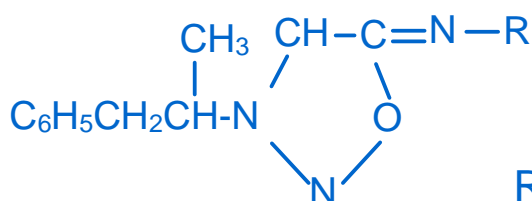


Shuning uchun penitsillin kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanadi. Fenoksimetilpenitsillin, ya'ni radikali $-SH_2 - OC_6H_5$ bo'lgan penitsillin goyat muhimdir, chunki u kislotalarga anchagina turgun va shu tufayli ogiz orqali qo'llanilishi mumkin.

Ucha geteroatomli besh a'zoli geterohalqalarning alohida guruhiga 1, 2, 3-oksadiazol hosilalari - sidnonlar kiradi. Sidnonlar mezoionli birikmalar qatoriga kiradi. Mezoionli birikmalarning tuzilishini oddiy valent bog'lar yordamida qoniqarli ifodalash mumkin emas. Ularning tuzilishi odatda bir necha ionli formulalarning urtachasi tarzida ifodalanadi, masalan:



Sidnonlar

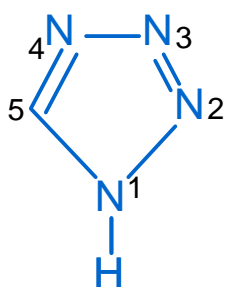


Sidnokarb

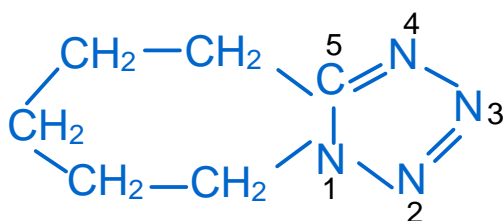


Ba'zi bir sidnonlar tibbiyot amaliyotida ruhiy holatni davolovchi vositalar sifatida qo'llaniladi. Ana shunday vositalarga sidnonimin hosilalari - sidnofen va sidnokarb kiradi.

To'rt geteroatomli besh a'zoli geterohalqlarning namoyandasi tetrazoldir. Uning hosilasi - 1,5- pentametilentetrazol, ya'ni korazol tibbiyot amaliyotida markaziy nerv sistemaning qutuvchisi sifatida qo'llaniladi:



Tetrazol

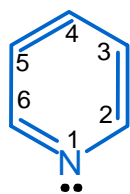


1,5-Pentametilentetrazol
(korazol)

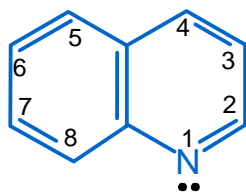
14.3. OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

14.3.1. OLTI A'ZOLI AZOT ATOMI SAQLAGAN GETEROHALQALAR

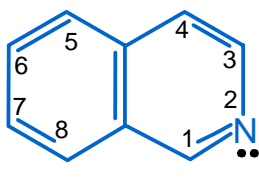
Eng muhim olti a'zoli bitta azot geteroatomi saqlagan birikmalardan biri piridindir. Piridin bilan bir qatorda uning bitta yoki ikkita benzol halqasi bilan qondensirlangan sistemalari ham katta ahamiyatga ega. Bunday qondensirlangan sistemalar hinolin, izohinolin va akridin deb ataladi.



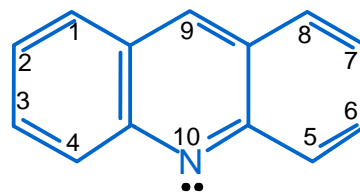
Piridin



Hinolin



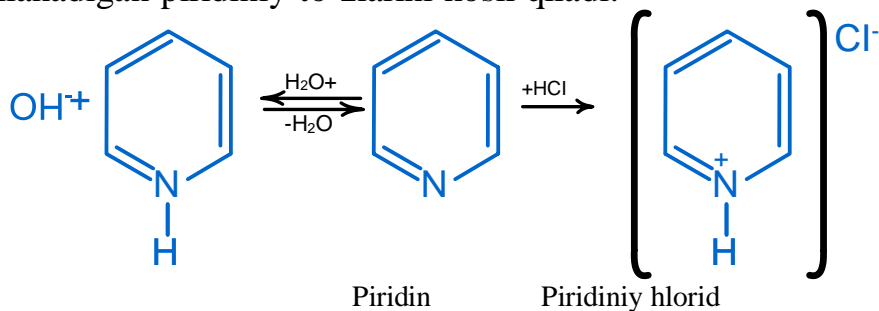
Izohinolin



Akridin

Piridin va uning hosilalari. Piridin C_5H_5N - kuchli yokimsiz hidga ega bo'lgan, $115^{\circ}S$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Piridin o'zining gomologlari bilan birga toshko'mir qatronida saqlanadi va undan ajratib olinadi. U suv bilan, shuningdek bir qator organik erituvchilar bilan hohlagan nisbatda aralashadi. Piridin zaharli modda, uning buglari insonning nerv sistemasini ogir jarohtlaydi.

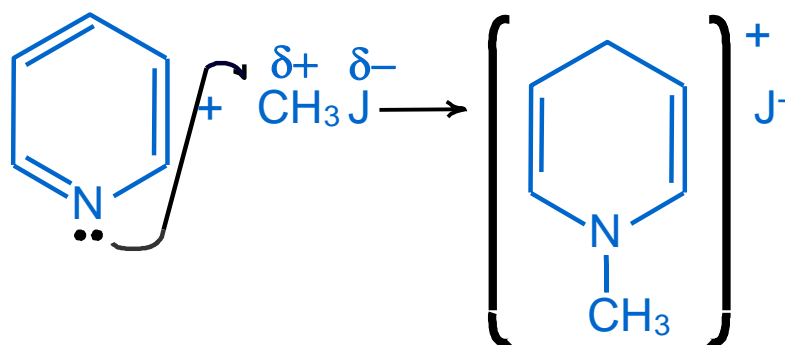
Piridin hm pirrol kabi aromatik sekstetga ega. Aromatik sekstet hosil bo'shida uglerod atomlari, shuningdek azot atomi ham bittadan elektron beradi. Pirroldan farqli o'larok, piridindagi azot atomining erkin elektronlar jufti halqa p-elektronlarining aromatik sekstetini hosil qilishda ishtirok etmaydi. Shuning uchun piridin asosli hossaga ega. Piridinning suvdagi eritmasi lakmusni ko'k rangga bo'yaydi, chunki piridin aminlar kabi suv bilan ammoniy gidroksid (NH_4^+) ON^- ga o'hshash birikma hosil qiladi. Kuchli mineral kislotalar bilan piridin yahshi kristallanadigan piridiniy to'zlarini hosil qiladi:



Piridin Lyuis kislotalari bilan donor-aktseptorli komplekslar hosil qiladi. Misol tariqasida piridinning oltingugurt trioksidi bilan hosil qilgan N-piridinsulfotriksid $C_5H_5NSO_3$ ni ko'rsatish mumkin.

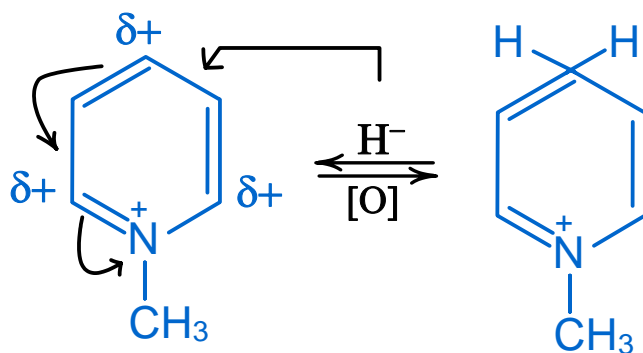
Piridinning asosiligi ochiq zanjirli aminlarning asosiligidan anchagina kam. Bu azot atomi erkin elektronlar juftining sp^2 gibridlangan orbitalda joylashganligi bilan bogliq. Piridindagi azot atomi oddiy aminlardagi sp^3 -gibridlangan azot atomiga nisbatan elektromanfiyrok, binobarin, u o'z elektron juftini musta-kamroq ushlab turadi.

Piridin alkilgalogenidlar bilan reaksiyaga kirishganda uning azot atomi nukleofil hossalarni namoyon qiladi. Masalan, piridinda metil yodid ta'sir ettirilsa, to'rtlamchi n-metilpiridiniy yodid to'zi hosil bo'ladi:



N-metilpiridiniy yodid

Bunday to'zlarda musbat zaryadlangan azot atomi hisobiga piridinning getero halqasi yana ham elektrondefitsit bo'lib, nukleofil hujumga yana ham moyil bo'lib qoladi. Chunonchi, kuchli nukleofil gidrid-ionning N- metilpiridiniy kationga ta'siri uning 1, 4- digidro-N- metilpiridindacha qaytarilishiga olib keladi:



N-metilpiridiniy kationi

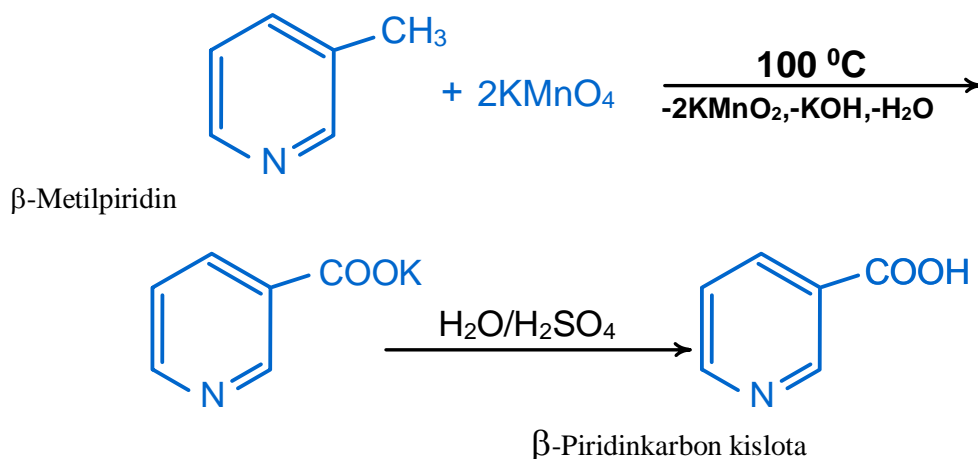
1,4-digidro-N-
metil-

piridin

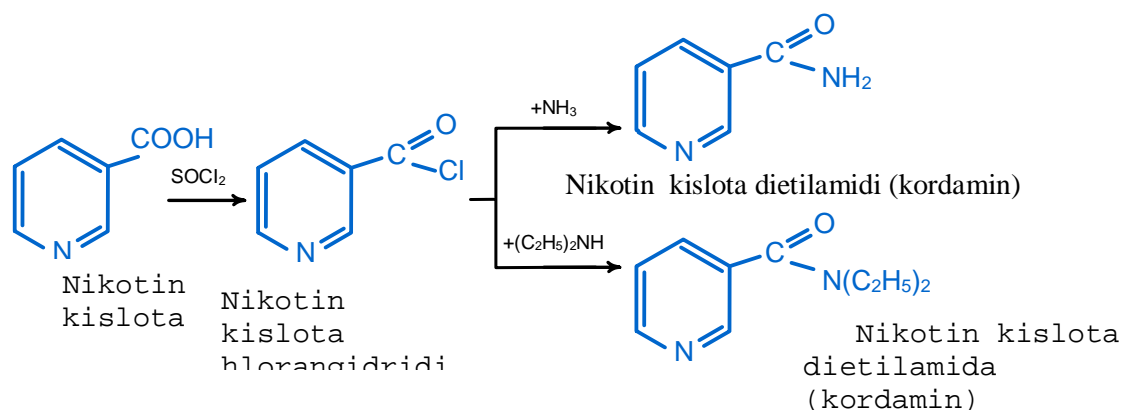
1, 4- Digidro- N- metilpiridinda aromatiklik bo'zilgan, shuning uchun uning molekulasida turgun emas va u qaytar reaksiya - oksidlanish hisobiga yana aromatik holatga utishga harakat qiladi. Natijada oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari sodir bo'ladi. Bu oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tarkibiga almashingan piridiniy kationi kirgan muhim koferment NAD^+ ta'sirining andozasidir. Azot uglerodga nisbatan kuchliroq elektromanfiy element bo'lgani uchun halqaning elektron zichligini o'ziga tortadi, natijada uglerod atomlaridagi elektron bulutlarining zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar buluti zichligidan kamayadi. Shuning uchun ham piridin elektrofil o'rin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan qiyin

kirishadi, ammo oson gidrogenlanadi.

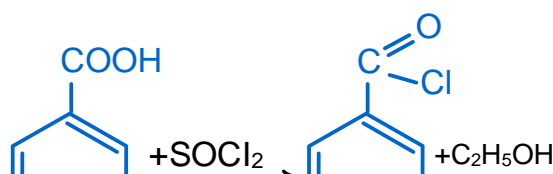
Piridin halqasi benzol halqasi kabi oksidlanishga turgun, ammo uning gomologlari oson oksidlanadi. Bunda tegishli piridinkarbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, β -metilpiridin (β -pikolin) oksidlanganda β -piridinkarbon (nikotin) kislotaga aylanadi:

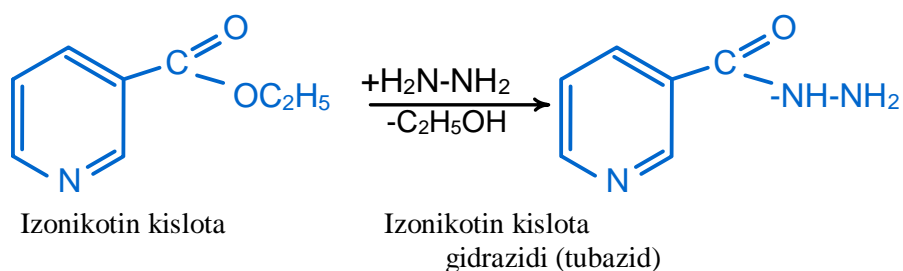


Nikotin kislota va uning amidi nikotinamid tibbiyotda pellagra kasalligini davolashda qullaniladigan π,π darmondorining ikkita shakli sifatida ma'lum. Nikotinamid organizmda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish jarayonlarini boshqaradigan ferment sistemalar tarkibiga kiradi. Nikotin kislotaning dietilamidi - kordiamin esa markaziy nerv sistemasining faoliyatini uygunlashtiradi. Nikotinamid va kordiamin nikotin kislotadan quyidagicha sintezlanishi mumkin:

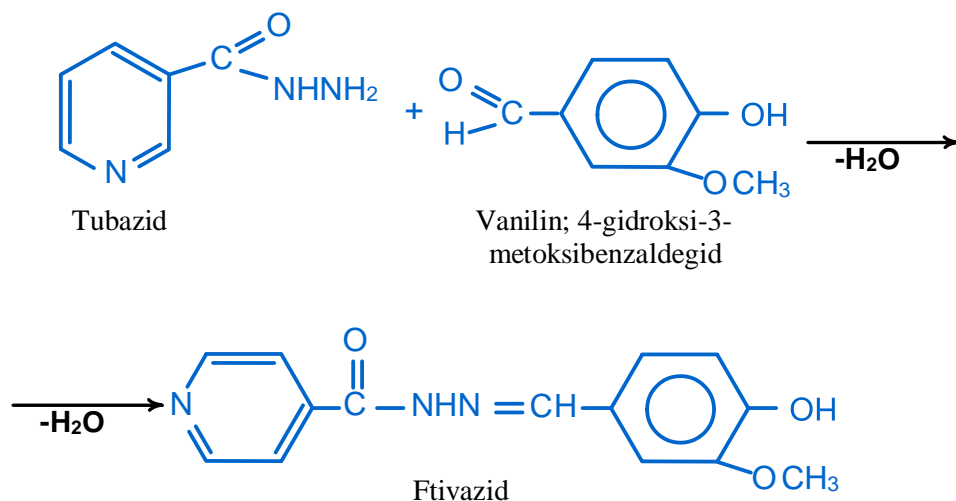


Yuqorida β -pikolin oksidlanganda nikotin kislota hosil bo'lishini ko'rgan edik. Huddi shunga o'hshash γ -pikolin, ya'ni γ -metilpiridin oksidlansa I-piridinkarbon kislota, ya'ni izonikotin kislota hosil bo'ladi. Keyingi vaqtda izonikotin kislota hosilalari - izonikotinoilgidrazidlar katta ahamiyat kashf etdi. Ana shunday hodisalarga misol qilib sil kasalligini davolovchi moddatubazid (izoniazid) ni ko'rsatish mumkin. Tubazid yoki izonikotin kislota gidrazidi quyidagicha sintez qilinadi. Buning uchun izonikotin kislota olib, unga dastlab tionil hlorid, sungra etil spirt va ni-oyat, gidrazin ta'sir ettiriladi:



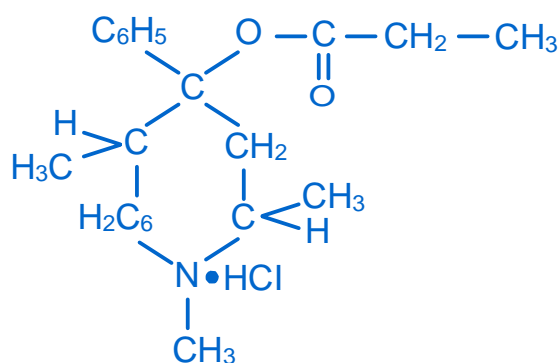
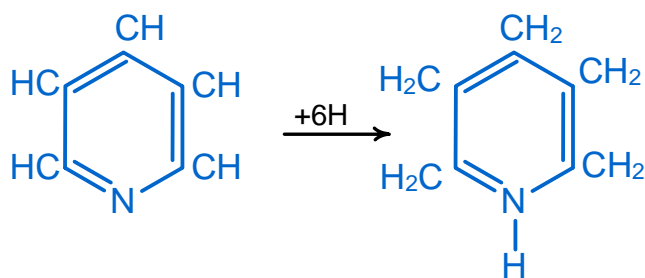


Tubazid anchagina zaharli. Tubazidning zaharliligini kamaytirish uchun unga aromatik aldegid vanilin ta'sir ettiriladi. Bunda hosil bo'lgan gidrazon ftivazid deb ataladi:



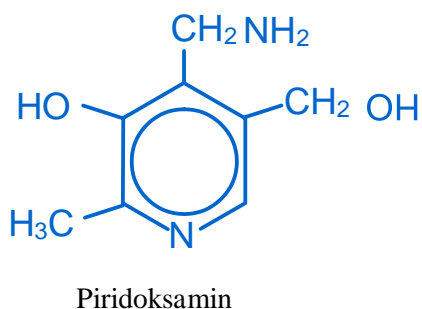
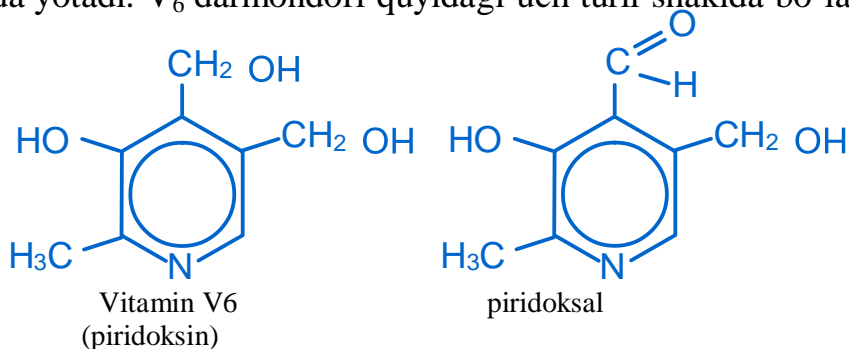
Ftivazidning silni davolash faolligi PASK va streptomitsinning faolligidan ham yuqoridir.

Piridin katalitik qaytarilganda asta-sekin vodorodning birikishi sodir bo'lib, pirovardida oltita vodorod atomlarining birikishi natijasida piperidin hosil bo'ladi. Piperidin halkasi eng muhim ogriq qoldiruvchi modda - promedol molekulasining asosini tashkil qiladi:



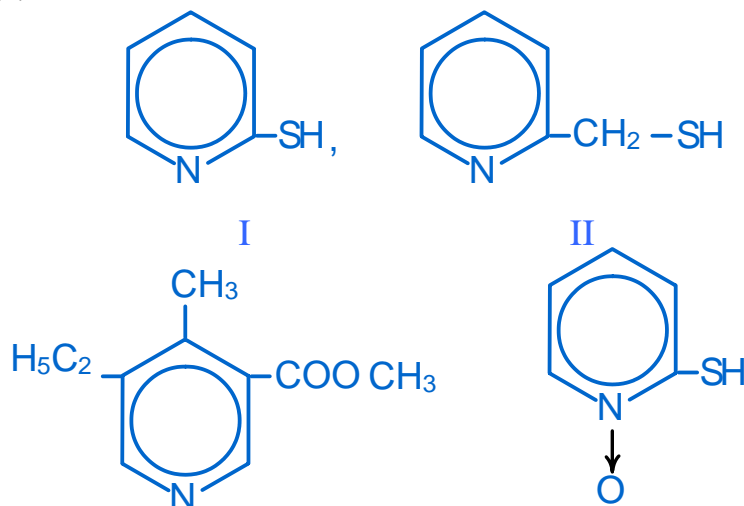
Promedol kimyoviy jihatdan 1, 2, 5- trimetil-4- fenil-4 - propioniloksipiperidin gidrohloriddir.

Piridin halqasi yana ko'pchilik alkaloidlarning hamda V₆ darmondorining asosida yotadi. V₆ darmondori quyidagi uch turli shaklda bo'ladi:



Organizmda piridoksin oson oksidlanib piridoksalga aylanadi. Piridoksal aminlar bilan reaksiyaga kirishib piridoksamin hosil qiladi. Inson va hayvon organizmida oqsil almashinuvining normal borishida V6 darmondorining roli katta.

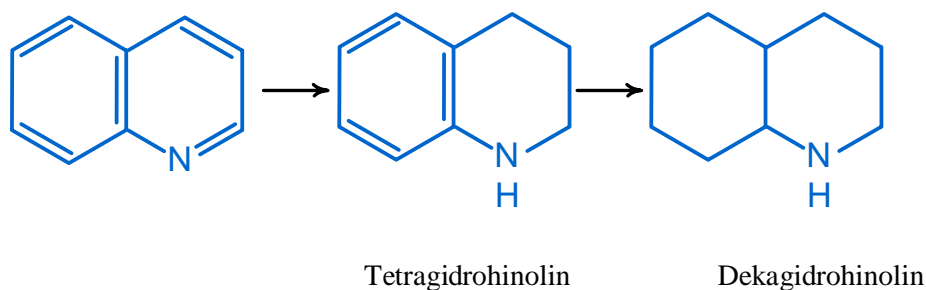
Nihoyat, piridinning quyida keltirilgan hosilalari I - IV ni ko'rsatib utamiz. Ulardan I va II erigan kofe hidiga ega bo'lsa, III hitoy jasmini hidiga ega. IV modda antibakterial ta'sirga ega bo'lib, shampunlarga qazgokka qarshi modda sifatida qo'shiladi:



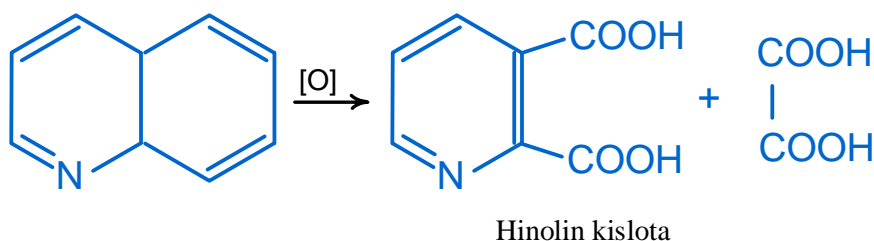
Hinolin. Hinolin toshkumir qatronini yoki suyak moyini fraktsiyalash orqali olinadi. Sintetik hinolin esa Skraup usuli bilan hosil qilinadi. Hinolin 238⁰S da qaynaydigan, o'ziga hos hidli rangsiz moysimon suyuqlik, suvda kam eriydi.

Kimyoviy hossalari jihatidan hinolin piridinga uhash. U piridin kabi kuchsiz asosli hossaga ega, kuchli kislotalar bilan to'zlar hosil qiladi, alkil galogenidlar bilan reaksiyaga kirishib, to'rtlamchi hinoliniy to'zlariga aylanadi.

Hinolin qaytarilganda vodorod atomlari birinchi navbatda piridin halqasiga birikib tetragidrohinolin hosil bo'ladi. Kuchli qaytaruvchilar, masalan, vodorod yodid kislota ta'sir ettirilganda benzol halqasi ham gidrogenlanadi va dekagidrohinolin hosil bo'ladi. Dekagidrohinolin kuchli asosli hossaga ega.



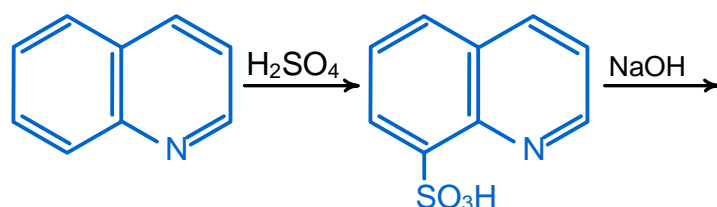
Hinolin gomologlari oksidlanganda odatda yon zanjirlar oksidlanadi. Shiddatlirok oksidlanganda esa benzol halqasi ham o'ziladi va ikki asosli hinolin kislota hosil bo'ladi:

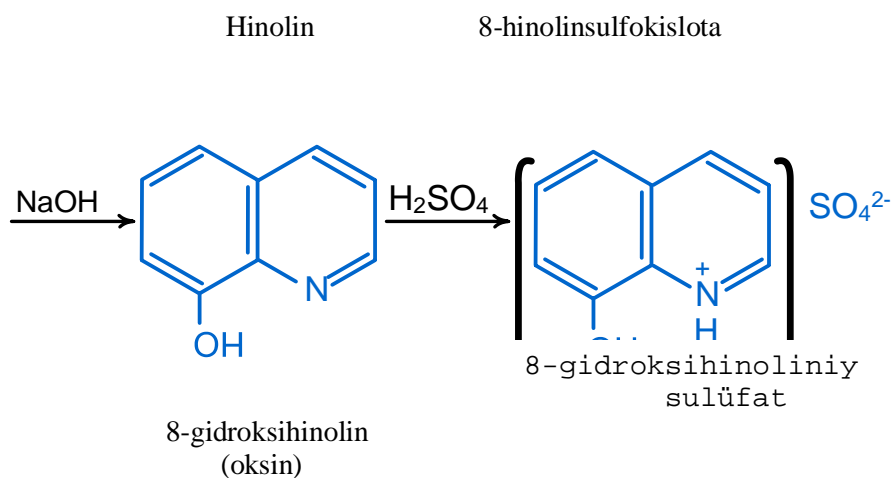


Hinolin molekulasining benzol halqasida elektron bulutning zichligi piridin halqasidagiga nisbatan yuqori. Shunga ko'ra elektrofil urin olish reaksiyalarida elektrofil reagentning hujumi molekulaning benzol qismiga, birinchi navbatda 5- va 8- holatlarga yunaladi.

8-Gidroksihinolini nitrolash bilan olinadigan 8-gidroksi-5-nitrohinolin (5-NOK) ham kuchli bakteritsid ta'sirga ega.

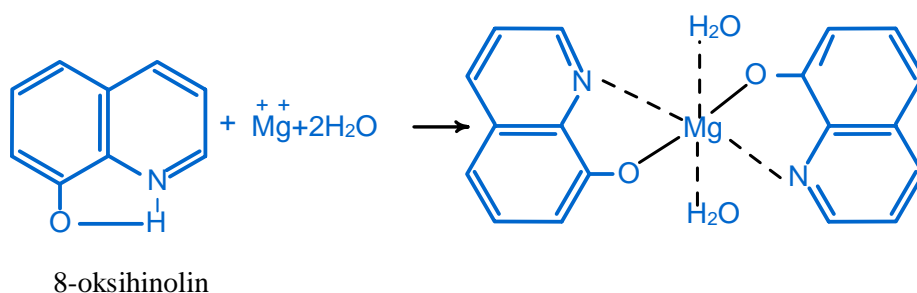
Hinolin halqasi ba'zi bir alkaloidlarning va dorivor vositalarning tarkibiga kiradi. 8-oksihinolin va uning hosilalari ana shunday dorivor vositalardandir. 8-oksihinolini olish uchun hinolin sulfolanib 8-hinolinsulfokislota ta'kaziladi. 8-hinolin sulfokislota ishqor bilan qizdirilsa, 8-oksihinolin (oksin) hosil bo'ladi. Oksin sulfat to'zi holida antiseptik vosita sifatida qo'llaniladi:





Ba'zi bir ichak kasalliklarni davolashda 8-gidroksihinolinning yana bir hosilasi - 8-gidroksi-7-yod-5-hlorhinolin (enteroseptol) ishlatiladi.

8-gidroksihinolin qatori moddalarining biologik ta'siri asosida bu moddalarning ba'zi bir metall ionlari bilan ichki kompleks to'zlar (helatlar) hosil qilish qobiliyati yotadi. Ana shu usul bilan kasal qo'zgatuvchi ichak bakteriyalarining yashashi uchun zarur bo'lgan mikroelementlarni "boglab olinadi". 8-gidroksihinolinning magniy kationi bilan helat hosil qilishini quyidagicha ifodalash mumkin:

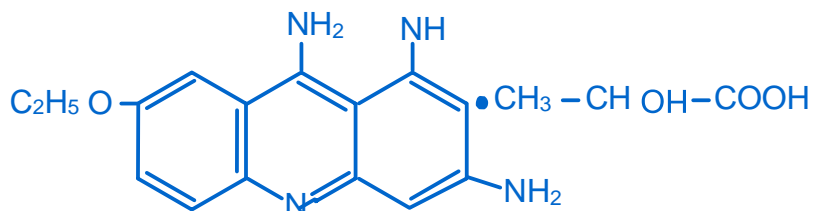


Izohinolin. Izohinolin hinolin bilan birga toshkumir qatronida oz miqdorda saqlanadi. U benzaldegid hidiga o'hshash hidli qattiq modda, 240⁰S da suyuqlanadi. Hossalari jihatdan hinolindan kam farqlanadi. Izohinolin halqasi qator alkaloidlar, masalan, morfin, papaverin va boshqalar molekulasida mavjuddir.

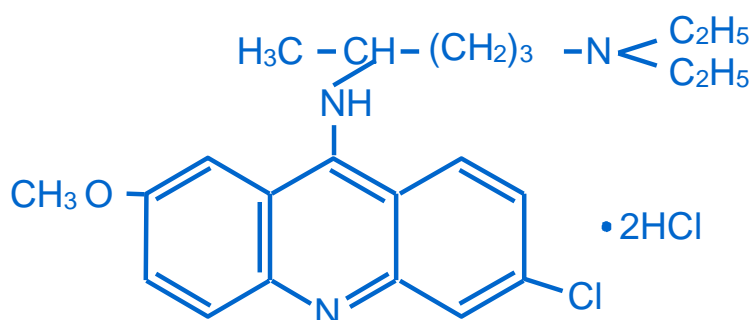
Akridinni urta halqasidagi SN guruhi uch valentli azotga almashingan antratsen deb qarash mumkin. Uni toshkumir qatronidan ajratib olinadi, ham sintetik yo'l bilan hosil qilinadi. Akridin rangsiz kristall modda, 107⁰S da suyuqlanadi, kuchsiz asosli hossaga ega. Uning asosli hossasi piridin va hinolinnikidan ham kuchsiz. Shunga qaramay, u kuchli mineral kislotalar bilan to'zlar hosil qiladi. Akridin to'zlari sariq rangga bo'yalgan bo'ladi.

Akridinning ba'zi bir hosilalari kuchli bakteritsid ta'sirga ega. Ana shunday moddalarga misol qilib etakridinni ko'rsatish mumkin. Etakridin (rivanol) kimyoviy tuzilishi jihatdan 2-etoksi-6, 9-diaminoakridindir. U Rossiyada sut kislota bilan hosil qilgan to'z holida ishlab chiqariladi. Etakridin - sariq kristall modda, suvda yahshi eriydi. Tibbiyotda yiringli yaralar, angina va boshqa kasalliklarni davolashda kuchli

bakteritsid modda sifatida ishlatiladi:



Etakridin

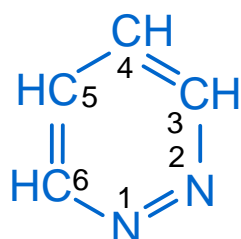


Akrihin

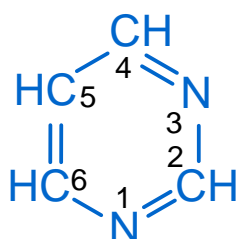
Akridin hosilalaridan yana biri - akrihin digidrohlorid to'zi holida bezgakni davolashda qo'llanilgan.

14.3.2. IKKITA VA UNDAN ORTIQ GETEROATOMLI OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR.

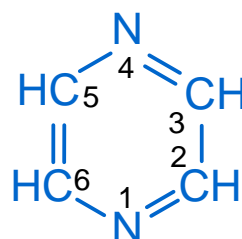
Olti a'zoli ikkita azot atomi saqlagan geterohalkalar diazinlar deb ataladi. Diazinlarda geteroatomlar qo'shni holatda joylashishi, yoki bitta yohud ikkita SN guruhi bilan ajralib turishi mumkin. Bunday izomer moddalar piridazin, pirimidin va pirazin deb yuritiladi:



Piridazin
(1,2-diazin)



Pirimidin
(1,3-diazin)

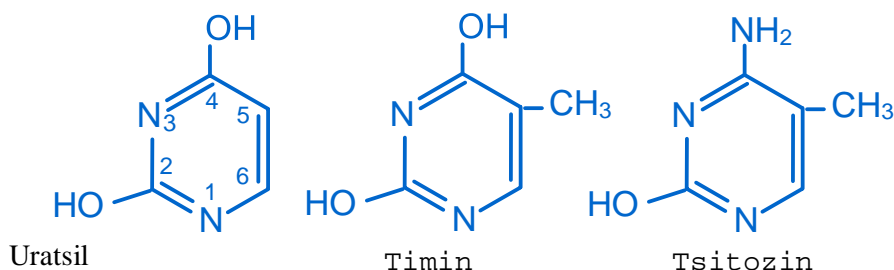


Pirazin
(1,4-diazin)

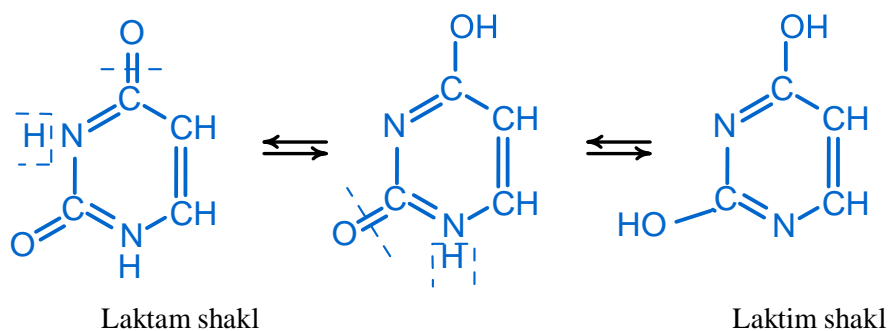
Ko'pincha bu moddalar hayotiy jarayonlarda muhim ahamiyatga ega bo'lgan kimyoviy birikmalar tarkibiga kiradi.

Pirimidin va uning hosilari. Pirimidin - kristall modda bo'lib, kuchsiz asosli

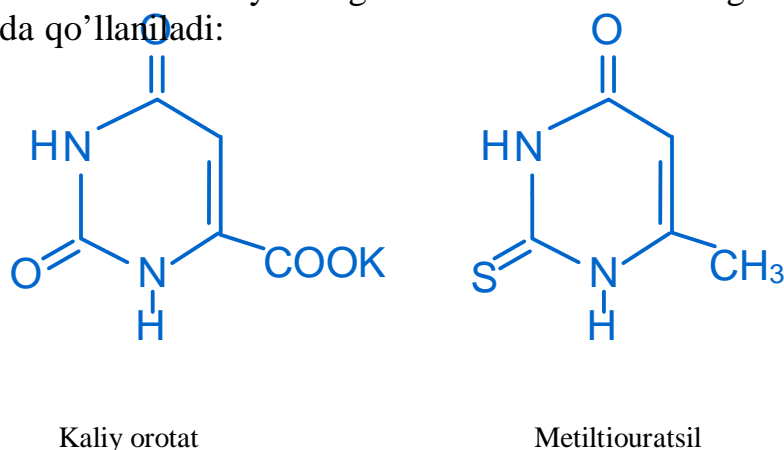
hossaga ega. Pirimidin darmondorilar, nuklein kislotalar, sintetik dorivor moddalar tarkibiga kiradi. Pirimidin nuklein kislotalar tarkibiga uratsil, timin va tsitozin holida kiradi:



Uratsil, timin va tsitozin - yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda eriydigan, qutbsiz organik erituvchilarda erimaydigan qattiq moddalardir. Bu birikmalar uchun laktim-laktam tautomeriya hosdir. Masalan, uratsil tautomer shakllarining bir-biriga utib turishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

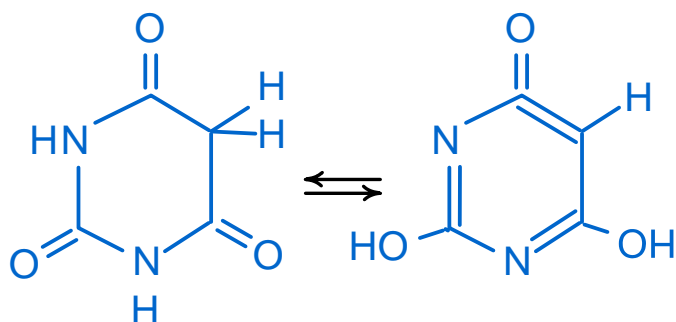


Pirimidinning ko'p sonli gidroksi-, amino-, va tiohosilalari meditsinada dorivor vositalar sifatida qo'llaniladi. Shunonchi, uratsil-6-karbon kislotaning kaliyli to'zi - kaliy orotat modda almashinuvining stimulyatori sifatida, metiltiouratsil esa qalqonsimon bez faoliyatining bo'zishini bilan bog'liq bo'lgan kasalliklarni davolashda qo'llaniladi:



Pirimidinning gidroksillik hosilalari kislotali hossaga ega. 2, 4, 6-trigidroksipirimidin, ya'ni barbitur kislota ayniqsa kuchli kislotali hossani namoyon qiladi.

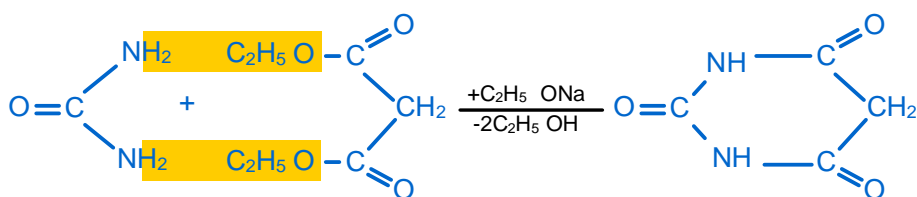
Barbitur kislota. Barbitur kislota - kristall, modda bo'lib, sovuq suvda yomon, issiq suvda esa oson eriydi.



Triokso shakli

Trigidroksi shakli

Barbitur kislota ni mochevina va ikki asosli malon kislota qoldiqlaridan tashkil toptan halqali ureid deb qarash mumkin:

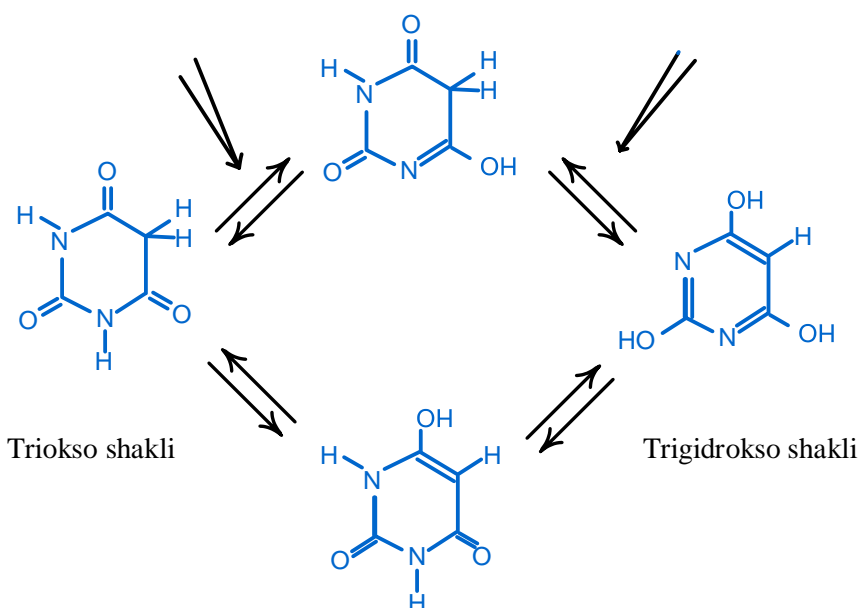


Mochevina

Malon efiri

Barbitur kislota

Barbitur kislota uchun tautomeriyaning ikki turi-laktim-laktam va keto-enol tautomeriyalar hosidir:

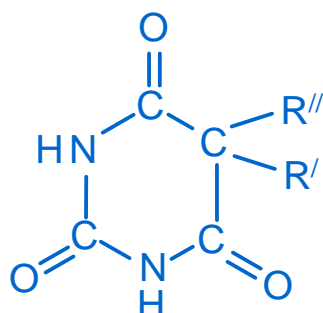


Triokso shakli

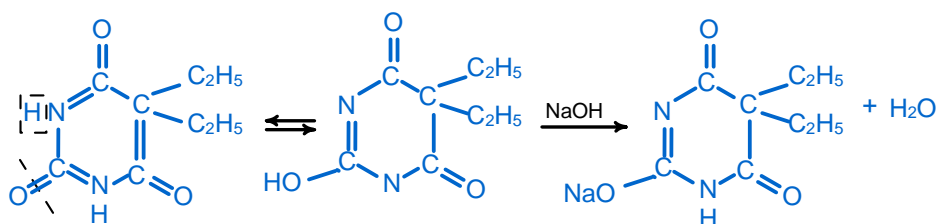
Trigidrokso shakli

Tibbiyotda barbitur kislota molekulasining beshinchi uglerodidagi vodorodlarning radikallarga almashinishi hisobiga olingan hosilalar katta ahamiyatga ega. Bunday hosilalar barbituratlar deb yuritiladi va ular, asosan, uyqu keltiruvchi

vositalar sifatida qo'llaniladi. Barbituratlarning umumiy formulasi:



Agar $R = R' = C_2H_5$ bo'lsa, bunday modda barbital deb yuritiladi. Barbital ham laktim shakli hisobiga kuchsiz ifodalangan kislotali hossaga ega va oson gidrolizlanadigan to'zlar hosil qiladi. Barbitalning natriyli to'zi tibbiyotda barbital-natriy yoki medinal nomi bilan ishlatiladi:



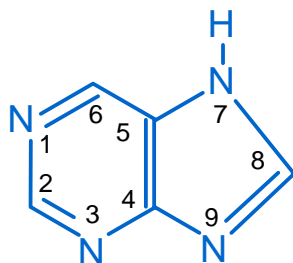
Tautomer shakl Barbital natriy

Barbital suvda yomon erisa, medinal juda oson eriydi. Uyku keltiruvchi vosita fenobarbital (lyuminal) molekulasida esa $R = C_2H_5$, $R' = S_6N_5$ ga teng.

14.4. GETEROHALQALARDAN TASHKIL TOPGAN QONDENSIRLANGAN SISTEMALAR

Geterohalqalardan tashkil topgan qondensirlangan sistemalardan eng ko'p ahamiyatga ega bo'lganlari purin, pteridin va ularning hosilalarini ko'rib chikamiz.

Purin va uning hosilalari. Purin pirimidin va imidazol, halqalarining qondensirlanishidan hosil bo'lgan murakkab geterohalqali sistemadir:



pirimidin	imidazol
·alkasi	·alqasi

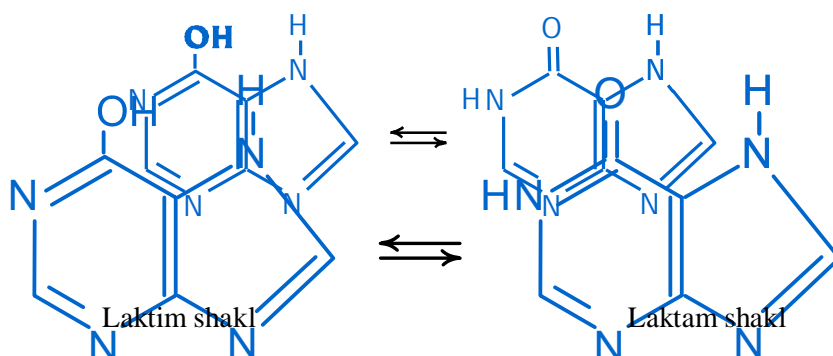
Purin molekulasi aromatik hossaga ega. Unda qo'sh bog'larning sakkizta π -elektronlari va ikkilamchi azot atomining umumlashmagan elektronlar jufti aromatik detset ($4\pi+2$, $\pi=2$) ·osil qiladi.

Purin tabiatda uchramaydi, u birinchi marotaba E. Fisher tomonidan sintezlangan. Purin - 217⁰S da suyumanadigan kristall modda, suvda yahshi eriydi, uning suvli eritmasi neytral tabiatga ega, ammo purin kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham to'zlar hosil qiladi. Purin oksidlovchilar ta'siriga chidamli.

Purin hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Ular nuklein kislotalar va nukleoproteidlar tarkibiga kiradi. Quyida biz purin hosilalaridan birinchi navbatda uning gidroksihosilalarini: gipoksantin, ksantin va siydik kislotami ko'rib chiqamiz.

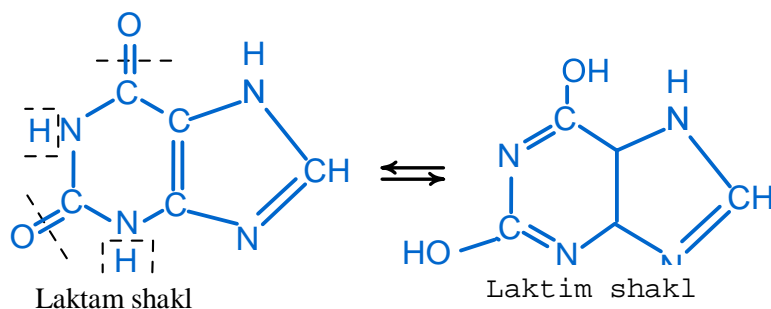
Gipoksantin yoki 6-gidroksipurin o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan. Gipoksantin, shuningdek, nuklein kislotalarning gidrolizida ham hosil bo'ladi. Suvda kam eriydi.

Gidroksipurinlar, jumladan, gipoksantin uchun, laktim-laktam tautomeriya hosdir:



Gipoksantin .Gipoksantin kuchsiz ifodalangan kislotali va asosli hossaga ega, lekin u amfoter moddadir.

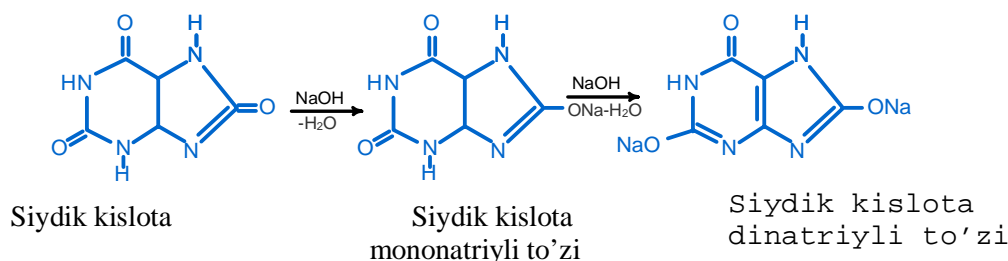
Ksantin yoki 2, 6-digidroksipurin usimliklar (choy) da va hayvon organizmlari (qon, jigar, siydik) va uchraydi. Ksantin - kristall modda, suvda yomon eriydi. Uning ishkorda oson erishi ksantinining laktam va laktim shakllarda bo'lishini ko'rsatadi. Laktim shakldagi gidroksillar, fenol gidroksillari kabi, kislotali hossaga ega:



Kuchsiz ifodalangan kislotali hossa bilan bir qatorda ksantin kuchsiz asosli

hossaga ham ega, u kuchli mineral kislotalar bilan to'zlar hosil qiladi.

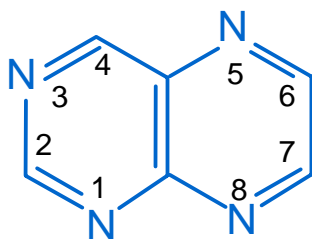
Siydik kislota yoki 2, 6, 8-trigidroksipurin inson va hayvon organizmida purin hosilalari metabolizmining ohirgi mahsuloti bo'lib, peshob orqali kecha-kundo'zi chamasi 0,5-1 g miqdorda tashqariga chiqariladi. Siydik kislota - kristall modda bo'lib, suvda juda yomon eriydi, spirt va efirda erimaydi. U ishqor eritmalarida erib, ishqorning bir yoki ikki qiymati bilan to'zlar hosil qiladi:



Bu odatdagi sharoitda molekuladagi uchta karbonil guruhdan faqat ikkitasigina (2- va 8- -olatlardagisi) enollanishini ko'rsatadi. Siydik kislota to'zlari uratlar deb ataladi. Ba'zi bir kasalliklarda bu to'zlar bo'gimlarda yigilib qoladi (podagra kasalligi) yoki "siydik toshi" -olida buyrakda va siydik yo'llarida to'planadi.

Ksantinning N-metil-osilalari ham tibbiyotda katta ahamiyatga ega, biz ular bilan "Alkaloidlar" mavzusida tanishamiz.

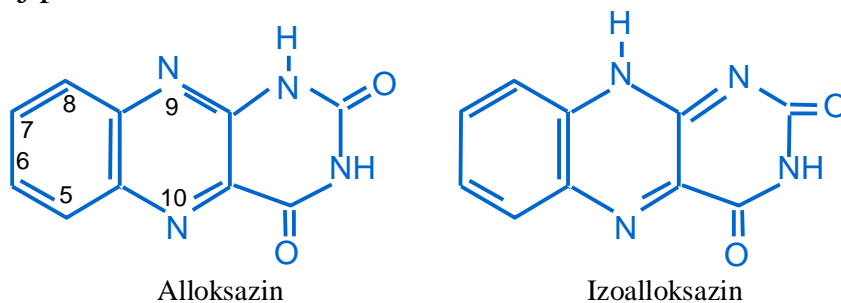
Pteridin va uning hosilalari. Pteridin - pirimidin va pirazin halqalarining jipslashuvidan tashkil toptan ikki halqali geterohalqadir:



Pteridin molekulasida aromatik hissaga ega, oksidlovchilar ta'siriga turgun, asosli hissaga ega. Pteridin kapalaklarning kanotida topilgan va undan ajratib olingan. Pteridin halqasi darmondori modda - foli kislota molekulasining asosida yotadi.

Pteridinning benzol halqasi bilan jipslashuvidan benzopteridinlar hosil bo'ladi. Quyida biz ana shunday sistemalardan alloksazin va izoalloksazinlar bilan tanishamiz.

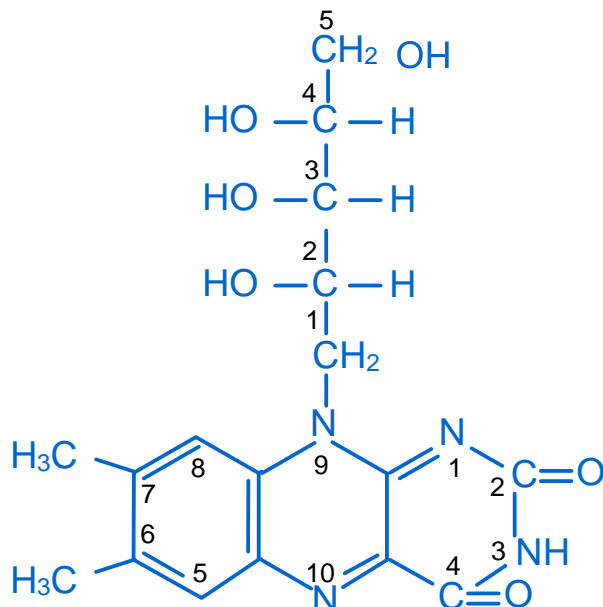
Alloksazin molekulasida benzol, pirazin va gidrogenlangan pirimidin halqalari o'zaro jipslashadi:



Izoalloksazin alloksazindan bitta vodorod atomining va bitta qo'sh bogning

birmuncha boshqacha joylashishi bilan farqlanadi. Izoalloksazin yorqin sariq rangga ega, shuning uchun u flavin deb ham ataladi. Izoalloksazinning tibbiyotda ishlatiladigan hosilalaridan biri laktoflavindir.

Laktoflavin yoki riboflavin yoki V2 darmondori kimyoviy tuzilishi jihatdan 6, 7-dimetil-9- ribitilizoalloksazindir:



Riboflavin sariq rangdagi modda bo'lib, birinchi marta sutdan ajratib olingan. Laktoflavini nomi ana shundan kelib chiqqan. Laktoflavinning tuzilishida qaytarilgan riboza qoldigi ishtirok etishi aniqlangandan keyin riboflavini deb ataldi.

Riboflavini - achchiq ta'mli sargish-zargaldok kristall modda, o'ziga hos kuchsiz hidga ega. Suvda va spirtida kam eriydi. Riboflavini o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan. U sut zardobi, tuhum oqsili, go'sht, baliq, jigar va no'hat tarkibida bo'ladi. Oziq-ovqatda riboflavinning yo'qligi yoki etarli miqdorda bo'lmasligi o'sishni to'xtatadi va bir qator kasallik alomatlarining paydo bo'lishiga olib keladi.

Riboflavini tibbiyotda darmondori sifatida hamda ko'z kasalliklarini davolashda qo'llanadi.

14.5. ALKALOIDLAR

Ayrim o'simliklarda uchraydigan, fiziologik ta'sirga ega bo'lgan azot saqlovchi geterohalqali asoslar alkaloidlar deyiladi. Alkaloidlar kattaroq miqdorda zaharli moddalardir, kichik miqdorda esa qimmatbaho dorivor moddalar hisoblanadi. Alkaloid so'zi arabcha- alkali - ishqor, grekcha oxdes-simon so'zlaridan hosil qilingan bo'lib, "ishqorsimon" deb tarjima qilinadi.

O'simliklarda alkaloidlarning miqdori turlicha bo'ladi. Hinna darahning po'stlogida, koridali, barbaris o'simliklarida alkaloidlarning miqdori 10-15 % ga etadi. Lekin bunday o'simliklar juda kam. Umuman, tarkibida 1-2 % alkaloid bo'lgan o'simliklar alkaloidga boy o'simlik hisoblanadi. Alkaloidlar o'simliklarda olma, limon, oksalat, qahrabo, sirka, propion, sut, sulfat, fosfat kislotalarning to'zlarida hoida uchraydi. O'z to'zlaridan hosil qilingan erkin alkaloidlar asosli hossaga ega

bo'lganligi uchun alkaloid-asoslar deb yuritiladi.

Alkaloidlar o'simliklardan to'z yoki erkin asoslar holda ekstraksiyalash yuli bilan ajratib olinadi. Bunda alkaloidlarning to'zlari suvda va spirtida yahshi erib, boshqa organik erituvchilarda erimasligi, alkaloidlarning o'zi esa suvda yomon erib, organik erituvchilarda yahshi erishidan foydalaniladi. Shunday qilib, o'simliklardan biri necha alkaloidlarning aralashmasi - "alkaloidlar yigindisi" ajratib olinadi. So'ngra bu aralashma mahsus usullar yordamida alohida-alohida sof holdagi alkaloidlarga ajratiladi.

Alkaloidlarning ko'pchiligi oson kristallanadigan rangsiz moddalardir, ulardan ba'zilarigina (qonnin, nikotin, anabazin) suyuq holda bo'ladi. Ko'pchilik alkaloidlar optik faoliyatga ega.

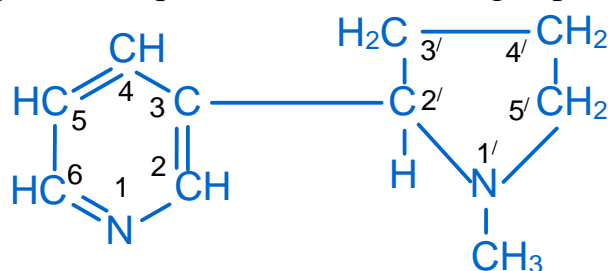
Alkaloidlar kimyosini rivojlantirishda V. M. Rodionov, N. A. Preobrajenskiy, A. P. Orehov, A. G. Menshikov, R. A. Qonovalova, S. I. Kanevskaya, S. Yu. Yunusov, O. S. Sodikov, X. A. Aslonov singari olimlarning hizmati katta. Alkaloidlar kimyosining asoschisi A. P. Orehovdir. Respublikamizda O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi o'simlik moddalari kimyosi institutining alkaloidlar kimyosi laboratoriyasida, bioorganik kimyo institutida, Toshkent dorilfununining tabiiy birikmalar kimyosi laboratoriyasida alkaloidlar sohasida katta ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda.

Alkaloidlarni urganish oson bo'lishi uchun ularni guruhlariga bo'linadi. Alkaloidlarning kimyoviy tuzilishi hali etarli darajada o'rganilmagan bir davrda, ularni qaysi o'simlikdan olinishiga qarab guruhlariga bo'lingan. Masalan, hin po'stlogi alkaloidlari, ko'knori alkaloidlari va hokazo. Hozirgi vaqtda alkaloidlar ular molekulasiga kiradigan geterohalqa tabiatiga qarab tasnif qilinadi. Masalan:

1. Piridin va piperidin guruhi alkaloidlari (nikotin, qonnin, anabazin).
2. Hinolin guruhi alkaloidlari (hinin, tsinhonin).
3. Fenantren-izohinolin alkaloidlari (morfin, kodein).
4. Purin guruhi alkaloidlari (teofillin, teobromin, kofein).
5. Tropan guruhi alkaloidlari (atropin, kokain).
6. Izohinolin guruhi alkaloidlari (papaverin).
7. Indol guruhi alkaloidlari (rezerpin, lizergin kislota) va hokazo.

Quyida biz alkaloidlarning ayrim vakillari ustida qisqacha tuhtalamiz: Nikotin yoki 3-[2-(N-metilpirrolidin)] - piridin tamaki o'simligidan olinadi. Umuman tamaki o'simligida undan ortiq alkaloid borligi aniqlangan. Nikotin moysimon suyuqlik bo'lib, havoda tezda oksidlanishi sababli qo'ngir tusga kiradi, optik faol modda, uning suvdagi eritmasi qutblangan nur tekisligini chapga buradi.

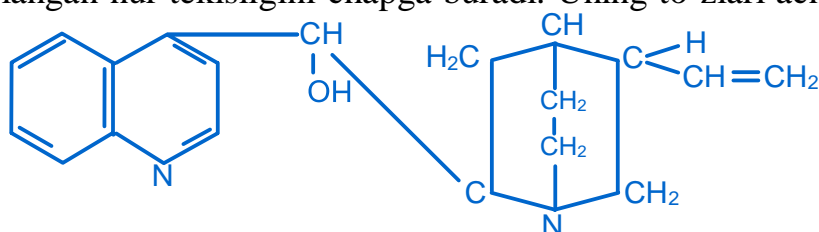
Nikotinni 1828 yilda Posselt va Reymanlar sof holda ajratib olganlar. Nikotin molekulasida piridin halqasi va azotda metillangan pirrolidindan tashkil toptan:



Nikotin eng zaharli alkaloidlardan biridir. Uning bir necha milligrammi ogir zaharlanishga olib keladi: bunda bosh ogriydi, qayt qilinadi, hushdan ketiladi. Nikotin yurak uchun kuchli zahar hisoblanadi, uning qishini o'linga olib keladigan dozasi 40 mg atrofida. Organizm asta-sekin bu zaharga o'rganadi, biroq kashandalarda bora-bora nikotin bilan o'zoq davom etadigan zaharlanish sodir bo'ladi.

Nikotin qishloq hujaligida zararkunandalarga qarshi insektitsid sifatida keng ishlatiladi.

Hinin 1820 yilda hinna daragtining pustlogidan olingan. Hinna darahni po'stlogidan hozirgacha yigirmaga yaqin alkaloid ajratib olingan. Hinin suvda oz, spirt va efirda yahshi eriydigan, 177⁰S da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. U qutblangan nur tekisligini chapga buradi. Uning to'zlari achchiq ta'mga ega:

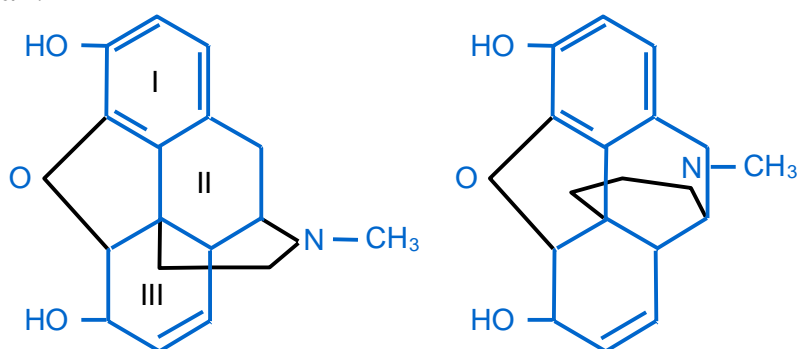


Hinolin-alkasi

Hinuklidin-alkasi

Hinning tuzilishi turli reaksiyalar va sintez orqali isbotlangan. Hinin molekulasini hinolin va hinuklidin halqalaridan tashkil topgan. Hinin tibbiyotda bezgak kasalligini davolashda ishlatilgan.

Morfin boshqa bir qancha alkaloidlar bilan birga 8-12 % miqdorida ko'knori tarkibida uchraydi. Morfin molekulasining tuzilishi asosida izohinolin halqasi bilan jipslashgan fenantren halqasi yotadi. Morfinning quyida keltirilgan ikkita bir hil formulasi chaptagisida yo'g'onroq chiziqlar bilan qisman gidrogenlangan fenantren halqasi, o'ngdagisida esa deyarli to'liq gidrogenlangan izohinolin halqasi ko'rsatilgan:



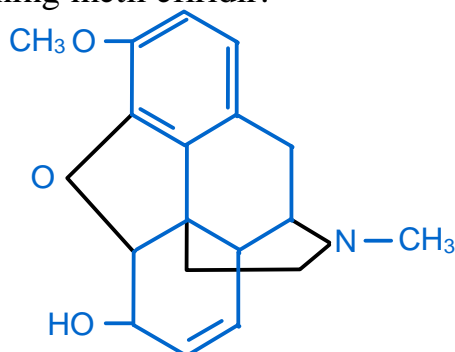
Morfin molekulasida turli hossaga ega bo'lgan ikkita gidroksil guruh mavjud. Ulardan biri benzol halqasida joylashganligi uchun fenol hossasiga, ikkinchi gidroksil fenantrenning deyarli to'liq gidrogenlangan halqasida joylashgani uchun spirt hossasiga ega.

Morfin - kristall modda, suvda kam eriydi, efir va benzolda yana kam eriydi. O'yuvchi ishqorlarda yahshi eriydi. U hlorid kislotasi bilan suvda yahshi eriydigan to'z hosil aildadi.

Morfin hlorid kislotali to'z holida ogriqni qoldiruvchi va uyqu keltiruvchi vosita

sifatida qo'llanadi. Morfinning keng qo'llanilishiga unga o'rganib qolish havfi - morfinizm halaqit beradi. Morfinizmda esa asta-sekin ogir surunkali zaharlanish ro'y beradi.

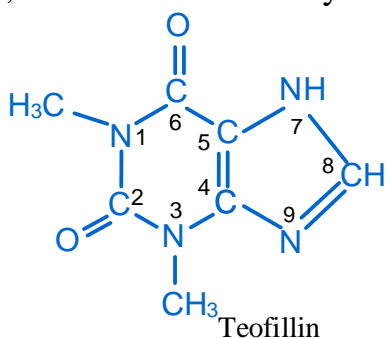
Kodein - morfinning metil efiridir:



Kodein oz miqdorda 0,5-0,8% ko'knori tarkibida bo'ladi va undan olinadi. Kodeinning asosiy qismi morfinni metillash yo'li bilan olinadi. Kodein - kristall modda, suvda yomon eriydi, efirda esa yahshi eriydi, optik faol, uning eritmasi qutblanish tekisligini chapga buradi.

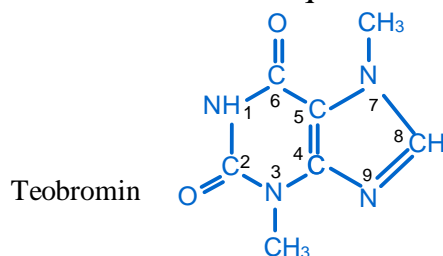
Kodein yutal markazining sezuvchanligini kamaytirish hossasiga ega. U tibbiyotda kodein - asosi holida yoki fosfat kislotali to'z holida yutal dorisi sifatida ishlatiladi. Purin guruhi alkaloidlariga azot bo'yicha metillangan ksantin hosilalari - teofillin, teobromin va kofein kiradi.

Teofillin yoki 1,3-dimetilksantin choy barglarida saqlanadi:



U sovuq suvda qiyin, issiq suvda esa oson eriydigan kristall modda. Kuchli siydik haydash hossasiga ega.

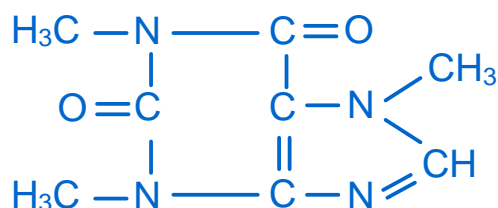
Teobromin yoki 3, 7- dimetilksantin birinchi marta A. A. Voskresenskiy tomonidan topilgan. U kakao mevasida ko'p miqdorda bo'ladi va sanoatda undan ajratib olinadi. Teobromin birmuncha miqdorda choyda ham bo'ladi:



Teobromin faqat issiq suvda eriydigan qattiq modda. U kuchli siydik haydovchi ta'sirga ega, shuningdek markaziy nerv sistemasini qo'zgatuvchi omil hisoblanadi. Teobromin suvda juda kam erishi tufayli tibbiyotda odatda uning suvda yahshi eriydigan qo'sh to'zlari ishlatiladi. Ana shunday qo'sh to'zlardan diuretin keng

miqyosda qo'llanadi. Diuretin teobromin bilan salitsil kislota natriyli to'zining aralashmasidan iborat.

Kofein yoki 1,3,7-trimetilksantin kofeda va, ayniqsa, choyda anchagina miqdorda bo'ladi. Uni sanoatda choy ishlab chiqarish sanoatining chiqindilaridan olinadi. Kofein olishning sintetik usullari ham mavjud.

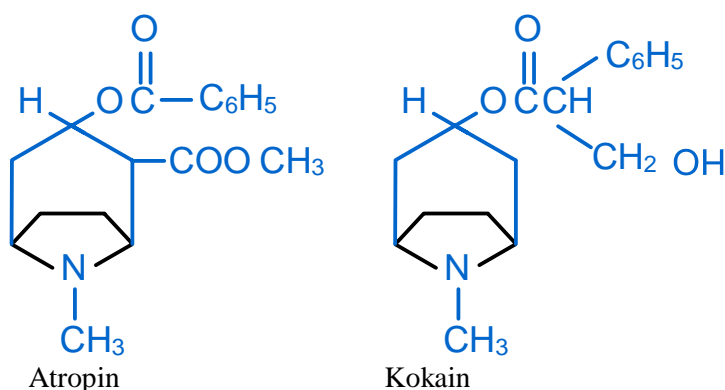


Kofein - kristall modda, u parchalanmay sublimatlanadi. Kofein suvda va hloroformda yaxshi eriydi.

Kofein tibbiyotda odatda natriy benzoat va natriy salitsilatlar bilan hosil qilgan qo'sh to'zlar (coffeinum natriobenzoicum va coffeinum natriosalicylicum) holida ishlatiladi. Kofein markaziy nerv sistemasini qo'zgatadi va oz miqdorda kishining ish qobiliyatini oshiradi. Kofein saqlaydigan choy, kofe va kakaoning keng iste'mol qilinishi ana shunga asoslangan. Shuningdek, kofein yurak faoliyatini va siydik ajralishini kuchaytiradi.

Tropan guruhi alkaloidlaridan eng ahamiyatlilari atropin va kokaindir.

Atropin dorivor belladonna va bangidevona o'simliklari tarkibida uchraydigan alkaloid. Atropin - kristall modda, eng kuchli zaharlardan biri. Juda kichik dozada tibbiyotda dori sifatida qo'llaniladi. U sillik muskullar spazmatik ravishda qisqarib turadigan har hil kasalliklarda yordam qiladi. U ichak, jigar va buyrak sanchiqlarida va bronhial astmada naf beradi:



Atropin bunday hollarda silliq muskullarning bo'shashuviga sabab bo'ladi va ogriq sezgilariga bargam beradi:

Kokain Janubiy Amerikada o'sadigan kokka o'simligining barglari tarkibida uchraydi. Kokain 980⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. Tibbiyotda kokain alkaloidining hlorid kislotali to'zi ko'z, quloq, tomoq, burun bo'shligidagi shilliq qavatlar kasalliklarida hamda operatsiya qilishda ogriq qoldiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi. Kokain narkotikta'sirga ega (kokainizm).

V QISM

ChAYoTIY MUCuM Bo'LGAN BIOPOLIMERLAR

15 BOB

EPTIDLAR VA OQSILLAR

Hamma tirik mavjudotning asosi sifatida oqsillar allaqachondan beri tadqiqotchilar e'tiborining markazida bo'lib keldi. Oqsillar kimyosining ikki yo'z yildan ortiqroq tarihi tajriba usullarining tinimsiz takomillashishi bilan to'la va har hil nazariy tushunchalarga boydir. Oqsillar kimyosining rivojlanishiga vatanimiz olimlari - A. B. Danilevskiy, N. D. Zelinskiy, V. S. Sodikov, D. L. Talmud va boshqalar, shuningdek, chet el tadkikotchilari - E. Fisher, T. Kurpius, M. Bergman, F. Shorm, F. Senjer va boshqalar katta kissa qo'shdilar.

Oqsillar hujayra kimyoviy faoliyatining moddiy asosini tashkil qiladi. Tabiatda oqsillarning funktsiyasi har tomonlamadir. Ular orasida fermentlar (biokatalizatorlar), gormonlar, to'zuvchi oqsillar (keratin, elastin, kollagen), tashuvchi oqsillar (gemoglobin, mioglobin), qisqaruvchi (aktin, miozin), himoyachi (immunoglobulinlar), zaharli (ilon zahari, difteriya toksini) oqsillar va boshqalar bor. Oqsillarning molekulyar massasi keng doirada o'zgarib turadi va ko'p million daltonlar bilan o'lchanishi mumkin. Molekulyar massaning qiymatiga qarab tekshirilayotgan moddani peptidlar va oqsillarga ajratiladi. Peptidlarning molekulyar massasi oqsillarnikidan kichik.

Biologik nuqtai nazardan qaraganda peptidlar oqsillardan o'z faoliyatining cheklanganligi bilan farq qiladi. Peptidlar uchun hammadan ko'ra boshqaruvchanlik funktsiya hosdir (gormonlar, antibiotiklar, toksinlar, fermentlarning ingibitorlari va faollatuvchilari va boshqalar). O'zoq vaqt davomida peptidlar organizmda oqsillardan hosil bo'ladigan "parchalar" deb qaralib kelindi. Faqatgina II asrning o'rtalaridan boshlab, ya'ni birinchi peptidli gormon - oksitotsinning tuzilishi aniqlanib, so'ngra sintezlanganda u keyin, peptidlar kimyosi mustaqil ahamiyat kashf etdi.

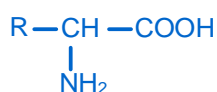
Bkinda aniqlangan bosh miyaning peptidlari - neuropeptidlar katta qiziqish uygotdi. Bu peptidlarning o'qish va eslab qolish jarayonlariga ta'sir qilishi, uyquni boshqarishi, ogriqni qoldirish ta'siriga ega ekanligi aniqlandi.

Hozirgi vaqtda oqsillarning tuzilishi bilan ularning funktsiyasi orasidagi bogliqlikni o'rganish sohasida, oqsillarning organizm faoliyatidagi muhim jarayonlarda ishtirok etish mehanizmini aniqlashda, ko'p kasalliklarning paydo bo'lishi va rivojlanishining molekulyar asoslarini tushunishda katta muvaffakiyatlarga erishildi. Davrimizning muhim masalalaridan biri oqsilni

kimyoviy sintezlash bo'lib qoldi. Tabiiy peptidlar va oqsillarning analoglarini sintetik yo'l bilan olish juda ko'p masalalarni aniqlashga, jumladan, bu birikmalarning hujayra darajasida ta'sir qilish mehanizmini o'rganishga, peptidlar va oqsillar faolligi bilan ularning fazoviy tuzilishi orasidagi bogliqlikni aniqlashga, yangi dorivor vositalar yaratishga imqon beradi. Oksilni kimyoviy yo'l bilan olish, shuningdek, sifatli oziq-ovqat mahsulotlarini sintezlash bilan ham bogliq. Butun jahon sogliqni saqlash tashkilotining ma'lumotlariga ko'ra, planetamiz aholisi yarmidan ko'progining ovqatlanishini, shu ovqatlarda oqsil etishmasligi tufayli, qoniqarli deb e'tirof qilinmaydi. Dunyo miqyosida ozuqa oqsilining kamchiligi yiliga 15 mln. tonnaga teng. Qishloq ho'jaligi ishlab chiqarishining rivojlanish sur'atlari insoniyatning oqsilga bo'lgan ehtiyojini to'liq qondira olmaydi. Bu muammoni hal qilish yo'llaridan biri - sun'iy ozuqa oqsilini yaratishdir. Bizning mamlakatimizda bu sohada keng tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu tadqiqotlar natijasida neft uglevodorodlari va sanoat chiqindilari asosida ozuqa achitqilarini ishlab chiqarish vujudga keldi va rivojlanmoqda. Olingan oqsilli massa chorvachilikda ozuqa sifatida ishlatilmoqda. Endigi vazifa inson uchun sun'iy oqsilli ovqat yaratishdir.

15.1. α -AMINOKISLOTALAR

α -Aminokislotalar kislotalarning hosilalari bo'lib, umumiy formulaga ega.



α - Aminokislotalarda bitta amin va bitta karboksil (bir asosli minoaminokislota), bitta amin va ikkita karboksil (kislota hossali ikki asosli monoaminokislota), bitta karboksil va ikkita amin guruhlar (ishqoriy hossali bir asosli diaminokislotalar) bo'lishi mumkin.

α - Aminokislotalarning ahamiyati juda katta, chunki hayot uchun juda zarur bo'lgan oqsillarning molekulari α -aminokislotalardan to'zilgandir. Yuqori polisaharidlar (masalan, krahmal) gidrolizlanganda monosaharidlarga parchalanganidek, oqsillar gidrolizlanganda α -aminokislotalarga parchalanadi. Hamma oksillar tarkibida doimo bo'ladigan eng muhim α -aminokislotalar soni yigirmaga teng. Bu aminokislotalardan ba'zilar inson organizmida sintezlansa, boshqalari organizmida sintezlanmaydi, balki organizmga ularni saqlovchi oqsillar bilan birga qabul qilinadi. Organizmida sintezlanishi mumkin bo'lgan aminokislotalar almashinadigan, sintezlanmay-diganlari esa almashinmaydigan aminokislotalar deyiladi. Almashinmaydigan aminokislotalar inson organizmi uchun juda ham muhim ahamiyatga ega. Ularga valin, leytsin, izoleytsin, lizin, treonin, metionin, fenilalanin va triptofan kiradi. Bu aminokislotalarning ovqat tarkibida etarli bo'lmasligi organizmida oqsil sintezlanishining bo'zilishiga olib keladi. Sut emizuvchi hayvonlarning ba'zi birlari uchun arginin va gistidin ham almashinmaydigan aminokislotalar hisoblanadi.

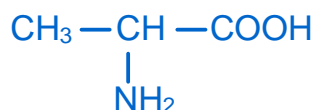
Yuqoridagi α -aminokislotalardan har bir inson bir kecha-kundo'zda 21-31

grammgacha iste'mol qilishi kerak.

15.2. Nomlar majmui, tasnifi va izomeriyasi.

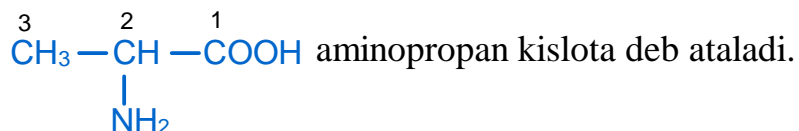
Ko'pchilik α -aminokislotalar empirik nom bilan ataladi. Chunonchi, ikkita uglerod atomi tutgan aminokislota $H_2N - SN_2 - SOON$ glikokol deb ataladi. U shirin ta'mga ega bo'lib, birinchi marta "ayvon elimi" dan ajratib olingan (grekcha glukos-shirin va kolla-kley so'zlaridan glikokol nomi kelib chiqqan).

α -Aminokislotalarni ratsional nomlar majmui bo'yicha atashda α -aminokislotalar qaysi kislotalarning hosilasi bo'lsa, shu kislotalar nomi oldiga aminoold qo'shimchasi qo'shib ataladi, radikalidagi uglerod atomlari esa karboksildan keyin α -, β -, γ - va hokazolar bilan belgilanadi. Masalan, $H_2N - SN_2 - SOON$ aminosirka kislota,

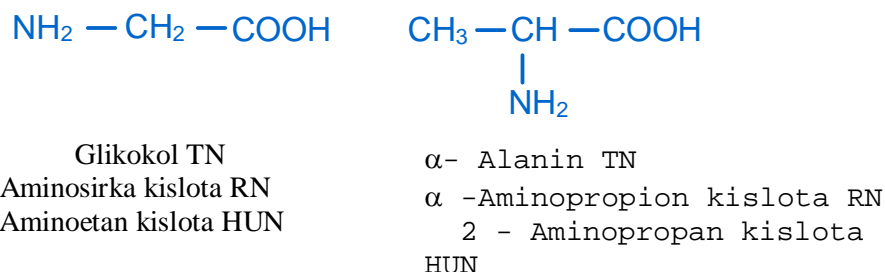


α - aminopropion kislota deb yuritiladi.

α - Aminokislotalarni halqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha atashda tegishli kislota nomiga aminoold qo'shimchasi qo'shib, aminoguruh NH_2 ning holati raqam bilan ko'rsatiladi, masalan:



Shunday qilib, α - aminokislotalarning birinchi ikkita namoyandasi turli nomlar majmuida quyidagicha nomlanadi:

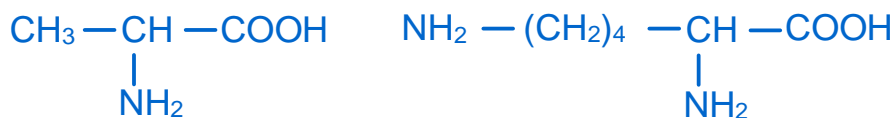


α - Aminokislotalar, ularni guruhlarga bo'lishda asos qilib, olingan belgilarga qarab, turlicha tasnif qilinadi.

Radikal R ning kimyoviy tabiatiga qarab α -aminokislotalar ochiq zanjirli aromatik va geterohalqali aminokislotalarga bo'linadi. Ochiq zanjirli radikalda karboksil - $SOON$ guruh, amino - NH_2 guruh, gidroksi - ON guruh va oltingugurt bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra, ochiq zanjirli α -aminokislotalar bir asosli monoaminokislotalarga (glitsin, alanin, valin, leytsin, izoleytsin) ikki asosli

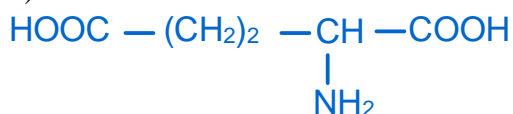
monoaminokislotalarga (asparagin va glutamin kislotalar), bir asosli diaminokislotalarga (lizin, arginin), gidroksiamino-kislotalarga (serin, treonin) va oltingugurt saqlovchi aminokislotalarga (tsistein, tsistin, metionin) bo'linadi.

Molekuladagi karboksil va aminoguruhlarining umumiy soniga ko'ra α -aminokislotalar neytral (bir asosli monoaminokislotalar), asosli (bir asosli diaminokislotalar) va kislotali (ikki asosli monoaminokislotalar) bo'ladi. Masalan:



α - Alanin (neytral)

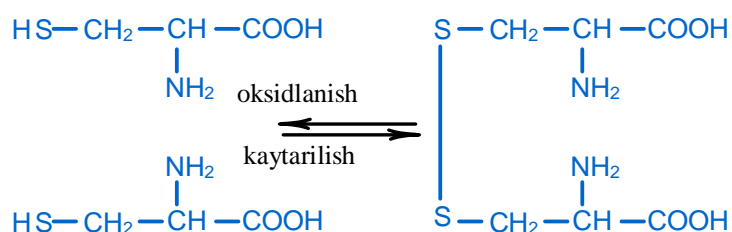
Lizin (asosli)



Glutamin kislota
(kislotali)

Yuqoridagi α -aminokislotalar ichida oltingugurt saqlovchi aminokislotalarning funksiyasi ko'proq o'rganilgan. Masalan, metionin hamma oqsillarda, ayniqsa, fermentlar va gormonlarda saqlanadi hamda metabolik jarayonlarda muhim ro'l o'ynaydi. Metionin organizmda sodir bo'ladigan metillanish reaksiyalarida (noradrenalin \rightarrow adrenalin, kolamin \rightarrow holin) metil guruhining manbai bo'lib hizmat qiladi.

Tsistein va tsistin o'zaro bir-biriga utib turishi hujayrada boradigan qator oksidlanish-qaytarilish jaranlarining asosida yotadi. Tsistein, hamma tiollar kabi, oson oksidlanib disulfidtsistinga aylanadi. Tsistindagi disulfid bogi o'z navbatida oson qaytarilib tsistein hosil bo'ladi:



α -Aminokislotalar kimyosida radikalning qutblanganligi, radikalda qanday funksional guruhlar mavjudligi, bu funksional guruhlarning dissotsilanishga moyilligi kabi masalalar ham muhim ahamiyatga ega, chunki bu masalalar oqsillarning fazoviy kimyosi bilan bogliqdir.

α -Aminokislotalarning radikallari qutblangan yoki qutblanmagan bo'lishi mumkin. Oqsillarda α -aminokislotalarning qutblanmagan radikallari odatda makromolekulaning ichida joylashadi va gidrofobli ta'sirlanishni keltirib chiqaradi.

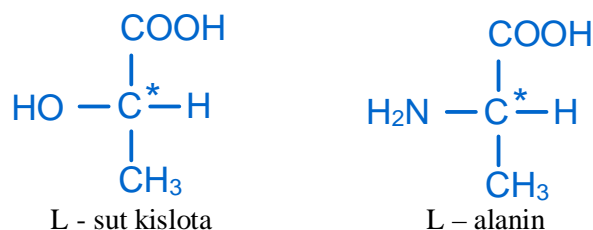
α -Aminokislotalarning qutblangan radikallarida onlanadigan yoki ionlanmaydigan funksional guruhlar mavjud bo'ladi. Masalan, tirozin va serin molekularining qutblangan radikalida funksional -OH guruh mavjud bo'lib, u tirozin uchun ionlanadigan guruh hisoblansa, serin uchun ionlamaydigan guruh

hisoblanadi. Tirozin molekulasidagi OH guruhning ionlanishiga sabab uning fenol gidroksilida ekanligi o'z-o'zidan tushunarlidir. Radikalida ionlanadigan funksional guruh saqlagan α -aminokislotalarga asparagin va glutamin kislotalar, tirozin, tsistein, lizin, arginin va gistidin kiradi. Oqsillarda bu α -aminokislotalarning ionlanadigan funksional guruhlari odatda makromolekulaning yo'zasida joylashadi va elektrostatik (ionli) ta'sirlanishni yo'zaga keltiradi.

α -Aminokislotalarning qutblangan ionlanmaydigan radikallarida yoki spirt gidroksili, yoxud amid gurux saqlanadi. Bunday radikallar tutgan α -aminokislotalarga misol qilib serin, treonin va gidrosiprolinni kursatish mumkin.

Tabiiy manbalardan olinadigan qariyb xamma α -aminokislotalar optik faollikka ega, chunki ular molekulasidagi α -uglerod atomi assimetrik uglerod atomidir (hirallik markazi). Glikokol yoki glitsin H_2N-SN_2-SOON bundan mustasnodir, chunki uning molekulasida hirallik markazi yuq.

α -Aminokislotalarning nisbiy konfiguratsiyasi, huddi gidroksi kislotalardagi kabi, konfiguratsion etalon - glitserin aldegid bo'yicha aniqlanadi. Tabiiy α -aminokislotalar L- sut kislota kabi konfiguratsiyaga ega, ya'ni L- qator moddalarga kiradi:



15.3. Olinsh usullari.

L- qator α -aminokislotalar olishning usullari ko'p va yahshi o'rganilgan. Bu usullardan asosiylari quyidagilardir.

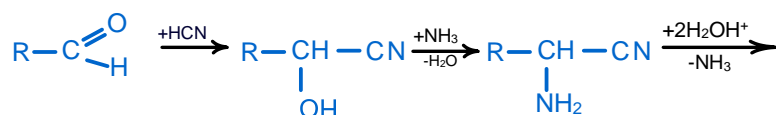
1. **Oqsilli moddalarni gidrolizlash.** Ma'lumki, oqsillar gidrolizlanganda L - α -aminokislotalar aralashmasi xosil bo'ladi. Hozirgi vaqtda bu aralashmadan aloxida sof L - α -aminokislotalarni ajratib olishga imqon beradigan qator usullar ishlab chiqilgan.

Talaygina aminokislotalar ko'p miqdorda ana shu usulda olinadi, chunki bu usul aminokislotalarni sintez no'li bilan olishga qaraganda, iqtisod jixatdan foydalidir.

2. **Sintetik yo'l bilan α -aminokislotalarni olish va ularni enantiomrlarga ajratish.** Bu usulda avval ratsemik α -aminokislotalar sintezlanib, so'ngra ular aloxida-aloxida enantiomerlarga ajratiladi. Hozirgi vaqtda ratsematni enantiomerlarga ajratish uchun kimyoviy yoki fermentativ usullardan foydalanilmoqda.

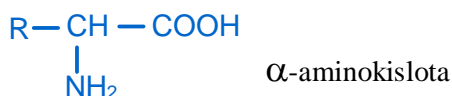
Laboratoriya sharoitida α -aminokislotalar quyidagi ikki usul bilan olinadi:

a) **Tsiangidrin usuli.** Aldegid va ketonlarga ammoniy tsiyanid (NH_4CN NH_3 + HCN) ta'sir ettirilsa, oraliq maxsuloti sifatida tsiangidrin xosil bo'ladi. Keyin tsiangidrin α -aminonitrilga, so'ngra esa gidrolizlanib α -aminokislota ga aylanadi:

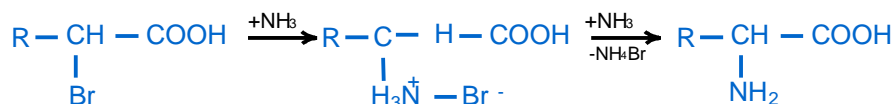


Aldegid

Tsiangidrin

 α -aminonitril

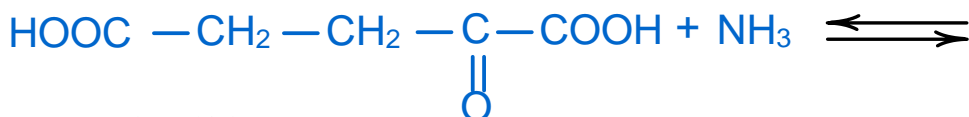
b) **α -Galogenkarbon kislotalarni ammonolizlash.** α -Galogenkarbon kislotalarga ko'p miqdorda ammiak ta'sir ettirilsa α -aminokislotalar hosil bo'ladi:



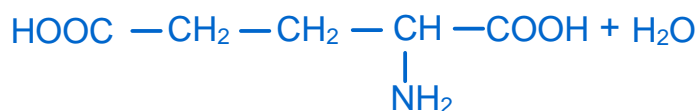
α -bromkislota almashingan ammoniy to'zi α -aminokislota

Inson va hayvon organizmida α -aminokislotalar α -ketokislotalarni qaytarish yoki aminalmashtirish (transaminlash) usuli bilan olinadi.

a) **Organizm**da ketonokislotalar ammiak ishtirokida qaytaruvchi agent NAD-N bilan qaytarilishi natijasida α -aminokislotalarga aylanadi. Masalan, hujayrada karbon suvlar metabolizmining mahsuloti α -ketoglutar kislota NAD-N bilan qaytarilib L-glutamin kislotaga aylanadi:



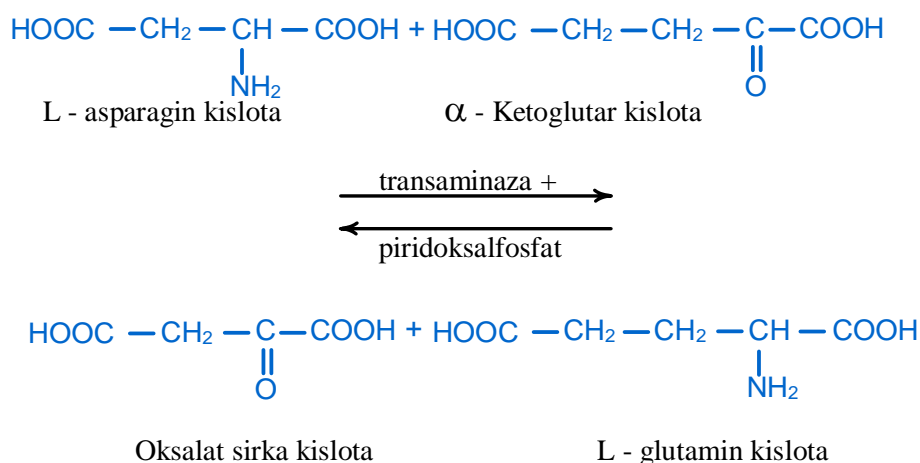
α - Ketoglutar kislota



α - glutamin kislota

Bu reaksiyada faqat bitta fazoviy izomer, ya'ni L-qator α -aminokislota hosil bo'lishi ushbu reaksiyaning katalizatori bo'lgan fermentning fazoviy mahsus tuzilishi bilan tushuntiriladi.

b) Aminalmashtirish (transaminlash) reaksiyasi α -aminokislotalar biosintezining asosiy usuli hisoblanadi. Bu reaksiya transaminaza fermentlari ishtirokida boradi. Bu fermentlarning kofermenti piridoksalfosfat hisoblanadi. Reaksiya juda murakkab bo'lganligi uchun biz sodir bo'ladigan hamma jarayonlarni yozib utirmay, balki uning mohiyati ustida to'htalamiz, holos. Aminalishtirish reaksiyasining mohiyati ikkita funktsional guruhlar - amin va karbonil guruhlarning o'zaro almashinishidir. Organizmida L- asparagin kislota va α -ketoglutar kislotadan L- glutamin kislota olinishi aminalmashtirish reaksiyasiga misol bo'la oladi:



Aminalmashtirish protsessi oqsillar (aminokislotalar) va karbon suvlar (ketokislotalar) metabolizm orasidagi boglovchi zvenodir. Bu jarayon yordamida ba'zi bir aminokislotalarning ortiqcha miqdori boshqa moddalarga aylantiriladi va shu yo'l bilan hujayralardagi α -aminokislotalarning miqdori boshqarib turiladi.

15.4. Fizikaviy hossalari.

α -Aminokislotalar qattiq, kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faol moddalardir. D - qatori α -aminokislotalar achchiq yoki ta'msiz, L- qatori α -aminokislotalar esa odatda shirin ta'mga ega.

15.5. Kimyoviy hossalari.

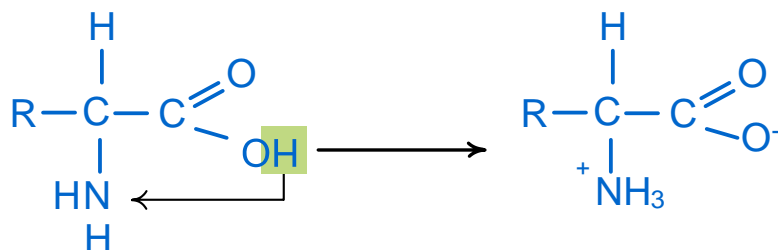
α -Aminokislotalar bifunksional birikmalar bo'lib, molekulasida ham amin-, ham karboksil guruhlar saqlaydi. Shunga ko'ra ular karboksil guruh va aminoguruhga hos reaksiyalarga kirishadi, kislota-asosli hossani namoyon qiladi.

1. **Kislota-asosli hossalari.** Molekulasida kislota (SOON) va asos (NH_2) hossali funksional guruhlar mavjud bo'lgani uchun α -aminokislotalar amfoter birikmalar hisoblanadi. Ular ishqorlar bilan ham, kislotalar bilan ham to'zlar hosil qiladi:



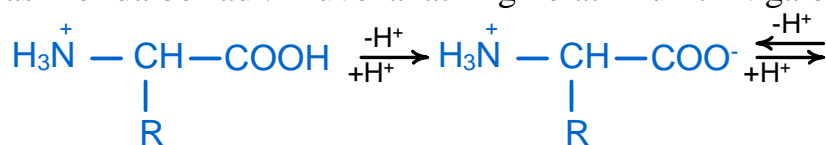
α -Aminokislotalardagi funksional guruhlar bir molekulaning o'zida o'zaro ta'sirlashadi va ichki to'zlar hosil qiladi.

Aminokislotalarning ichki to'zlari hosil bo'lishida karboksil guruhdan ajralib chiqqan vodorod ionini aminoguruhga birikadi, bunda aminoguruh almashingan ammoniy ioniga aylanadi:



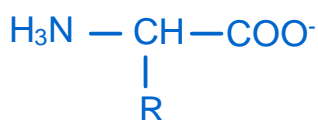
Ichki to'z molekulasining ikki joyida qarama-qarshi zaryadlar bo'lib, molekula NH_3 ko'rinishidagi musbat ionga, va COO^- - guruh ko'rinishidagi manfiy ionga ega bo'ladi. Shuning uchun ham aminokislota ichki to'zi molekulasini bipolyar ion, ya'ni ikki qutbga, ikkita qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan ion deb ataladi.

α -Aminokislotalar qattiq holatda bipolyar ion holida bo'ladi. α -Aminokislotalarning ba'zi bir o'ziga hos hossalari: yuqori haroratda suyuqlanishi, uchuvchan emasligi, suvda erishi va qutbsiz organik erituvchilarda erimasligi ularning bipolyar ion tuzilishiga ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Suvli eritmalarda α -aminokislotalar bipolyar ion, kation va anion shakllarning muvozanatdagi aralashmasi holida bo'ladi. Muvozanatning holati muhit rN ga bogliq.



Kation shakl

Bipolyar ion



Anion shakl

Kuchli kislotali
mu-it

→ pH ←

Kuchli ishkoriy
mu-it

Brensted nazariyasi nuqtai-nazaridan qaraganda to'liq protonlangan α -aminokislota (kation shakl) ikki asosli kislota deb qaraladi, chunki uning molekulasida ikkita kislota guruhi: dissotsialanmagan karboksil guruh va protonlangan aminoguruh bor. Bu funktsional guruhlar rK_{a1} va rK_{a2} larning tegishli qiymatlari bilan ifodalanadi.

Bunday ikki asosli kislota bitta proton bergach kuchsiz bir asosli kislota - bipolyar ionga aylanadi. Bipolyar ionda esa, faqatgina bitta kislotali NH_3^+ guruh bor. Bipolyar iondan protonning ajralishi α -aminokislota anion shaklining, ya'ni karboksilat-ionning hosil bo'lishiga olib keladi. Brensted nazariyasi bo'yicha karboksilat-ion asos hisoblanadi. α -Aminokislotalar karboksil guruhining kislotali hossasini ifodalaydigan rH ning qiymatlari odatda 1 dan 3 gacha oraliqda, ammoniy

guruhining kislotaliligini ifodalaydigan rK_{a2} ning qiymatlari 9 dan 10 gacha bo'lgan oraliqda yotadi.

Muvozanatning holati, ya'ni suvli eritmada rN ning ma'lum qiymatlarida α -aminokislota turli shakllarining nisbati, radikalning tuzilishiga, birinchi navbatda, radikalda ionlanadigan guruhlarning mavjudligiga anchagina bogliq. Kuchli kislotali muhitda (rN 1-2) kation shaklning va kuchli ishqoriy muhitda (rN 13-14) anion shaklning ko'p bo'lishi hamma α -aminokislotalar uchun umumiydir.

α -Aminokislota bipolyar ionining qontsentratsiyasi eng ko'p, kation va anion shakllarining minimal qontsentratsiyalari o'zaro teng bo'ladigan rN ning qiymati izoelektrik nuqta (IEN, $r1$) deyiladi. $r1$ ning qiymati quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

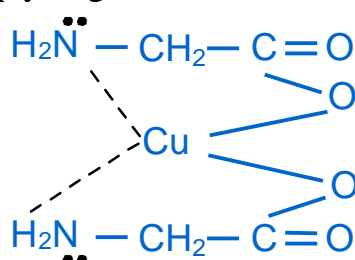
$$p1 = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Izoelektrik nuqtada α -aminokislota molekulasi zaryadlar yigindisi 0 ga teng. Bipolyar ionlarning elektr maydonida siljishi ko'zatilmaydi. Muhit rN ning qiymatlari $r1$ qiymatidan kichik bo'lganda, α -aminokislotalarning kation shakli katodga harakat qilsa, rN ning qiymatlari $r1$ qiymatidan yuqori bo'lganda α -aminokislotalarning karboksilat-ioni anodga siljiydi. α -Aminokislotalarni ajratishning elektroforez usuli ana shunga asoslangan.

α -Aminokislotalarning kislota-asosli hossasi ularni ajratish va aniqlash uchun ionalmashinuvchi hromatografiyani qo'llashga imqon beradi.

2. Karboksil guruhning reaksiyalari.

a) To'zlarning hosil bo'lishi. α -Aminokislotalar asoslar bilan reaksiyaga kirishib to'zlar hosil qilishini yuqorida ko'rib utgan edik. α -Aminokislotalar, shuningdek, ogir metallar kationlari bilan ham reaksiyaga kirishadi. Hamma α -aminokislotalar yangi tayyorlangan mis (II)- gidroksidi bilan yahshi kristallanadigan ko'k rangdagi ichki kompleks to'zlar hosil qiladi. α -Aminokislotalar misli to'zlarining tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunday to'zda mis ioni qo'shimcha valentliklar yordamida aminoguruhlar bilan boglangan. Molekula ichida uning ayrim atomlarini boglovchi qo'shimcha valentliklar hisobiga bo'ladigan kompleks halqali birikmalar ichki kompleks birikmalar yoki helatlar deyiladi.

b) **Murakkab efirlarning hosil bo'lishi.** α -aminokislotalar, boshqa organik kislotalar singari, spirtlar ta'sirida murakkab efirlarga aylanadi. Bu reaksiya quruq HCl katalizatorligida olib borilgani sababli hosil bo'an murakkab efir hlorgidrat to'zi hilda bo'di. Sof murakkab efir olish uchun reaksiyon aralashma ammiak bilan qayta ishlanadi:

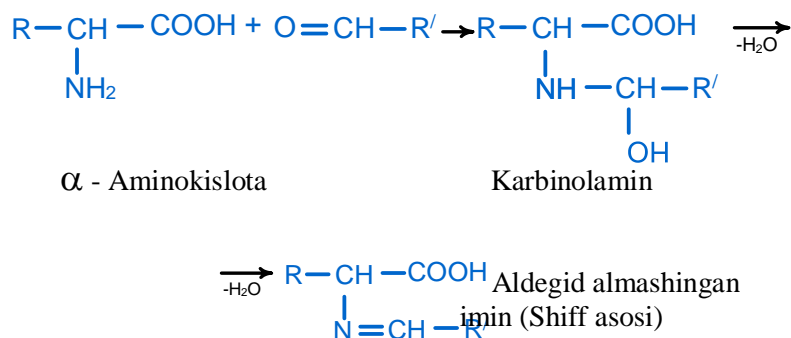
α -amino
kislota

amin

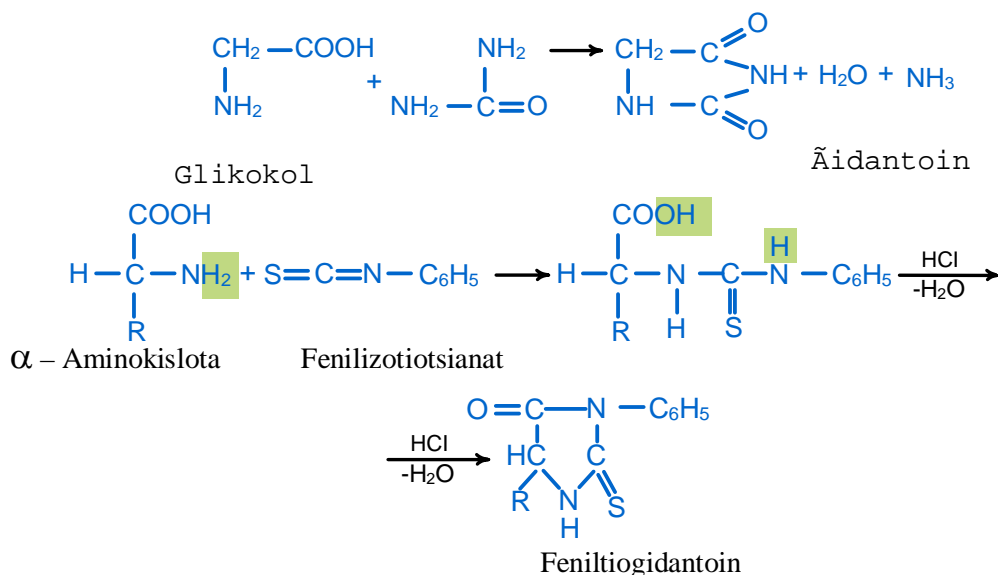
α ketonkislota

e) Almashingan iminlar (Shiff asosi) ning hosil bo'lishi.

α -Aminokislotalar aldegidlar bilan o'zaro ta'sirlashganda avval karbinolaminlar, so'ngra esa almashinga iminlar hosil bo'ladi:



j) **Gidantoin va feniltiogidantoinlarning hosil bo'lishi (Edman reaksiyasi).** α -Aminokislotalar mochevina bilan reaksiyaga kirishib gidantoin, fenilizotiotsianat bilan esa feniltiogidantoinlarni hosil qiladi:

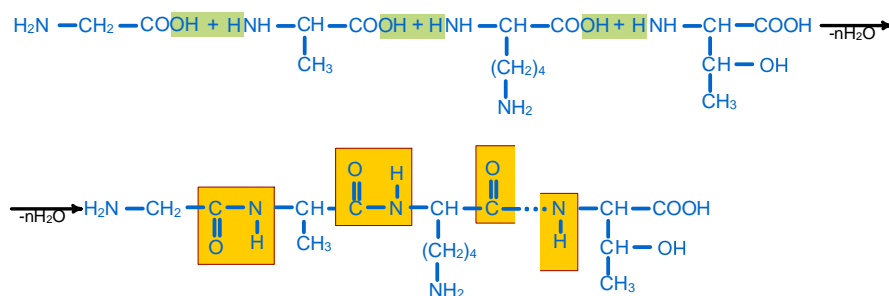


Bu reaksiya peptidlarning birlamchi tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega.

15.6. PEPTID VA OQSILLARNING BIRLAMCHI Tuzilishi

Peptid va oqsillar α -aminokislotalardan to'zilgan yuqori molekulyar birikmalar (poliamidlar)dir. Molekulasida 100 tagacha aminokislotalar qoldiqlari saqlagan yuqori molekulyar birikmalarni peptidlar, 100 dan ortiq aminokislotalar qoldiqlarini saqlanganlarni esa oqsillar deb atash shartli ravishda qabul qilingan. Peptidlar o'z navbatida oligopeptidlarga (o'ntagacha aminokislota qoldiqlarini saqlaydi) va

polipeptidlarga (yo'ztagacha aminokislota qoldiqlarini saqlaydi) bo'linadi. Peptid yoki oqsilning makromolekulasini monomer zvenolar orasida peptid bogining hosil bo'lishi bilan boradigan α -aminokislotalarning poliqondensatlanish mahsuloti deb qarash mumkin. Masalan:



Hozirgi vaqtda oqsil molekulari bir yoki bir necha polipeptid zanjirlardan iborat bo'lishi aniqlangan. Har bir polipeptid zanjir ochiq, tarmoqlangan va halqali bo'lishi mumkin. Ochiq polipeptid zanjirning bir uchida erkin holdagi karboksil guruh tutgan aminokislota (bu S-uchli aminokislota) tursa, ikkinchi uchida erkin holdagi aminoguruh tutgan (N-uchli aminokislota) aminokislota bo'ladi. Agar bir polipeptid zanjirdagi diaminokislotalarning ikkita aminoguruhiga ikkita polipeptid zanjir biriksa, tarmoqlangan polipeptid zanjir vujudga keladi. Halqali polipeptid zanjirlarda bunday aminokislotalar mavjud bo'lmaydi.

Peptidlar o'zaro faqat aminokislotalar qoldiqlarining soni va tabiati bilangina emas, balki aminokislotalarning polipeptid zanjirda joylanish tartibi bilan ham farqlanadi. Oqsil molekularining juda katta molekulyar ogirlikka ega ekanligi va goyat hilma-hilligi shu bilan tushuntiriladi. Hisoblashlar shuni ko'rsatadikim, unta har hil aminokislotalardan $10^{10} - 10^9 = 9 \cdot 10^9$ har hil deka-peptidlar to'zish mumkin.

Peptidlarni ajratib olish va tuzilishini aniqlash. Peptidlarning eruvchanligidagi farq kam bo'lgani uchun aralashmalardan alohida peptidlarni ajratib olish uchun mahsus usullardan foydalaniladi. Fraktsion dializ, taqsimlovchi hromatografiya, adsorbtsion hromatografiya, elektroforez va boshqalar ana shunday usullarga kiradi. Ajratib olingan peptidni ifodalash, uning tuzilishini aniqlash uchun aminokislotalar tarkibi miqdoriy tahlil qilinadi va peptid zanjirning uchlaridagi guruhlar aniqlanadi.

Peptidlarning tuzilishini o'rganish ikki hil yo'nalishda olib boriladi: a) peptidlarning to'liq va qisman gidrolizlanishini sinchiklab o'rganish; b) gidrolizning eng so'nggi mahsuloti bo'lgan aminokislotalardan murakkabroq moddalar sintez qilish. So'ngra sintez qilib olingan moddalar peptidlarning yoki oqsidlarning gidrolizlanishi jarayonida hosil bo'lgan oraliq mahsulotlar bilan taqqoslanadi.

Peptid tarkibidagi aminokislotalarni aniqlash uchun uni, odatda, suyultirilgan hlorid yoki sulfat kislotalar bilan gidrolizlanadi. Bunda hamma aminokislotalar to'z holida hosil bo'ladi. Triptofan bundan mustasno bo'lib, u gidroliz jarayonida parchalanib ketadi. Shuning uchun ham triptofanni aniqlash uchun boshqa usullar talab qilinadi. Ishqorlar ham peptidlarni gidrolizlaydi, ammo ishqorlar ta'sirida ko'pchilik aminokislotalar ratsemlanadi. Peptidlarni gidrolizlashni yana fermentlar (pepsin, tripsin, erepsin, peptidazalar) ta'sirida ham olib borish mumkin,

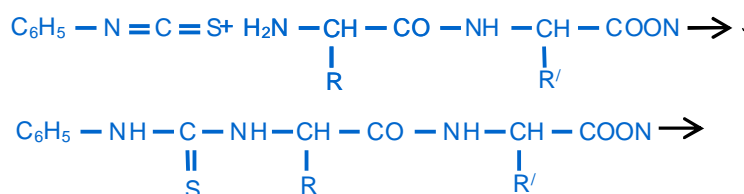
Peptidlarning gidrolizi natijasida hosil bo'lgan α -aminokislotalar har fraktsiyalab haydash, gazli hromatografiya, qogozli hromatografiya va boshqa usullar

kiradi.

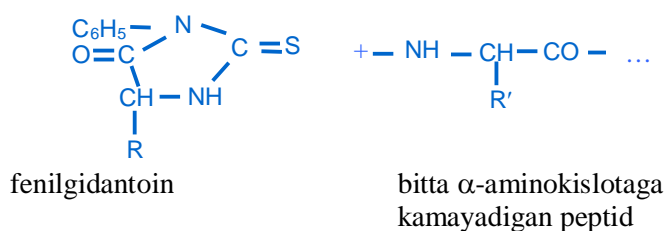
α -Aminokislotalarni ajratib olish va aniqlashning eng qulay usullaridan biri ularni ionalmashinuvchi smolalarda harorat va rN ning har hil qiymatlarida bo'lishdir.

Peptid zanjirning uchlaridagi guruhlarni aniqlash. Peptidlarning tuzilishini aniqlashda uning uchlaridagi guruhlarni aniqlash muhim ahamiyatga ega. Bu esa har hil usullar bilan amalga oshiriladi. Bulardan biz Edman taklif etgan feniltiogidatoin usulini ko'rib chiqamiz. Peptid va oqsillar molekulasida uchlaridagi erkin aminoguruhga fenilizotiotsianat ta'sir ettirilsa, tiomochevinaning tegishli hosilasi olinadi. Hlorid kislota ta'sirida bu hosiladan N-uchidagi aminokislota 2-fenilaminotiazolinon hosilasi ko'rinishida ajralib chiqadi. Olingan 2-fenilaminotiazolinon hosilasi osonlik bilan feniltiogidantoinga izomerlangach ajratib olinadi va tuzilishi ma'lum bo'lgan α -aminokislotalar bilan taqqoslanadi.

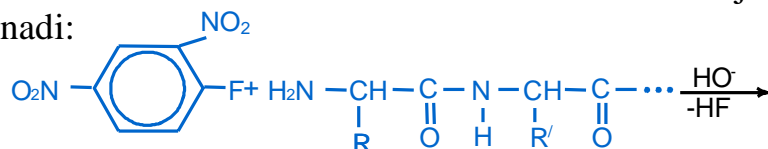
Peptid yoki oksil molekulasining qoldigi yana yuqoridagidek o'zgarishlarga uchratilib, natijada keyingi aminokislota feniltiogidantoin holida ajratib olinadi. Shu usul bilan birin-ketin o'ntagacha aminokislotalarni olish va shu bilan ularning ketma-ketligini, ya'ni peptidlarning birlamchi tuzilishini anihlash mumkin: hil usullar bilan ajratib olinadi.



2-fenilaminotiazolinon

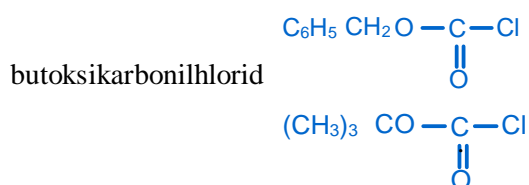


Polipeptid molekulasidagi aminokislotalar ketma-ketligini aniqlashning dastlabki usuli F. Senjer (1945) tomonidan taklif qilingan bo'lib, bu usulda polipeptidga kuchsiz ishqoriy muhitda 2,4-dinitroftorbenzol-DNFB ta'sir ettiriladi. Bunda polipeptidning N-uchidagi α -aminokislota DNFB bilan reaksiyaga kirishadi. So'ngra olingan "nishonlangan polipeptid" to'liq gidrolizlanadi, gidrolizatdan N-uchli aminokislota DNB li hosila ko'rinishida ajratib olinadi va identifikatsiya qilinadi:



karbobenzoksihlorid

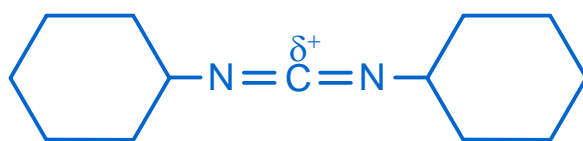
va uchlamchi -



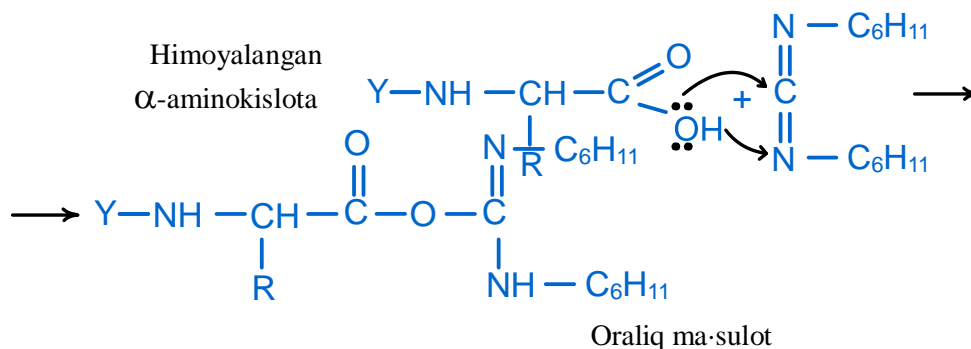
Himoya qilish uchun kiritilgan karbobenzoksiguruxni chiqarib yuborish uchun ximoyalangan molekula palladiy katalizatorligida vodorod bilan qaytarilsa, uchlamchi-butoksikarbonilgruppani chiqarib yuborish uchun esa molekulaga vodorod bromid va sirka kisotalar aralashmasi ta'sir ettiriladi. Bu sharoitda peptid bog o'zgarishsiz saqlanib qoladi. α -Aminokislotalarning karboksil guruxini ximoya qilish uchun eterifikatsiya foydalaniladi. Keyinchalik karboksilni ximoya qilish uchun kiritilgan guruxni chiqarib yuborish uchun ximoyalangan molekula ishqoriy muxitda gidrolizlanadi. Bu sharoitda murakkab efir gidrolizlangan xolda, peptid bog'i o'zgarishsiz qoladi, chunki ishqoriy muxitda peptid bog'i qiyinchilik bilan parchalanadi.

Bir α -aminokislolaning karboksil guruxi bilan boshqa α -aminokislolaning aminoguruxi orasida peptid bogning xosil bo'lishi nukleofil o'rin olish mehanizmi bo'yicha boradi. Gidroksil guruxning karbonil gurux bilan π , r-ta'sirlanishi tufayli karboksil guruxning elektrofilligi yuqori emas. Shuning uchun ham bunday reaksiyalarda katalizator qo'llash yoki karboksil guruxni angidridga yoxud hlorangidridga utkazish bilan faollashtirish lozim.

Peptidlarning qattiq fazali sintezida qattiq modda (polimer) yo'zasi bilan kimyoviy boglangan va erkin NH_2 gurux tutgan α -aminokisota aminoguruhi himoya qilingan va karboksil faollangan boshqa α -aminokislota molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashadi. Karboksil guruxni faollash uchun aminoguruxi ximoya qilingan aminokislota ditsiklogeksilkarbodiimid (DTsGK) ta'sir ettiriladi. DTsGK qo'sh bog'li birikmadir:

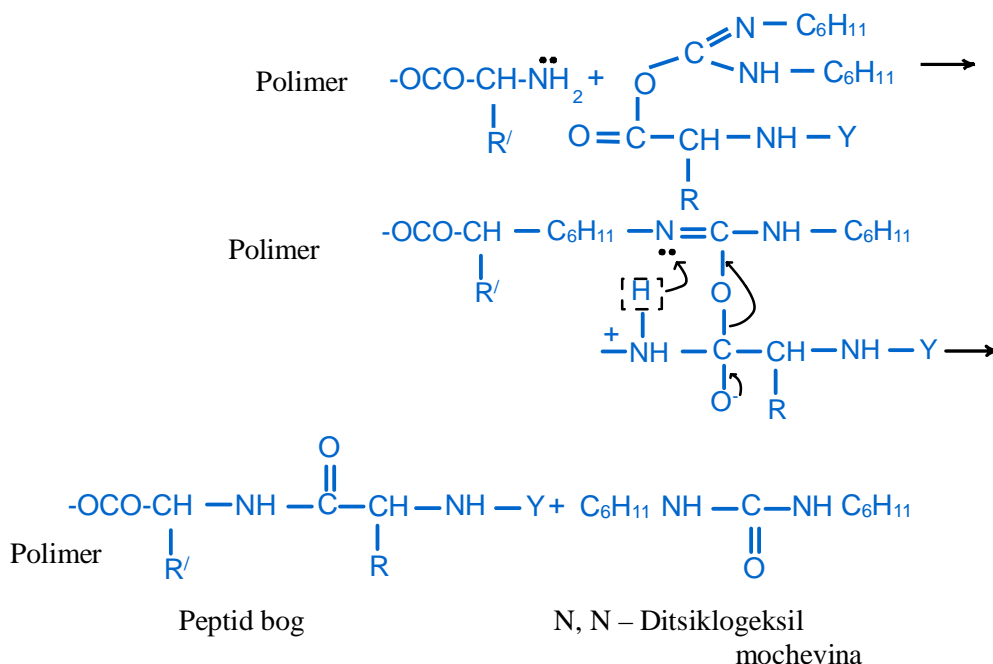


Qo'sh bog'lar kuchli reaksiyaga kirishuvchanlik hossasiga ega. Kislotalar bilan o'zaro ta'sirlashganda DTsGK kimyoviy tuzilishi va reaksiyon qobiliyati angidridlarga o'hshash oraliq birikma xosil qiladi:



Reaksiyon qobiliyati kuchli bo'lgan oraliq maxsulot polimerda maxkam o'rnashgan

α -aminokislotaning aminoguruxi bilan reaksiyaga kirishadi:



Shunday qilib, peptidlarning qattiq fazali sintezida α -aminokislotaning karboksil guruxi ditsiklogeksilkarbodiimid bilan faollashtiriladi. Bunda xosil bo'lgan kuchli reaksiyon qobiliyatli angidridsimon oraliq maxsulot qattiq fazada maxkam o'rnashgan aminokislota bilan reaksiyaga kirishib almashingan peptid xosil qiladi.

Hozirgi vaqtda sintez usuli bilan bir nechta tabiiy biologik faol peptidlarni sintezlab olishga muvaffaq bo'lindi. Ularga gipofizning gormonlari oksitotsin (9 ta aminokislotadan to'zilgan) vazopressin (9 ta aminokislotadan to'zilgan), oshqozon osti bezi gormoni insulin (51 ta aminokislotadan to'zilgan) va antibiotik S gramitsidini (10 ta aminokislotadan to'zilgan) kiradi.

15.7. OQSILLARNING IKKILAMCHI, UCHLAMCHI VA TURLAMCHI TUZILISHI

Hozirgi vaqtda oqsil molekularining bir yoki bir qancha peptid zanjirlardan tashkil topganligi ma'lum. Oqsil molekulasini peptid bog'lar orqali to'zilganligiga uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Oqsil molekularida peptid zanjirlar yo vodorod

bog'lar >C=O...NH

yoki disulfid bog'lar orqali bog'langan bo'ladi. Oqsil molekulasining polipeptid zanjirida α -aminokislota qoldiqlari ma'lum tartibda joylashadi. Bu oqsil moddalar molekulasi tuzilishining birinchi tartibi yoki oqsillarning birlamchi tuzilishi deb ataladi. Oqsil molekulasini peptid bog'i orqali to'zilganligiga uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Biroq oqsillarning birlamchi tuzilishi ularning xamma xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirning fazoda joylanishi aloxida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining o'zaro joylanishiga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralsimon buralgan bo'ladi. Bu oqsil

Rasm 13.2. Lizozim molekulasining uchlamchi to'zilish

Ala-Val-Thr-Asp-Pro-Leu-Gly

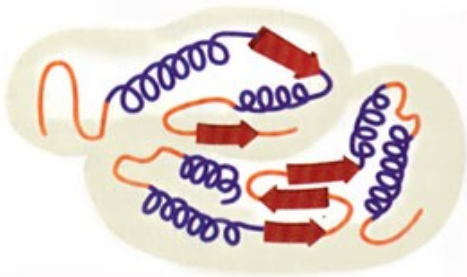
13.3. Oqsil molekulasining birlamchi to'zilish



Rasm 13.4. Oqsil molekulasining ikkilamchi to'zilish



Rasm 13.5. Oqsil molekulasining uchlamchi to'zilish



Rasm 13.6. Oqsil molekulasining to'rtlamchi to'zilish

Bir nechta uchlamchi to'zilishga ega bo'lgan polipeptidlardan tashkil topgan birikmalarga to'rtlamchi to'zilishli oqsillar deyiladi.

Molekuladagi xamma uchlamchi to'zilishli polipeptid zanjirlari birgalikda yagon oqsil moddaning hususiyatin aks ettiradi. Turtlamchi to'zilish aloxida-aloxida polipeptid zanjirlar orasidagi vodorod bog'lanishlar va gidrofob o'zaro ta'sirlanishlar xisobiga saqlanib turadi. Oqsillar organik birikmalar rivojlanishining yuqori shaklidir.

OQSILLARNING TASNIFI

Oqsillar oddiy oqsillar va murakkab oqsillarga bo'linadi. Oddiy oqsillar proteinlar deb, murakkab oqsillar esa proteidlar deb etaladi. Proteinlar faqat aminokislotalar qoldiklaridan iborat va gidrolizlanganda faqat aminokislotalar hosil bo'ladi. Murakkab oqsillar molekulasida esa oddiy oqsillardan tashqari oqsil bo'lmagan qism prostetik guruh bo'ladi. Murakkab oqsillar tarkibiga prostetik guruh sifatida uglevodlar, nuklein kislotalar, fosfat kislota, bo'yoq moddalar, yoglar

va shu kabilar kiradi.

15.8. PROTEINLAR

Har hil erituvchilarda eruvchanligiga qarab oddiy oqsillar kichik guruhlariga bo'linadi. Ulardan biz albuminlar va globulinlar bilan tanishib chiqamiz.

Albuminlar suvda yahshi eriydigan oddiy oqsillardir, eritmalariga ammoniy sulfat to'zi qo'shib tuyintirilganda chukmaga tushadi. Albuminlar tuhum oqida (tuhum albumini), qon zardobida (zardob albumini), sutda (sut albumini) bo'ladi. Albuminlarning molekulyar ogirligi unchalik katta bo'lmaydi.

Globulinlar suvda erimaydigan oddiy oksillardir, ular to'zlarning o'rtacha qontsentratsiyali eritmalarida, masalan 8-10 % li NaCl, MgSO₄ eritmalarida eriydi. Globulinlarni cho'ktirish uchun ular eritmasini yo suv bilan suyultirish yoki eritmaning qontsentratsiyasini to'z qo'shish bilan oshirish lozim. Globulinlar molekulasida albuminlar molekulasiga qaraganda birmuncha yirik. Globulinlar sutda (sut globulini), qon zardobida (zardob globulini) bo'ladi. Zardob globulinining ba'zi bir fraktsiyalari yuqumli kasalliklarga nisbatan organizmda immunitet hosil qilishi aniqlangan.

Globulinlar yana tuhumda, muskullarda va o'simliklar urugida (kanop, nuhot) uchraydi.

Odatda, proteinlar jumlasiga proteinooidlar deb ataluvchi oqsillar ham kiritiladi. Proteinooidlar suvda, to'zlar, ishqorlar, kislotalar eritmalarida erimasligi, gidrolizga chidamliligi bilan farq qiladi. Bu oqsillar jumlasiga hayvonlar organizmida muhim ro'l o'ynaydigan bir qancha oqsillar kiradi. Teri, soch, tirnok, shoh tarkibiga kiruvchi keratin, ipak tarkibiga kiruvchi fibroin shular jumlasiga kiradi.

15.9. PROTEIDLAR

Proteidlar tarkibidagi oqsilsiz moddalar - prostetik guruhlarning hiliga qarab bir necha guruhchalarga bo'linadi. Ulardan eng muhim ahamiyatga ega bo'lganlari bilan tanishib chiqamiz.

Hromoproteidlar - bu guruh oqsillari oqsil qismdan va biror bo'yok moddadan iborat. Hromoproteidlar guruhining vakili gemoglobindir. Gemoglobin organizmda kislorod tashuvchi sifatida muhim ro'l o'ynaydi. U globin oqsili va bo'yok modda - gemdan iborat. Gem murakkab to'zilishga ega bo'lib, uning tarkibida azot hamda temir atomlari bor.

Nukleoproteidlar - hujayra yadrolarining tarkibiga kirib, gidrolizlanganda oddiy oqsilga va nuklein kisotalarga parchalanadi. Nuklein kislotalar o'z navbatida gidrolizlanib karbonsuv, fosfat kislota va purin hamda pirimidin asoslariga parchalanadi. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydi, kislotalarda esa erimaydi.

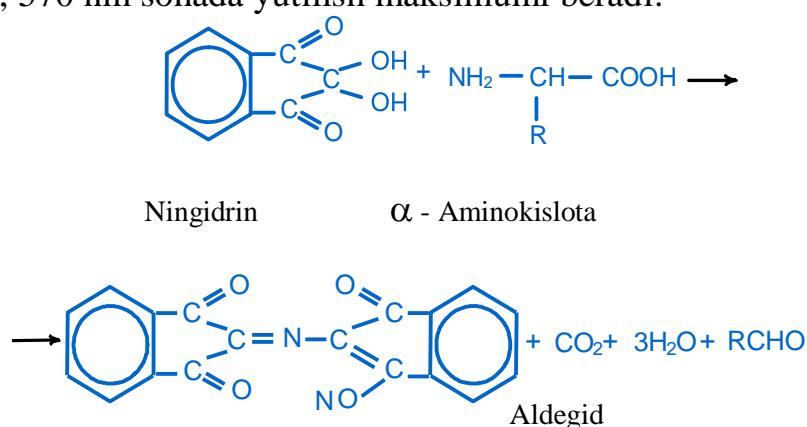
Fosfoproteidlar - gidrolizlanganda oddiy oqsil bilan fosfat kislotaga ajraladi. Nukleoproteidlardan farq, qilib, gidrolizlanganda purin asoslarini hosil qilmaydi,

kuchsiz kislotaga ega. Bu oqsillarning vakili sut kezeinidir.

α -AMINOKISLOTALAR VA OQSILLARNI SIFAT VA MIQDORAN ANIQLASH USULLARI

α -Aminokislotalar va oqsillar uchun qator sifat reaksiyalari mavjud bo'lib, ular aminokislotalar va oqsillar tahlilining asosida yotadi.

Ningidrin reaksiyasi. α -Aminokislotalar uchun umumiy sifat reaksiya - bu ningidrin bilan reaksiyadir. Reaksiya mahsuloti ko'k-binafsha rangga bo'yalgan bo'lib, 570 nm sohada yutilish maksimumi beradi:



Ko'k - binafsha rangli mahsulot

Bu reaksiya α -aminokislotalarni miqdoran spektrofotometrik aniqlashning ham asosida yotadi.

Bundan tashqari, alohida har bir α -aminokislotalarni aniqlashga imqon beradigan hususiy reaksiyalar ham mavjud. Quyida shu reaksiyalarni ko'rib chiqamiz.

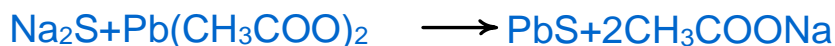
Erlin reaksiyasi. Triptofanni aniqlash uchun uning eritmasiga sulfat kislotasi ishtirokida "para-dimetilaminobenzaldegid" qo'shiladi. Bunda eritma qizil-binafsha rangga bo'yaladi. Boshqa α -aminokislotalar bu reaksiyani bermaydi. Bu reaksiyadan foydalanib oqsilning parchalanish mahsulotlarida triptofan miqdoran aniqlanadi.

Ksantoprotein reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida radikalida aromatik tabiatli halkalar tutgan α -aminokislota (fenilalanin, tirozin, gistidin, triptofanlar) aniklanadi. Masalan, tirozin nitrat kislotasi ta'sirida nitrolanib sargayadi. Bunda aminokislotalarning aromatik halkasi nitrolanadi. Keyin unga ammiak yoki ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, sarik rang zargaldok rangga utadi.

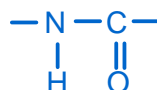
Zargaldok rangning hosil bo'lishi fenol gidroksilining ionlanishi va anion bilan halkadagi p-elektronlar o'zaro ta'sirlanishining kuchayishi bilan tushuntiriladi.

Oltinugurt saqlovchi α -aminokislotalarga sifat reaksiya. Tarkibida oltinugurt saqlangan α -aminokislotalar - tsistein, tsistin, metionin bor oqsillar

eritmasini ortiqcha natriy ishqori eritmasi bilan qaynatilib, so'ngra unga bir necha tomchi qo'rgoshin atsetat $(\text{SN}_3\text{SOO})_2\text{Rb}$ eritmasi qo'shilsa, eritma qo'ngir-qora rangga bo'yaladi yoki qora cho'kma hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning mohiyati quyidagicha tushuntiriladi. Oqsil tarkibidagi oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalar ishqor bilan qaynatilganda aminokislota tarkibidagi oltingugurt natriy sulfid Na_2S ga utadi. Undagi oltingugurt anioni esa qo'rgoshin kationi bilan qo'rgoshin sulfidning qora cho'kmasini hosil qiladi:



Biuret reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy gidroksid eritmalari ta'sir ettirilsa, binafsha rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya peptid bogli hamma moddalarda sodir bo'ladi.



Mis sulfat to'zini ortiqcha miqdorda qo'shmaslik kerak. Aks holda hosil bo'ladigan ko'k rangli mis (II)-gidroksid binafsha rangni niqoblab, ko'rinishiga halal beradi.

16 BOB UGLEVODLAR

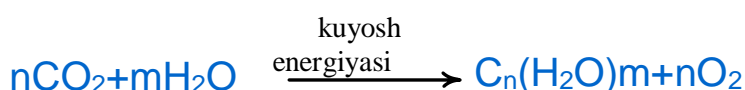
Uglevodlar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, inson hayotida muhim ahamiyatga ega. Ular oziq-ovqat tarkibiga kiradi. Insonning energiyaga bo'lgan ehtiyoji ovqatlanishda ko'p miqdorda uglevodlar qabul qilish hisobiga qondiriladi.

Uglevodlarning ayrim turlari o'simlik hujayralari qobigi tarkibiga kiradi va mehanik tayanch vazifasini bajaradi. Bu turdagi uglevodlardan kimyoviy qayta ishlash yuli bilan sun'iy ipak, portlovchi modda va boshqalar olinadi.

Sanoatda uglevodlardan biokimyoviy usul bilan spirtlar, kislotalar, oksikislotalar va boshqa mahsulotlar olinadi. Ba'zi bir uglevodlar va ularning hosilalari dorivor moddalar bo'lib, tibbiyotda qo'llanadi.

Uglevodlarning bizga ma'lum bo'lgan namoyandasi - glyukoza o'simlik sharbatlarida, mevalarda va ayniqsa o'zumda (o'zum shakari nomi shundan kelib chiqqan) keng tarqalgan. Glyukoza inson va hayvonlar qonida hamda tuqimalarida doimo mavjud bo'ladi va hujayrada boradigan reaksiyalar uchun bevosita energiya manbai bo'lib hizmat qiladi. Soglom inson qonida glyukoza miqdori 0,08-0,11% ni tashkil qiladi. Ba'zi bir patologik holatlarda, masalan, qandli diabetda, glyukoza siydik bilan tashqariga chiqarilabadi.

Uglevodlar o'simliklarda fotosintez jarayonida hosil bo'ladi. Fotosintez jarayonini umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Shunday qilib, uglevodlar yigilgan energiyaning o'ziga hos kimyoviy "manbasi" bo'lib hizmat qiladi. Bu energiya organizmda sodir bo'ladigan uglevodlarning metabolizmi jarayonida ajralib chiqadi:



Ajralib chiqayotgan energiyaning birmuncha miqdori issiklikka aylansa, asosiy qismi adenozintrifosfat (ATF) molekularida kimyoviy energiya shaklida to'planadi. Ma'lumki, ATF dagi energiya har hil hayotiy jarayonlar (mushaklarning qisqarishi, nerv impulslarining o'zatilishi va boshqalar) uchun sarflanadi.

Uglevodlar sinfi ikki guruhga bo'linadi:

1.Oddiy uglevodlar yoki monosaharidlar (monozalar).

2.Murakkab uglevodlar yoki polisaharidlar (poliozalar).

Gidrolizlanmaydigan va oddiy uglevodlarga ajralmaydigan uglevodlar monosaharidlar deyiladi.

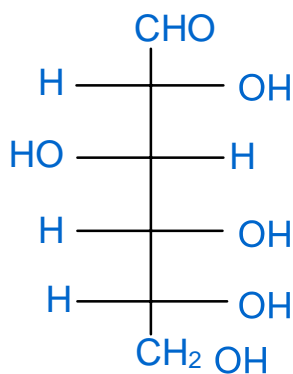
Bu moddalardan ko'pchiligining tarkibi umumiy $C_nH_{2n}O_n$ formulaga mos keladi, ya'ni ularda uglerod atomlarining soni kislorod atomlarining soniga teng.

Birmuncha oddiy uglevodlar hosil qilish bilan gidrolizlanadigan uglevodlar polisaharidlar deyiladi. Bu moddalardan ko'pchiligining tarkibi umumiy $C_mH_{2n}O_n$ formulaga mos keladi, ya'ni ularda uglerod atomlarining soni kislorod atomlari soniga teng emas.

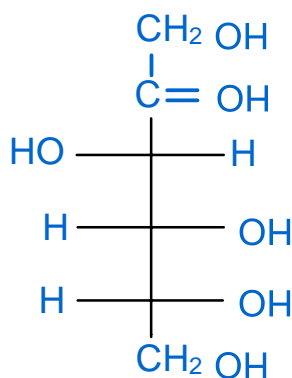
Polisaharidlar o'z navbatida shakarsimon polisaharidlar (oligosaharidlar) va shakarsimon bo'lmagan polisaharidlarga bo'linadi. Saharoza va maltoza shakarsimon polisaharidlarga, krahmal va tsellyuloza esa shakarsimon bo'lmagan polisaharidlarga misoldir.

16.1. MONOSAHARIDLAR. MONOZALAR. ODDIY UGLEVODLAR.

Monosaharidlar kimyoviy jihatdan poligidroksi-aldegidlar va poligidroksiketonlar bo'lib, ular molekulari uchun shohlannagan uglerod zanjiri hususiyatlidir. Aldegid guruh saqlaydigan monosaharidlar aldozalar deb atalsa, keton guruh saqlaydigan monosaharidlar ketozalar deb ataladi. Oza – qo'shimchasi hamma monosaharidlarning nomi uchun hosdir. Aldozalarning eng muhim vakili - glyukoza, ketozalarniki - fruktozadir:



D - Glyukoza



D – Fruktoza

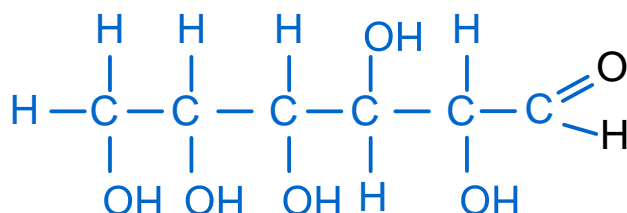
Monosaharidlar uglerod zanjirining o'zunligiga (uchtadan o'ntagacha uglerod

atomi) qarab trioza, tetroza, pentoza, geksoza, geptoza va boshqalarga bo'linadi. Molekulasida uchta uglerod saqlagan aldotriozaga misol qilib glitserin aldegid $\text{SN}_2\text{ON} - \text{SNON} - \text{SNO}$ ni, ketotriozaga misol qilib esa digidroksiatseton $\text{SN}_2\text{ON}-\text{SO}-\text{SN}_2\text{ON}$ ni ko'rsatish mumkin. Demak, glitserin aldegid va digidroksiatsetonni monosaharidlarning eng oddiy namoyandalari deb qarash mumkin. Monosaharidlardan pentoza va geksozalar tabiatda eng ko'p tarqalgan va muhim ahamiyatga ega. Shunday qilib, monosaharidlar oksoguruhning tabiati va uglerod zanjirining o'zunligiga qarab tasnif qilinarkan.

IYuPAK nomlar majmui bo'yicha hohlagan aldopentoza 2, 3, 4, 5-tetragidroksipentanal deb atalsa, hohlagan aldogeksoza - 2, 3, 4, 5, 6-pentagidroksigeksanal deb ataladi. Biroq, halqaro nomlar majmui uglevodlar kimyosida amalda ishlatilmaydi. Odatda uglevodlarning tarixiy nomlaridan foydalaniladi.

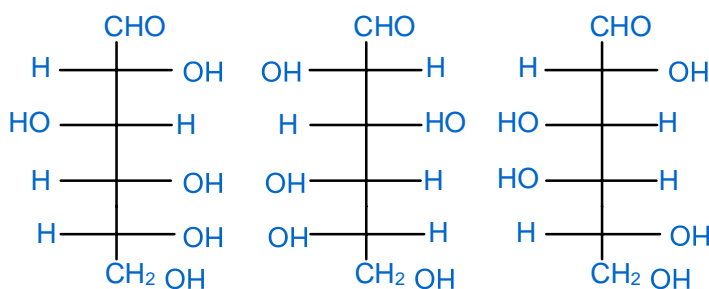
16.2. MONOSAHARIDLARNING FAZOV IZOMEYASI

Aldogeksoza, masalan, glyukoza, formulasini ko'rib chiqsak, unda to'rtta hirallik markazi borligini ko'ramiz:



Shuning uchun Vant-Goff formulasi $N = 2^n$ ga ko'ra aldogeksozalar $2^n=16$ ta fazoviy izomer holida mavjud bo'la oladi. Aldogeksozaning barcha 16 ta fazoviy izomeri ma'lum. Ulardan biri tabiiy D-glyukozadir. 16 fazoviy izomerdan har birining bitta optik antipodi (enantiomeri) va 14 ta diastereomeri bor.

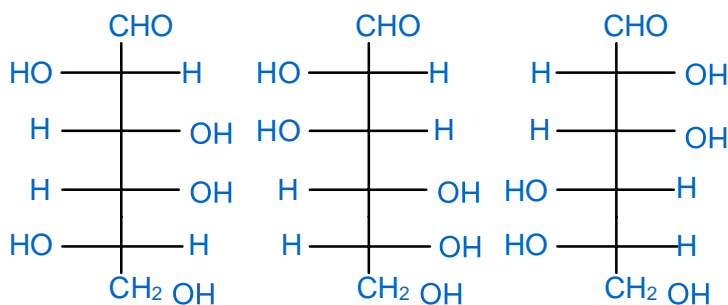
Mavjud 16 ta fazoviy izomerlar o'z navbatida 8 juftga bo'linadi. Har juftdagi monosaharidlar o'zaro optik antipodlar bo'lib, ulardan biri qutblanish tekisligini qancha o'ngga burasa, ikkinchisi shuncha chapga buradi. Masalan, D- va L-glyukozalar bir-biriga nisbatan optik antipodlardir, ular yana enantiomerlar deb ham ataladi. Bu fazoviy izomerlar E. Fisher taklif qilgan tasviriy formulalar bilan ifodalanadi. E. Fisher formulasining afzalligi shundaki, u juda oddiy va tushunarlidir, lekin bu formula moddaning haqiqiy tuzilishini aks ettirmaydi. Har bir juft bir hil nom bilan ataladi, lekin ularning oldiga D- va L- harfi quyiladi. Masalan:



D – Glyukoza

L- Glyukoza

D- Galaktoza

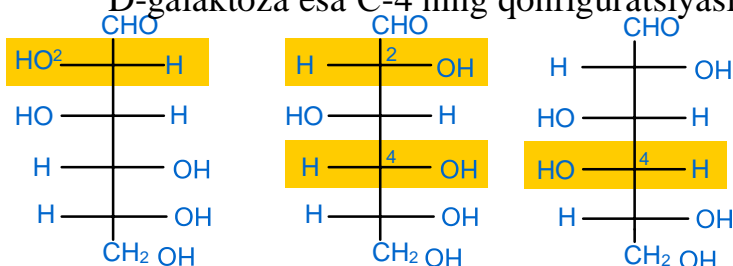


L- Galaktoza

D - Mannoza

L- Mannoza

Monosaharidlar kimyosida faqat bitta uglerod atomining qonfiguratsiyasi bilan farqlanadigan diastereoomerlar epimerlar deb ataladi. Masalan, D-glyukoza va D-mannoza C-2 ning qonfiguratsiyasi buyicha epimer monosaharidlardir. D-glyukoza bilan D-galaktoza esa C-4 ning qonfiguratsiyasi buyicha epimerdirlar:

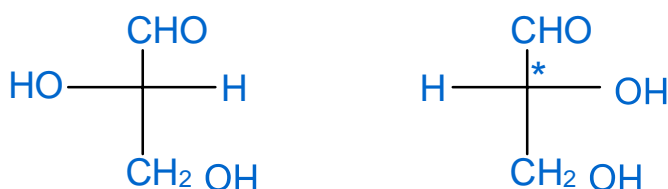


D- Mannoza

D- Glyukoza

D- Galaktoza

Hozirgi vaqtda M. A. Rozanovning taklifi bilan monosaharidlar qonfiguratsiyasi buyicha D-va L-qatorga bo'linadi. Monosaharidlarning qonfiguratsiyasi esa D+ va L(-) glitserin aldegidning qonfiguratsiyasiga nisbatan aniklanadi:



D-(+) - glitserin aldegid

L-(-) - glitserin aldegid

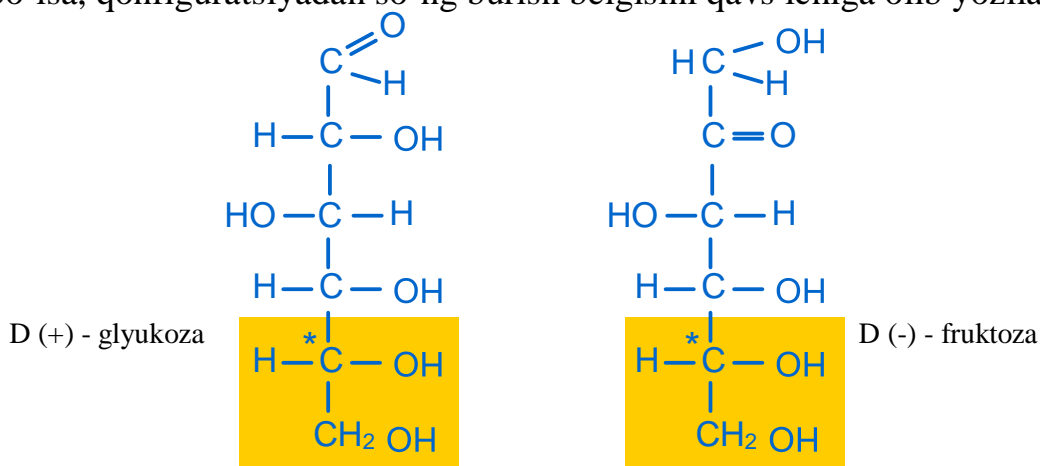
Ohirgi asimmetrik uglerod atomi unga buruvchi D-glitserin aldegidning qonfiguratsiyasiga ega bo'lgan monosaharidlar D-qatorga, chapga buruvchi L-glitserin aldegidning qonfiguratsiyasiga ega bo'lgan monosaharidlar esa L-qatorga kiritiladi:



D-qator monosaharidi

L-qator monosaharidi

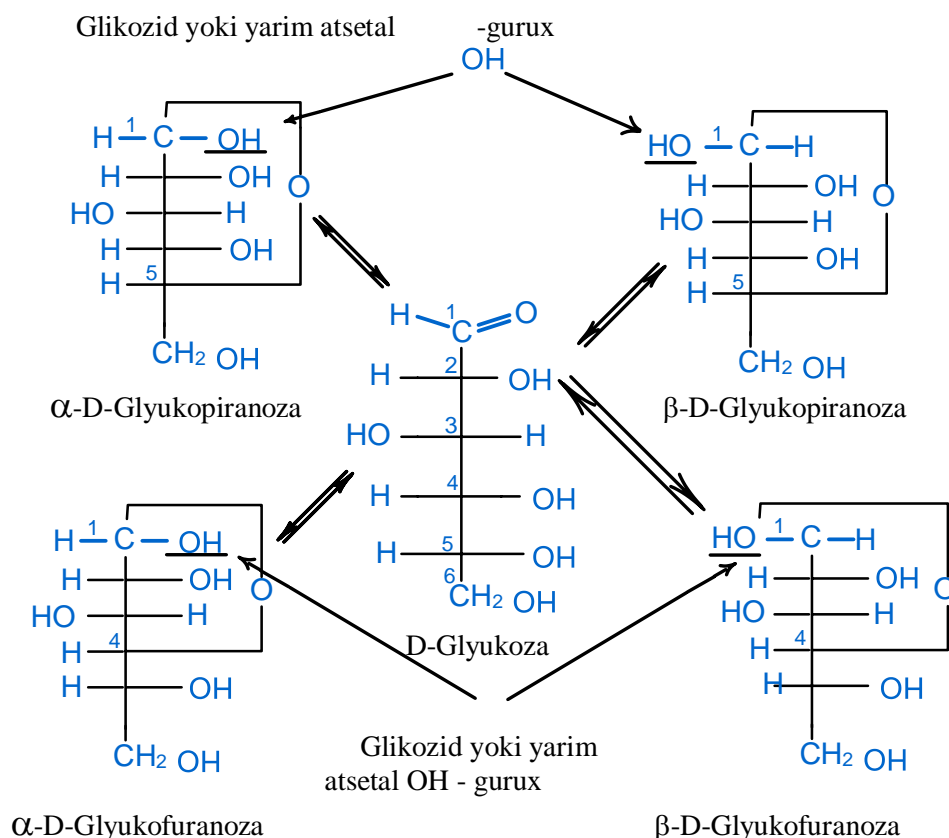
Optik faollik molekulaning barcha asimmetrik atomlaridagi atomlar guruhining konfiguratsiyasiga bog'liq bo'lganligi tufayli monosaharidning D- yoki L-qatorga mansubligi uning kutblangan nur sathini burish belgisi hakida ma'lumot bera olmaydi. Agar konfiguratsiyadan tashqari burish belgisini ham ifodalash lozim bo'lsa, konfiguratsiyadan so'ng burish belgisini qavs ichiga olib yoziladi. Masalan:



Monosaharidlar konfiguratsiyasini D, L-sistema bo'yicha belgilash unchalik qulay emas, chunki bunda bir necha hiral markazlardan faqat bittasinigina konfiguratsiyam ko'rsatiladi. Biroq, shunga qaramay D, L-sistema uglevodlar kimyosida hano'zgacha eng ko'p qo'llaniladi va juda kam xollardagina R, S-sistemaga almashtiriladi. R, S-nomlar majmui bo'yicha D-glyukoza 2R, 3S, 4R, 5R - 2,3, 4, 5, 6-pentagidroksigeksanal deb ataladi.

MONOSAHARIDLARNING HALQALI SHAKLLARI VA HALQA-OKSO TAUTOMERI

E. Fisherning tasviriy formulalari yordamida ochiq zanjirli monosaharidlar ifodalanadi. Biroq monosaharidlar xalqali shakllarda xam bo'ladi. Glyukozaning xalqali to'zilish formulalarini avval rus olimi A. A. Kolli (1870 i.), keyinroq esa nemis olimi B. Tollens (1883 i.) taklif etgan. Ma'lumki, uglerod atomlari zanjiri to'g'ri chiziq shaklida emas, balki egilgan xolda bo'ladi, shu tufayli fazoda turtinchi va beshinchi uglerod atomlarining gidroksillari aldegid guruxga yaqinlashadi. Bu funktsional guruxlarning nukleofil birikish mehanizmi bo'yicha o'zaro ta'sirlanishi natijasida xalqali yarimatsetal xosil bo'ladi. Aldogeksozalarda aldegid gurux bilan asosan beshinchi ugleroddagi gidroksil reaksiyaga kirishadi, chunki bunda termodinamik turg'un bo'lgan olti a'zoli xalqa hosil bo'ladi. Bunday xalqa piranoza, xosil bo'lgan yarimatsetal gidroksil gurux esa glikozid gidroksil deb ataladi. Bordiyu, reaksiyaga aldegid gurux bilan to'rtinchi ugleroddagi gidroksil gurux kirishsa, u xolda furanoza deb ataladigan besh a'zoli halqa hosil bo'ladi:

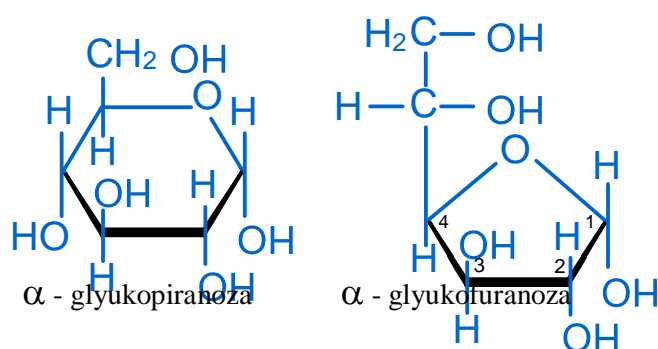


Monosaharidlarning xalqali shakllarida qo'shimcha hirallik markazi paydo bo'ladi, chunki ilgari oksogurux tarkibiga kirgan uglerod atomi asimmetrik uglerod bo'lib qoladi. Hosil bo'lgan bu hiral markaz anomer markaz deb, tegishli ikkita fazoviy izomerlar esa α - va β -anomerlar deyiladi. α - va β -anomerlar xalqali to'zilisli piranozalar va furanozalar tarkibiga kiruvchi yarimatsetal gidroksilning fazoda joylanishiga qarab bir-biridan farq qiladi. Agar glyukoza molekulasidagi yarimatsetal gidroksilning xolati xalqali shakl xosil bo'lishida ishtirok etayotgan gidroksilning xolati bilan bir hil bo'lsa, bunday xalqali shakl α anomer deyiladi. Aksincha bo'lsa β -anomer deyiladi. Glyukoza ning bu ikkala anomeri eritmada osonlik bilan bir-biriga utib turadi.

α - va β -anomerlar molekulasidagi anomer uglerod atomlari qarama-qarshi konfiguratsiyam ega bo'lsada, molekulada yana bir nechta hirallik markazi bo'lganligi uchun, bu anomerlar bir-biriga nisbatan enantiomerlar bo'lmay, balki diastereomerlar xisoblanadi. Binobarin, ular fizikaviy va kimyoviy hossalari bilan farqlanadi. Masalan, D-glyukopiranoza ning α -anomeri 146°S da suyuqlansa, β -anomeri 150°S da suyuqlanadi. Shunday qilib, monosaharidlar fazoviy kimyosida avval ma'lum bo'lgan enantiomerlar va diastereomerlar deb ataladigan atamalar bilan bir qatorda epimerlar va anomerlar deb ataladigan qo'shimcha atamalar bilan

tanishdik. Epimerlar va anomerlar diastereolirlarning bir ko'rinishidir. Epimerlar faqat bitta hirallik markazining qonfiguratsiyasi bilan farqlanadi. Anomerlar xam faqat bitta hirallik markazining qonfiguratsiyasi bilan farqlanadi, ammo ularda anomer uglerod atomi ana shunday hirallik markazi bo'ladi.

Glyukozaning xalqali shakllarini ifodalovchi Kolli-Tollens formulalari faqat atomlarning birikish tartibini ko'rsatib, xalqaning xaqiqiy tuzilishini, vodorod atomlari xamda gidroksil guruxlarning xalka tekisligiga nisbatan joylashishini yaqqol ko'rsatmaydi. Shuning uchun xam ingliz olimi Heuors molekuladagi atomlarning fazoda joylashuvini yoki qonfiguratsiyasini xam ko'rsatadigan formula taklif etdi, bu formula Heuors formulasi deyiladi. Heuors glyukozaning xalqali shakllarini olti va besh a'zoli xalqa shaklida ifodalaydi:

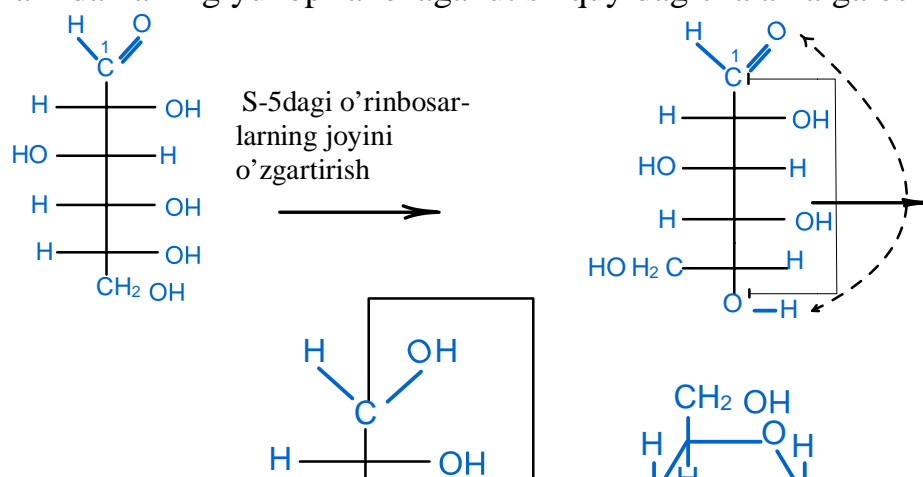


Bu formulalarda xalka tekisligi xolatini yanada yaqqolroq ko'rsatish uchun uglerod atomlarini biriktiruvchi oldingi - o'quvchi tomonga qaragan uchta bog' to'q qora chiziq bilan ifodalanadi va ko'pincha uglerod atomlarining belgisi tushirib qoldiriladi.

E. Fisherning tasviriy formulalaridan Heuors fomulasiga utish quyidagi qoydalar bo'yicha amalga oshiriladi:

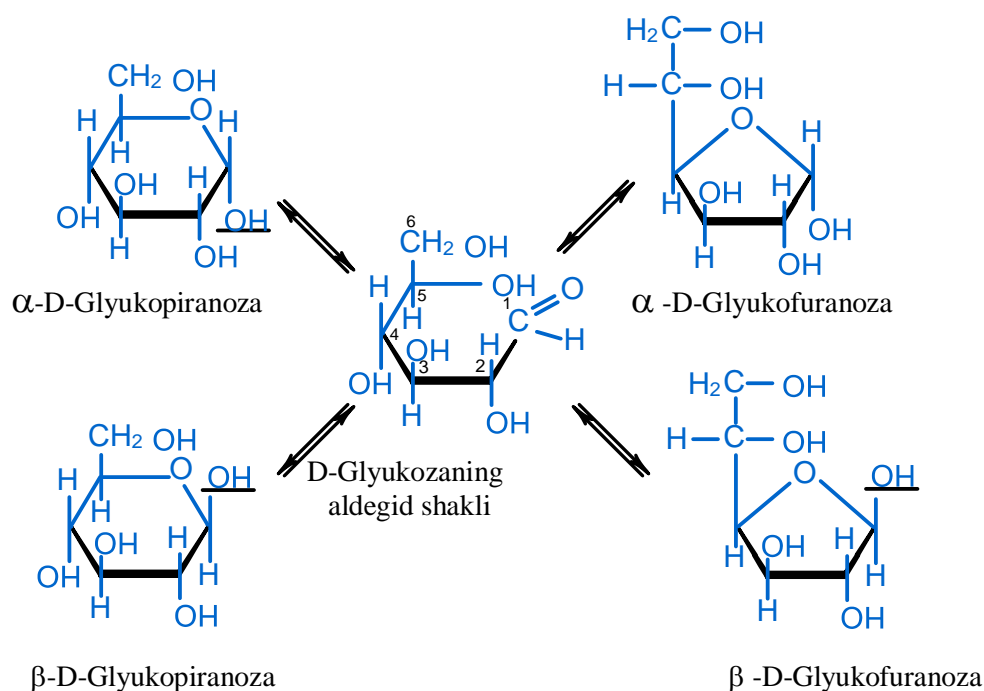
1.E. Fisher formulasida gidroksil guruxi xalka xosil bo'lishi da ishtirok etadigan uglerod atomidagi o'rinbosarlar joyi juft marta o'zgartiriladi. Bunday o'zgartish natijasida ON - gurux pastga tushib qolishi kerak;

2.E. Fisherning tasviriy formulasida uglerod zanjirining chap tomonida turgan barcha o'rinbosarlar Heuors formulasidagi oksid xalka tekisligining yuqorisiga, uglerod zanjirining o'ng tomonida turgan xamma o'rinbosarlar esa oksid xalka tekisligining pastiga joylashtiriladi. Odatda, D-aldogekspira-nozalarning a-anomerlarida glikozid gidroksil gurux oksid xalka tekisligining pastida, b-anomerlarida esa - yuqorisida joylashadi. Masalan, D-glyukozaning aldegid shaklidan a-D-glyukopiranozaga utish quyidagicha amalga oshiriladi:



α -D-Glyukopiranoza

Hozirgi vaqtda monosaharidning tuzilishi ko'pincha Heuors formulasi bo'yicha ifodalanadi. Glyukoza ning turli tautomer shakllarini Heuors formulasi bo'yicha quyidagicha ifodalash mumkin:

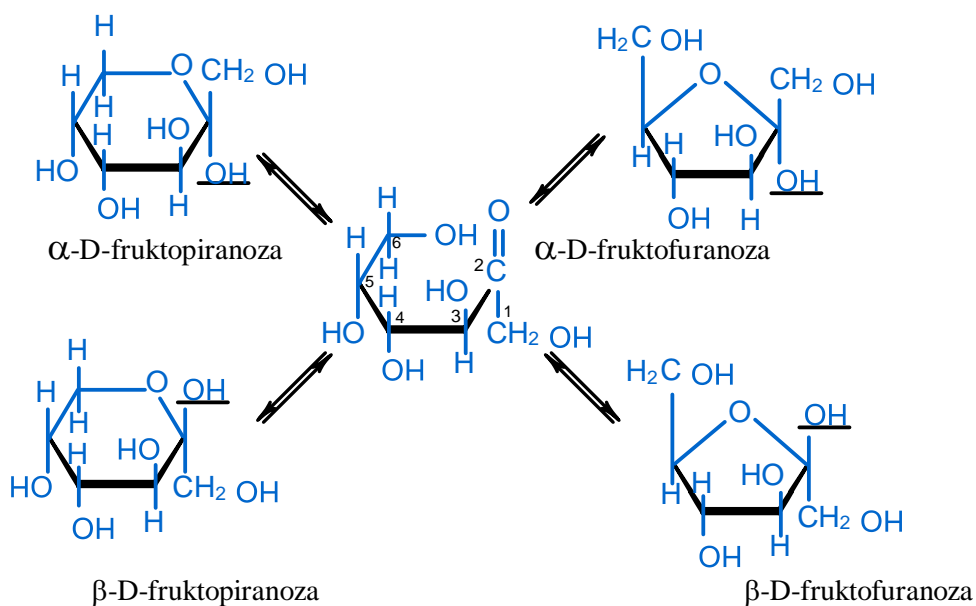


Glyukoza ning ochiq zanjirli aldegid (okso) va yopiq zanjirli (xalqali) shakllari o'zaro muvozanat holatida bo'lib, bir-biriga utib turadi. Bu xodisa xalqa-okso tautomeriya deb ataladi. Monosaharidlar, jumladan, glyukoza, qattiq xolatda xalqali to'zilishga ega. Qaysi erituvchidan qayta kristallanishiga qarab D-glyukoza yoki α -D-glyukopiranoza (spirt yoki suvdan), yoxud β , D-glyukopiranoza (piridindan) xolida olinadi. Bu anomerlar solishtirma burish burchagining qiymati bilan farqlanadi:

α -anomerning $[\alpha]_{D20}=1120$ bo'lsa, β -anomerniki $+19^{\circ}$ ga teng. Shu anomerlardan birining yangi tayyorlangan eritmasining optik faolligi ko'zatilganda solishtirma buruvchanlikning qiymati ma'lum vaqt davomida o'zgarib turishi va nixoyat $[\alpha]_{D20}+52,5^{\circ}$ ga teng bo'lganda o'zgarmay qolishi aniqlandi. Bu xodisa mutarotatsiya deb ataladi. Shunday qilib, mutarotatsiyaing asosida monosaharidlarning ochiq va yopiq tautomer shakllarda bo'la olishi va ularning xarakatchan muvozanat hosil bulguncha bir-biriga utib turishi yotadi.

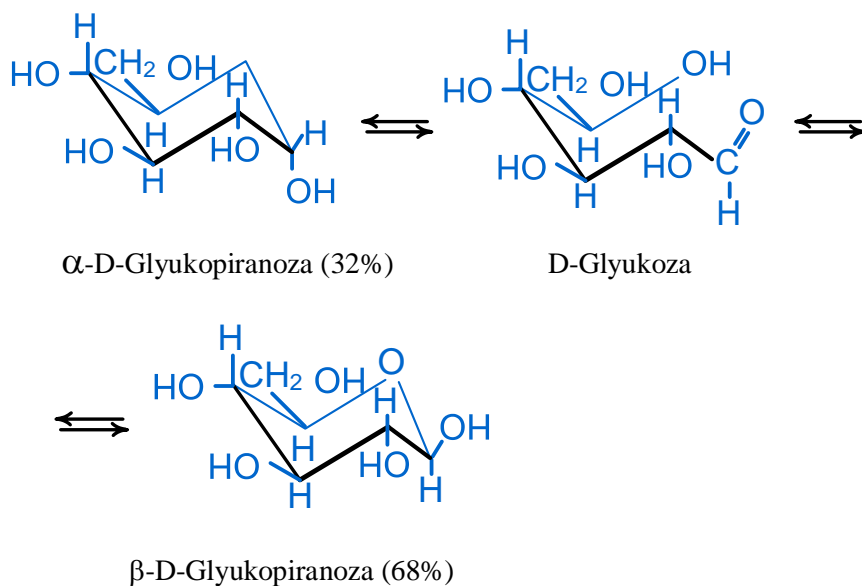
Glyukoza ning turli shakllari xaqida aytilgan fikrlar barcha monosaharidlarga, jumladan, fruktozaga xam tegishlidir. Fruktoza ning piranoza va furanoza tarzidagi xalqali yarimatsetal shakllari oltinchi va beshinchi uglerod gidroksili vodorodining

ikkinchi xolatdagi karbonil kislorodiga birikishi natijasida xosil bo'ladi.



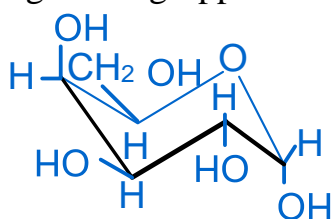
MONOSAHARIDLARNING QONFORMATSIYASI

Monosaharidlarning piranoza shakllarida olti a'zoli xalqa - tetragidropiran xalqasi bo'lganligi uchun ularda tsiklogeksandagi kabi bir necha qonformatsiyalar bo'lishi mumkin. Tekshirishlar piranoza xalqasi sakkizta birmuncha turgun qonformatsiyalarda bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. Bu qonformatsiyalarning bir qismi "qayiq", qolgan qismi esa "kreslo" shaklida bo'ladi. Eng turg'un va shuning uchun xam eng ko'p uchraydigan "kreslo" shaklidagi qonformatsiyadir. D-Glyukopiranozaning α - va β -anomerlari uchun kreslo shaklidagi quyidagi ikki hil qonformatsiyani yozish mumkin:

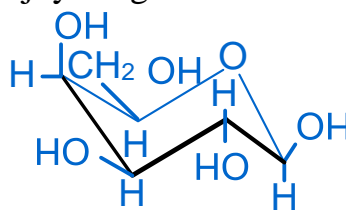


Yarimatsetal gidroksil gurux D-glyukopiranozaning β -anomerida ekvatorial xolatda joylashgan bo'lsa, α -anomerida - aksial xolatda joylashgan bo'ladi. Ma'lumki, molekula tarkibidagi katta funktsional guruhlarning iloji boricha ekvatorial xolatda joylashgan qonformatsiyaga intiladi, chunki bunday xolat energetik jihatdan qulay bo'ladi. α -Anomerdan farqli ravishda β -anomer molekulasida xamma katta funktsional guruxlar ekvatorial xolatda joylashgan, shuning uchun D-glyukopiranozaning tautomer aralashmasida miqdoran β -anomer ko'p bo'ladi (68%).

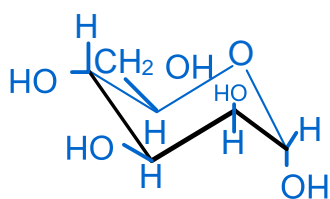
Ma'lumki, boshqa xamma D-aldegeksozalar D-glyukozadan S-2, S-3, S-4, S-5 lardagi gidroksilning xolati bilan farqlanadi, binobarin, xamma gidroksil guruxlar ekvatorial joylashgan β - D glyukopiranozadan farqli ravishda bu monosaharidlarda gidroksil guruxlarning ma'lum qismi aksial xolatda bo'ladi. Masalan, D-galaktopiranozada S-4 dagi ON-gruppa aksial xolatda bo'lsa, D-mannopiranozada S-2 dagi ON - gruppa aksial xolatda joylashgan bo'ladi:



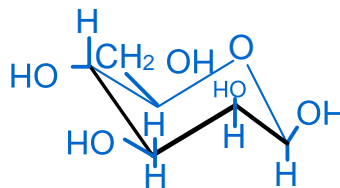
α -Galaktopiranoza (30%)



β -Galaktopiranoza (70%)



α -Mannopiranoza (69%)



β -Mannopiranoza (31%)

D-mannopiranoza anomerlari aralashmasida α -anomer miqdoran ko'p bo'ladi (69%). Buning sababi shuki, α -mannopiranoza molekulasining S-1 va S-2 atomlarida gidroksil guruxlar bir-biridan eng o'zoqda joylashgan, binobarin, ular orasidagi o'zaro itarilish kuchi eng kam bo'ladi. Shunday qilib, D-glyukopiranoza va D-galaktopiranozalarning tautomer aralashmalarida miqdoran β -anomer ko'p bo'lsa, D-mannopiranoza anomerlari aralashmasida miqdoran α -anomer ko'p bo'lar ekan. Demak, monosaharidning eng qulay va turgun qonformatsiyasi xaqida fikr yuritilganda faqat yarimatsetal gidroksilning xolatini emas, balki xamma omillarni xisobga olish kerak ekan.

Monosaharidlarning qonformatsion tuzilishi murakkab karbon-suvlar ikkilamchi tuzilishining asosida yotadi.

16.3. Tabiatda uchrashi va olinish usullari.

Monosaharidlar tabiatda erkin xolda va birikmalar xolida uchraydi. Masalan, glyukoza o'zum va boshqa mevalar tarkibida ko'p miqdorda erkin xolda uchraydi, fruktoza esa glyukoza bilan birgalikda asalda bo'ladi. Biroq monosaharidlarning

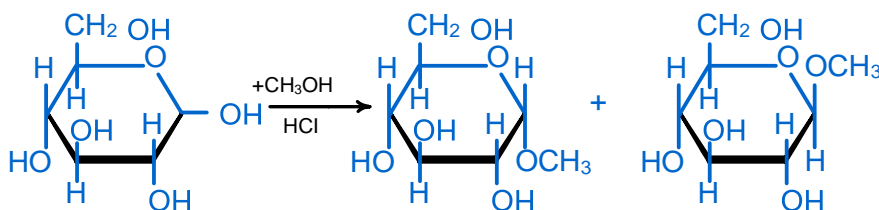
nisbatan ko'p qismi polisaharidlar tarkibiga kiradi.

Monosaharidlarni olishda amaliy ahamiyatga ega bo'lgan asosiy manba polisaharidlar gidrolizidir. Masalan, sanoatda glyukoza krahmalni gidrolizlash yuli bilan olinadi: Fizikaviy hossalari. Monosaharidlar kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi gigroskopik, suvda yahshi eriydi. Monosaharidlarning eritmalari lakmusga neytral, shirin ta'mga ega. Ular spirtida yomon, efirda esa mutlaqo erimaydi. Monosaharidlarning yangi tayyorlangan eritmalari mutarotatsiya xodisasini beradi.

16.4. Kimyoviy hossalari.

Ma'lumki, xar bir monosaharid eritmada xar hil tautometr shakllarda bo'ladi. Shuning uchun o'am kimyoviy reaksiyalarda reaksiya sharoitiga xamda ta'sir qilayotgan reagentning tabiatiga qarab monosaharidlarning formulasi u yoki bu shaklda ifodalanadi.

1. Glikozidlarning xosil bo'lishi. Monosaharidlarning xalqali shakllariga quruq vodorod hlorid ishtirokida gidroksil saqllovchi birikmalar (spirtlar, fenollar va boshqalar) ta'sir ettirilsa, yarimatsetal gidroksilning vodorod atomi radikalga almashinib glikozidlar deb ataladigan halqali atsetallar xosil bo'ladi:



D-glykopiranoza Metil - α -D-glyuko piranozid Metil - β -D glyukopiranozid

Tabiiyki, glikozidlardagi monosaharid qoldigi piranoza furanoza xamda α -yoki β -anomerlar xolida bo'lishi mumkin.

Glyukoza glikozidlari glikozidlar, galaktoza glikozidlari esa galaktozidlar deb ataladi va xokazo. Glikozidlar xayvonot, ayniqsa o'simlik dunyosida keng tarqalgan bo'lib, fiziologik faol moddalardir.

Hamma atsetallar kabi glikozidlar ham suyultirilgan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanadi. Natijada dastlabki spirt va monosaharid xosil bo'ladi. Uglevodlar kimyosida fermentativ gidrolizdan xam keng foydalaniladi. Fermentativ gidrolizning afzalligi uning tanlab parchalashidir. Masalan, hamirturushda bo'ladigan a-glyukozidaza α -glyukozid bog'ni porgalasa, bodomdan olinadigan faqat (3-glyukozidaza faqat α -glyukozid bog'ni parchalasa, badomdan olinadigan β -glyukozidaza faqat (3-glikozid bog'ni parchalaydi. Shuning uchun xam fermentativ gidrolizdan glikozid uglerod atomining qonfiguratsiyasini aniqlash uchun foydalaniladi.

Rasmiy jixatdan glikozid molekulasini ikki qismdan: shakar qism va shakar bo'lmagan qismdan tashkil toptan deb qarash mumkin. Glikozidning shakar bo'lmagan qismi yana agliqon deb xam ataladi. Tabiiy glikozidlar molekulasida gidroksil saqllovchi agliqon sifatida ko'pincha fenollar, steroidlar va

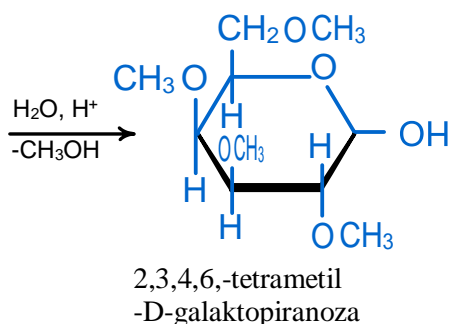
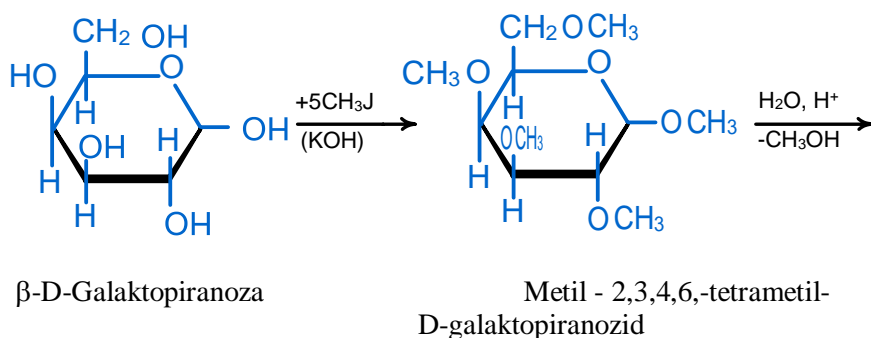
monosaharidlarning o'zi ishtirok etadi. Bunday glikozidlar O-glikozidlar deb ataladi, chunki bu glikozidlarda monosaharid qoldig'i bilan agliqon kislorod atomi orqali boglangandir. O-glikozidlarga misol qilib arbutin va amigdalın glyukozidlarini ko'rsatish mumkin.

Monosaharid qoldigi agliqon bilan yana azot atomi orqali yoki oltingugurt atomi orqali boglangan bo'lishi mumkin. Bunday glikozidlar tegishli ravishda N-glikozidlar yoki S-glikozidlar deb yuritiladi. N-glikozidlarga misol qilib nuklein kislotalar kimyosida muxim ahamiyatga ega bo'lgan nukleozidlarni, S-glyukozidlar namoyandasi sifatida esa sinigrinni ko'rsatish mumkin.

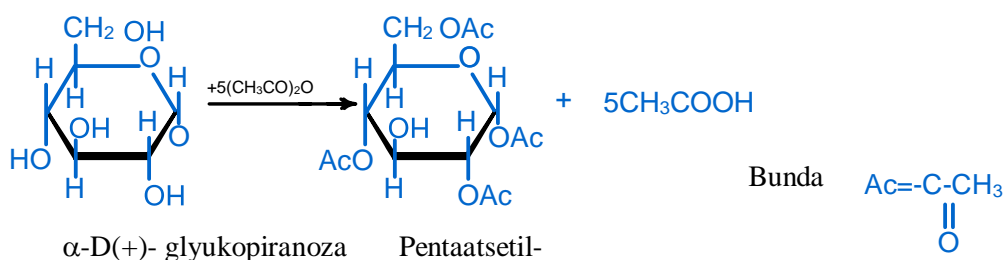
Dorivor o'simliklardan olinadigan va tibbiyotda qo'llanadigan ko'pgina dorivor moddalar glikozidlar tipida to'zilgan.

2. Oddiy va murakkab efirlarning xosil bo'lishi.

a) Monosaharidlarning spirt guruxlari alkilgalogenidlar (metilyodid, etilyodid va boshqalar) yoki alkilsulfatlar (dimetilsulfat) bilan o'zaro reaksiyaga kirishganda oddiy efirlar xosil bo'ladi. Bunda dastlab glikozid gidroksili xam reaksiyaga kirishib, glikozid xosil qiladi. Biroq kislotali muxitda glikoziddagi glikozid bog'i oson parchalanib pirovardida monosaharidning tetrametil xosilasi olinadi. Masalan:

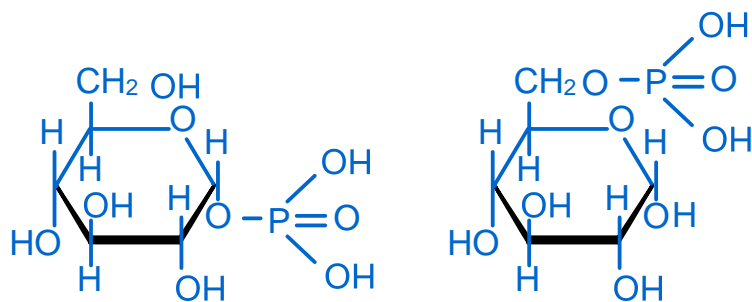


b) Monosaharidlar tarkibidagi gidroksil guruxlarning vodorodlari kislota qoldiqlari bilan almashinib murakkab efirlar xosil qiladi. Masalan, glyukoza sirka anhidrid ta'sirida pentaatsetil glyukoza utadi:



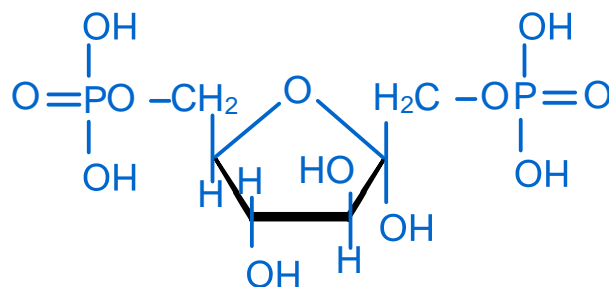
glyukopiranoza

Monosaharidlarning murakkab efirlaridan ularning fosfat kislota bilan xosil qilgan efirlari (fosfatlari) muxim ahamiyatga ega. Riboza va dezoksiribozaning fosfatlari nuklein kislotalar va kofermentlar molekulasida tarkibiy qism sifatida saqlanadi. Uglevodlarning metabolizmi, fotosintez, bijgish va boshqa biologik jarayonlar monosaharidlarning fosfatlari ishtirokida sodir bo'ladi. Masalan, fotosintez jarayoni uglevodlar fosfat efirlarining o'zgarishidan iborat ekanligi yaqinda tasdiqlandi. Organizmda fosforilaza fermenti yordamida glikogen gidrolizlanganda glyukoza glyukoza-1-fosfat xolida ajralib chiqadi. Glyukoza-6-fosfat esa organizmda glyukoza bilan fosforlanishi xisobiga xosil bo'ladi:



Glyukoza - 1 - fosfat

Glyukoza - 6 - fosfat



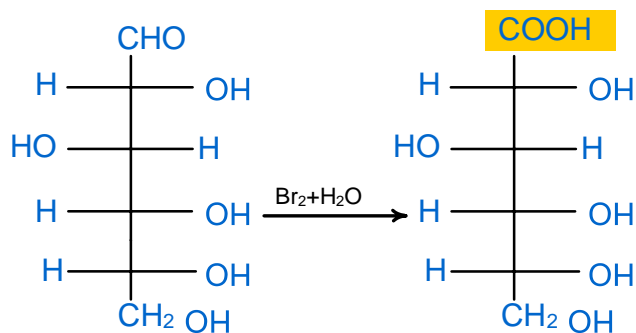
Fruktoza -1,6-difosfat

Oksidlanish reaksiyalari. Oksidlanish uglevodlar kimyosida muxim reaksiya xisoblanadi. Oksidlanish reaksiyalaridan qator birikmalarni sintezlashda xamda biokimyoviy taxlilda biologik suyuqliklarda (qon, siydik) monosaharidlarni (jumladan, glyukoza) aniqlashda foydalaniladi. Aldozalar geterofunksional birikmalar bo'lib, o'z molekulasida xam aldegid, xam gidroksil guruxlarni saqlaydi va shuning uchun xam oson oksidlanadi. Bunda reaksiya sharoitiga qarab gliqon, glikar vaglikuron kislotalar xosil bo'ladi.

Aldozalar neytral muxitda oksidlanganda xam faqat aldegid gurux oksidlanib gliqon kislotalar - polioksikislotalar xosil bo'ladi. Masalan, D-glyukoza bromli suv bilan oksidlanganda D-glyukon kislota, D-mannoza oksidlanganda esa D-mannon kislota xosil bo'ladi:

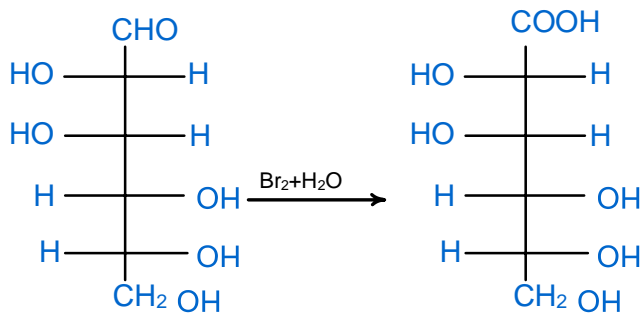
D-Glyukon kislotaning kaltsiyli to'zi tibbiyotda kaltsiy glyukonat nomi bilan qo'llanadi.

Aldozalar kuchli kislotali muxitda oksidlanganda aldegid gurux bilan bir qatorda birlamchi spirt gidroksil gurux xam oksidlanib ikki asosli polioksikislotalar - glikar kislotalar xosil bo'ladi. Masalan, D-glyukoza suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlanganda D-glyukar kislota xosil bo'ladi:



D - glyukoza

D - glyuqon kislota

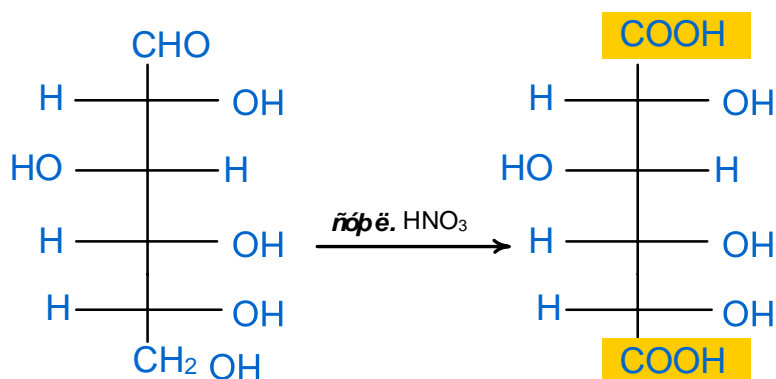


D - mannoza

D - mannon kislota

D-Glyuqon kislotaning kaltsiyli to'zi tibbiyotda kaltsiy glyuqonat nomi bilan qo'llanadi.

Aldozalar kuchli kislotali muxitda oksidlanganda aldegid gurux bilan bir qatorda birlamchi spirt gidroksil gurux xam oksidlanib ikki asosli polioksikislotalar - glikar kislotalar xosil bo'ladi. Masalan, D-glyukoza suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlanganda D-glyukar kislota xosil bo'ladi:

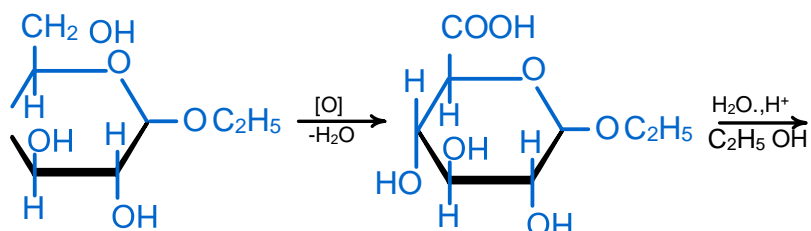


D - glyukoza

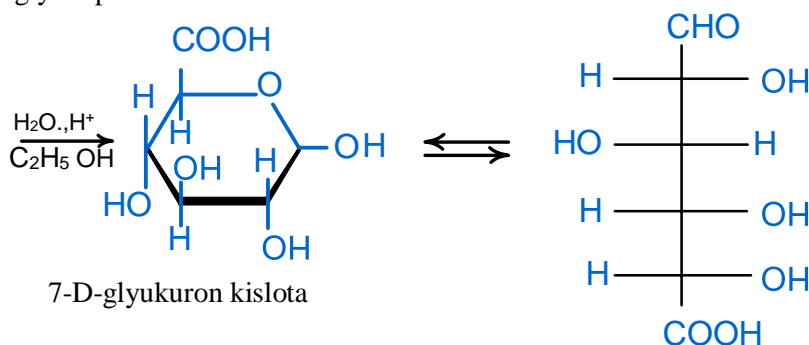
D - glyukar kislota

Aldozalarning oksidlanishini shunday olib borish mumkinki, bunda aldegid

gurux saqlanib qolinib, faqat birlamchi spirt guruh oksidlanadi. Hosil bo'lgan polioksialdegidokislotalar glikuron (uron) kislotalar deb ataladi. Aldegid gurux oson oksidlanishi tufayli monosaharidlarni to'gridan to'gri oksidlab, glikuron kislotalar olish mumkin emas. Ularni faqat aldegid guruxi "himoya" qilingan monosaharidlarni, masalan, glikozidlarni oksidlab olish mumkin. So'ngra esa olingan maxsulotni gidrolizga uchratib sof glikuron kislota xosil qilinadi:

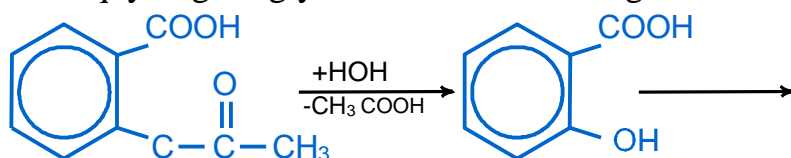


7-D-glyukopiranozid



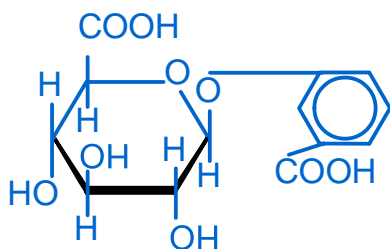
7-D-glyukuron kislota

D-Glyukuron kislota muxim biologik axamiyaga ega, chunki ko'pchilik zaxarli moddalar organizmdan glykuronidlar xolida siydik bilan chiqarib yuboriladi. Masalan, atsetilsalitsil kislota, anikrogi, uning gidrolizlanish maxsuloti - salitsil kislota quyidagi D-glyukuronid shaklida organizmdan chiqariladi:



Atsetil kislota

Salitsil kislota



Salitsil kislota D-glyukuronidi

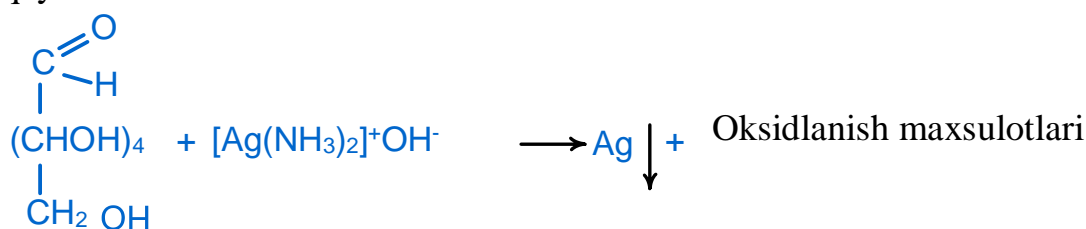
Aldozalarning ishqoriy muxitda oksidlanishi sof aldegidlarning oksidlanishidan bir oz farq qiladi. Ular ishkoriy muxitda oksidlanganda oksidlanish jarayoni bilan bir qatorda uglerod zanjirining o'zishi xam sodir bo'lib, bir qator oksidlanish maxsulotlari xosil bo'ladi. Masalan, glyukoza Tollens reaktivi ta'sir ettirilsa,



oksidlanish-qaytarilish jarayoni sodir bo'lib, metall qolidagi kumush ajralib chiqadi va bir qator oksidlanish maxsulotlari xosil bo'ladi:

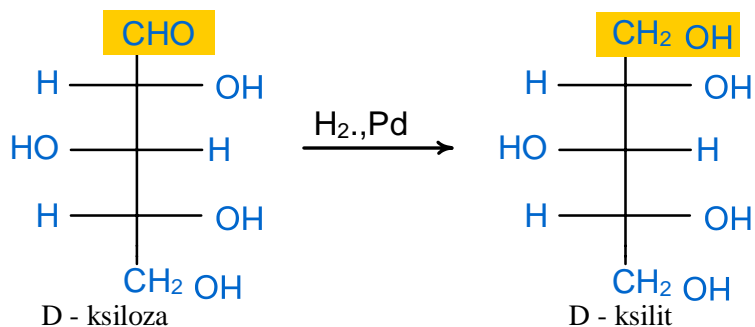
Oksidlanish maxsulotlari

Aldozalar mis (II)-kationi saqllovchi Feling suyuqligi bilan xam oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi. Bunda xam mis (II)-kationi mis (I)-kationigacha qaytariladi va oksidlanish maxsulotlari xosil bo'ladi:



Yuqorida keltirilgan reaksiyalar monosaxaridlarni aniqlash va miqdoriy taxlil qilishda keng qo'llaniladi.

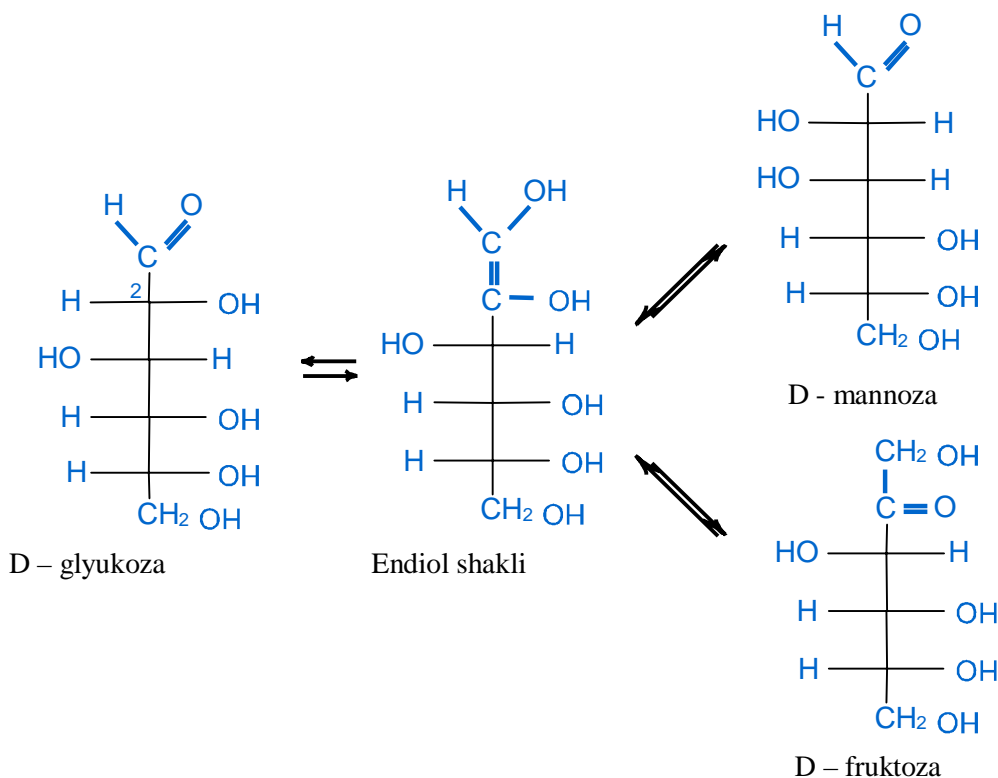
4. Qaytarilish reaksiyalari. Monosaxaridlar metall katalizatorlar (palladiy, nikel) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda ko'p atomli spirlarga aylanadi. Bunda pentozalar - pentitlarni, geksozalar - geksitlarni xosil qiladi. Masalan, D-ksiloza qaytarilganda D-ksilit xosil bo'ladi:



Shunga o'xshash glyukoza qaytarilganda sorbit, mannoza qayta qaytarilganda esa mannit xosil bo'ladi.

Olingan ko'p atomli spirlar - kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mga ega va ko'pincha qandli diabet kasalligida bemorlarga saxaroza urniga tavsiya etiladi (ksilit, sorbit).

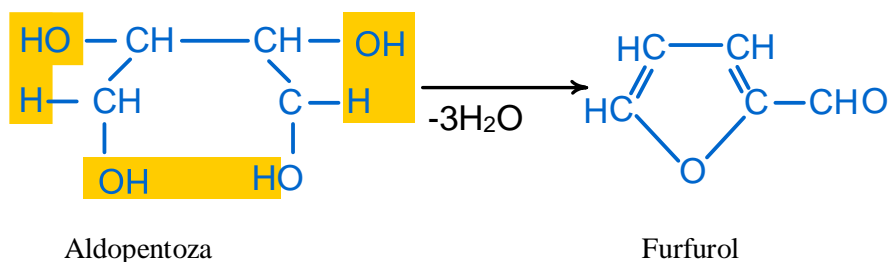
4. Epimerlanish reaksiyasi. Monosaxaridlar ishqorlar ta'sirida o'zgarishga uchraydi. Masalan, suyultirilgan ishqorlar uy xaroratida D-glyukozani qisman D-mannoza va D-fruktozaga aylantiradi. Chunonchi D-glyukozaning suvli eritmasiga oxakli suv qo'shilsa, besh kechayu kundo'zdan keyin bu eritmaning tarkibi quyidagicha bo'lib qoladi: D-glyukoza 63,5%, D-mannoza 2,5% va O-fruktoza 34,0%.

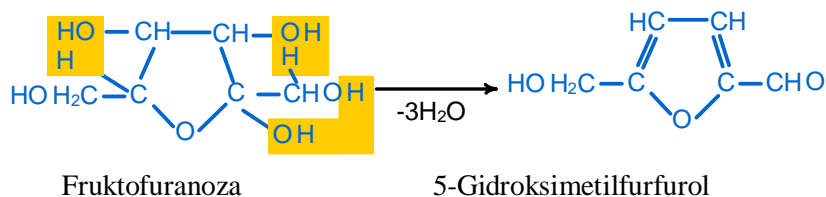


Buni kimyoviy jixatdan quyidagicha tushuntiriladi. S-2 dagi vodorod atomi ikkita elektronoaktseptor guruxlar - aldegid va gidroksillar bilan yaqin joylashganligi xisobiga juda xarakatchan, shuning uchun xam kuchsiz ishqoriy muxitda D-glyukoza keto-enol o'zgarishga uchraydi va ediol shaklga aylanadi. Oraliq maxsulot sifatida xosil bo'lgan endiol yuqorida kursatilganidek uchala monosaxaridning xar biridan xosil bo'lishi va ularning xar biriga osonlik bilan utishi mumkin.

Monosaxaridlarning kuchsiz ishqoriy eritmaları qaynatilganda monosaxarid molekulasi parchalanib turli maxsulotlar, shu jumladan, sut va chumoli kislotalari xosil bo'ladi.

6. Degidratlanish reaksiyasi. Kuchli mineral kislotalar, masalan, vodorod xlorid kislota bilan kizdirilganda monosaxaridlar degidratlanadi. Bunda aldopentozalar furfurol xosil qilsa, ketogeksozalar-5-gidroksimetilfurfurol xosil qiladi:





Furfurol va 5-gidroksimetilfurfurol fenollar va aromatik aminlar bilan qondensatlanish reaksiyalariga kirishish xossasiga ega. Bunda buyalgan maxsulotlar xosil bo'radi. Masalan, furfurol anilin bilan qizil rangga bo'yaladi (pentozalarga sifat reaksiya); 5-gidroksimetilfurfurol esa rezortsin bilan qizil rang xosil qiladi (fruktozaga Selivanov reaksiyasi).

16.5. Ayrim vakillari

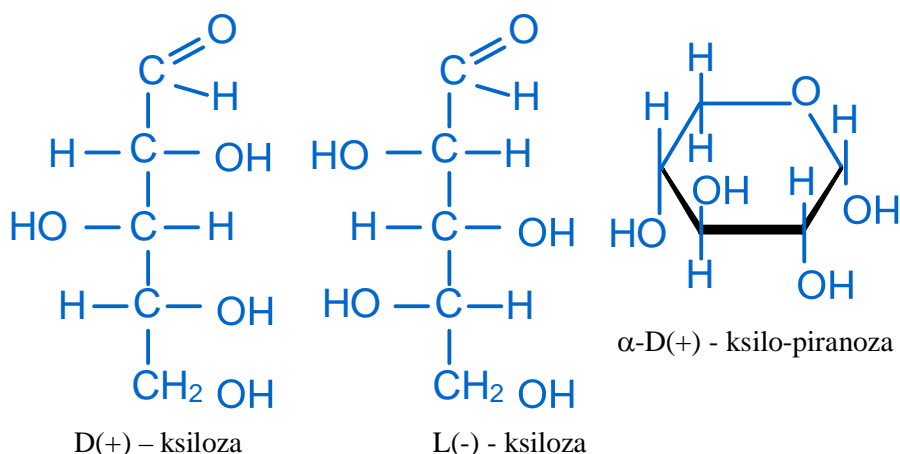
Pentozalar $C_5H_{10}O_5$ tabiatda asosan birikma xolida polisaxarid pentozanlar $(S_5N_8O_4)_n$ xamda o'simlik va yogoch elimi tarkibida bo'ladi. Pentozanlar yogoch, poxol va shu kabilar tarkibida anchagina miqdorda (10-15%) saqlanadi.

Pentozalar asosan pentozanlarni suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidroliz qilib olinadi:



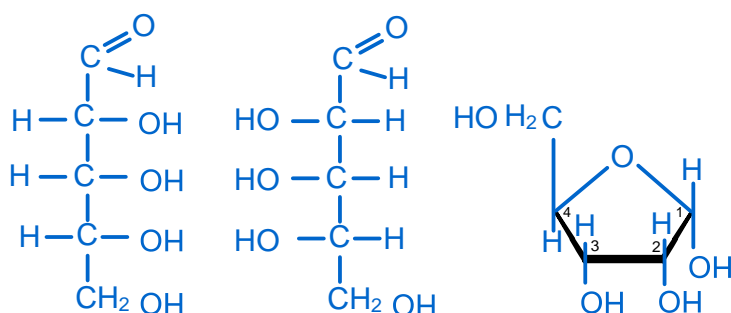
Pentozalar monosaxaridlar uchun xos bo'lgan yuqorida ko'rib utilgan barcha reaksiyalarga kirishadi. D-Ksiloza va D-riboza pentozalarning eng muxim namoyandalari xisoblanadi.

D-Ksiloza (yogoch shakari) yogoch, poxol, bugdoy somoni yoki kungaboqar sheluxasi tarkibidagi ksilanlarning $(C_5H_8O_4)_n$ gidrolizlanishi natijasida xosil bo'ladi:



Tabiiy D(+)-ksiloza kristall modda bo'lib, $143^{\circ}S$ da suyuqlanadi.

D-Riboza qoldiqlari goyat katta biologik rol uynovchi oksil yadrosi - nukleoproteidlar, nuklein kislotalar va boshqa ba'zi bir moddalar tarkibiga kiradi:



D - riboza

L - riboza

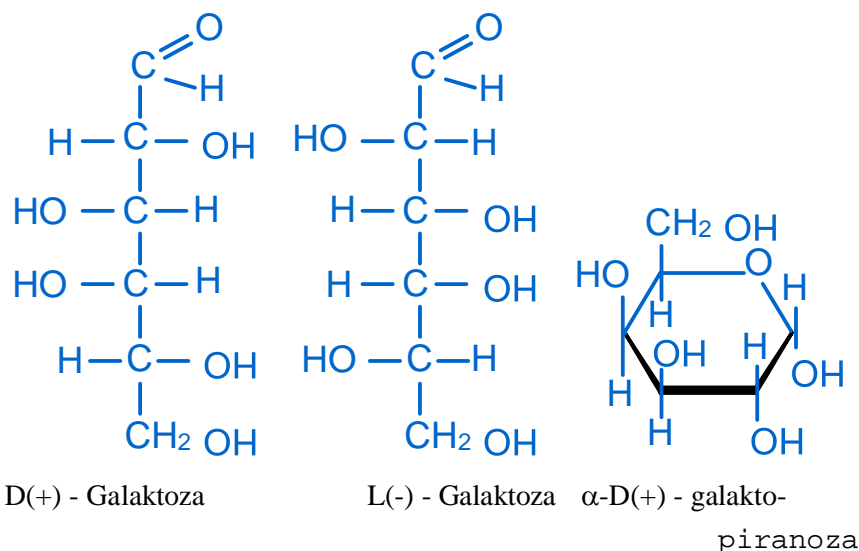
 α -D(+)- ribofuranoza

Geksozalarning eng muximlari - D-glyukoza, D-galaktoza, D-mannoza va D-fruktozalardir.

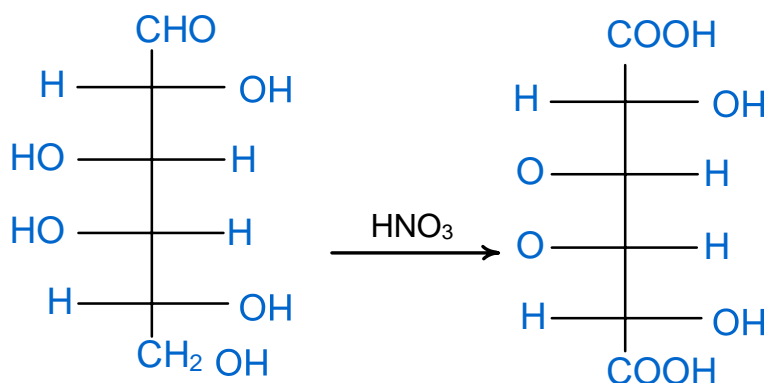
D-Glyukoza (o'zum shakari yoki dekstroza) erkin xolda faqat o'simliklarda emas, balki xayvonlar organizmida xam uchraydi. Shuningdek, glyukoza lavlagi shakari, sut shakari tarkibiga kiradi; kraxmal, glikogen va tsellyuloza kabi yuqori molekulyar polisaxaridlar esa o'zaro xar xil usulda birikkan glyukoza qoldiqlaridan iborat.

Tibbiyotda sof glyukoza eritmalar xolida ba'zi bir kasalliklarda qonga yuborish uchun, shuningdek, tabletkalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

D-Galaktoza glyukozaning tabiatda keng tarqalgan fazoviy izomeridir. U glyukozadan faqat turtinchi ugleroddagi atomlar guruxining joylanishi bilan farqlanadi:



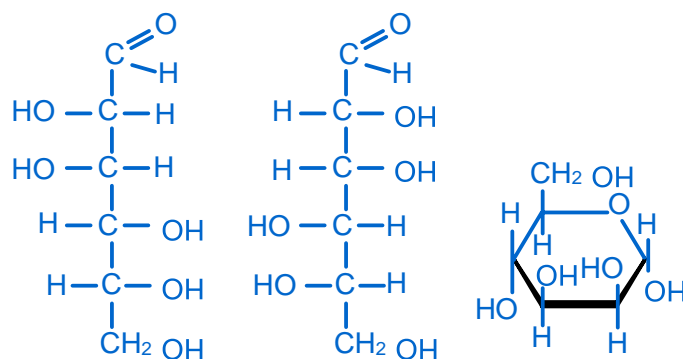
D-Galaktoza sut shakarining gidrolizlanishi natijasida D-glyukoza bilan birga xosil bo'ladi. U yaxshi kristallangani uchun bu aralashmadan oson ajratib olinadi. Suvsiz galaktoza 165,5⁰S da suyuqlanadi. Muvozanatlangan eritmada D-galaktozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = +810$ ga teng. Galaktozaning o'ziga xos reaksiyasi - nitrat kislota bilan oksidlanib suvda yomon eriydigan, optik faol bulmagan ikki asosli shillik, (galaktar) kislotani xosil qilishidir:



D – Galaktoza

Galaktar (shillik) kislota

D-Mannoza - glyukozaning fazoviy izomeri bo'lib, undan faqat ikkinchi ugleroddagi atomlar guruxining joylanishi bilan farqlanadi:



D(+)- Mannoza L(-) – Mannoza α -D(+)- manno-
Piranoza

D-(+)-Mannoza qoldiqlari tosh yongoq polisaxaridlarining tuzilishida ishtirok etadi. D-Mannoza qoldiqlari yana ayrim palmalar mevasi tarkibida bo'ladi. Muvozzantlangan eritmada D-mannozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = +14,250$ ga teng.

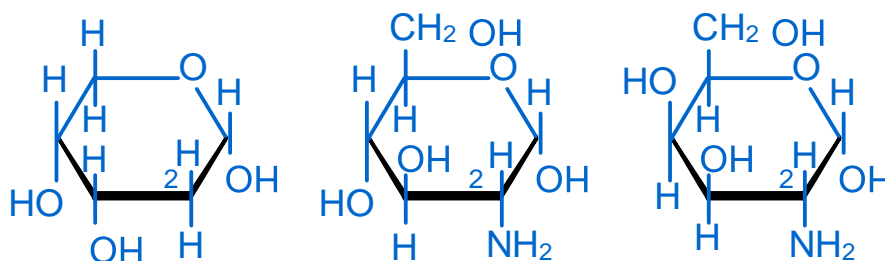
D-Fruktoza (meva shakari, levuloza) shirin mevalar, qamish shakari va asal tarkibida glyukoza bilan birgalikda uchraydi.

Asalda 22 ta uglevodlar borligi aniqlangan, ulardan 12 tasing tuzilishi tasdiqlangan: fruktoza, glyukoza, saxaroza, turanoza, maltoza, izomaltoza, melibioza, gyantibioza, rafinoza, melizitioza, maltotrioza, staxioza va boshqalar. Fruktoza ayrim usimliklarda uchraydigan polisaxarid - inulin tarkibiga xam kiradi va asosan uni gidrolizlab olinadi.

D-Fruktoza odatdagi sharoitda $2S_6N_{12}O_6 \cdot 1/2N_2O$ tarkibli kristall xosil qiladi va $102-104^{\circ}S$ da suyuqlanadi. U shakardan ancha shirin bo'lib, mutarotatsiya xodisasiga uchragach, qutblanish tekisligini chapga buradi. Shy tufayli uni levuloza deb xam ataladi. Muvozzantlangan suvli eritmada D-fruktozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = -920$ ga teng.

Fruktozani boshqa monosaxaridlardan ajratib turadigan o'ziga xos reaksiya - Selivanov reaksiyasidir: fruktoza eritmasini kuchli xlorid kislota va rezortsin ishtirokida qizdirilsa, eritma tezda tuq qizil rangga bo'yaladi.

Dezoksimonosaxaridlarning muxim namoyandalariga 2-dezoksi-O-riboza, 2-dezoksi-2-aminoglyukoza (glyukozamin) va 2-dezoksi-2-aminogalaktoza (galaktozamin) lar kiradi:



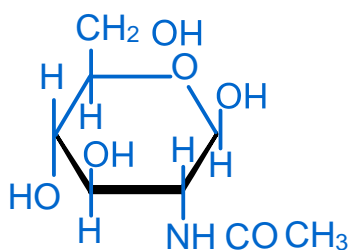
2-dezoksi-D-riboza

glyukozaamin

galaktozaamin

2-Dezoksi-O-riboza qoldiklari goyat katta biologik rol uynovchi nukleoproteidlar, nuklein kislotalar va boshqa ba'zi bir moddalar tarkibiga kiradi.

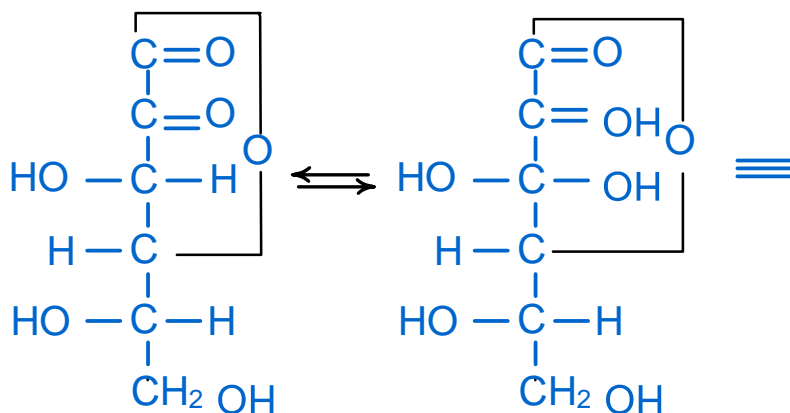
Glyukozaamin va galaktozaaminlar aminoshakarlar turkumiga kiradi. Aminoshakarlar - spirt gidroksili aminoguruxga almashingan monozaalar xosilalaridir. Glyukozaamin qoldigi xitin deb ataluvchi polisaxarid tarkibida, galaktozaamin qoldigi esa togay tarkibiga kiruvchi polisaxaridlar tarkibida uchraydi. Aminoshakarlar kuchli asos xossaga ega, kislotalar bilan yaxshi kristallanadigan to'zlar xosil qiladi. Shuningdek, aminoshakarlarning aminoguruxi sirka kislota, ba'zida esa sulfat kislota bilan atsillangan bo'lishi mumkin.



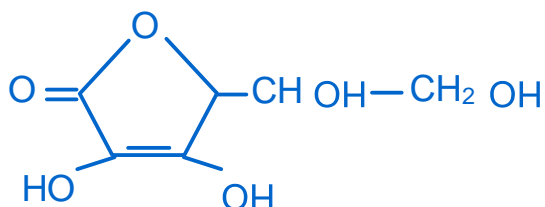
2 - Dezoksi 2 - atsetamido - D – glyukopiranoza

Askorbin kislota yoki S darmondori. Askorbin kislota tabiatda keng tarqalgan bo'lib, inson va xayvonlar organizmi uchun juda zarur moddadir. U barcha mevalarda, sabzavotlarda, limon, apelsin va na'mataklarda bo'ladi. Inson organizmi uchun bir sutkada 50 mg va undan ortiq askorbin kislota kerak. Iste'mol qilinayotgan ovqatda askorbin kislota etishmasa, kishi tsinga kasaligi bilan ogriydi, uning yuqumli kasalliklarga turgunligi kamayadi.

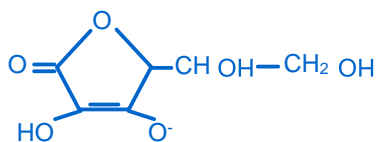
Askorbin kislota kimyoviy ji'atdan 2-keto-L-gulon kislotaning g-laktonidir:



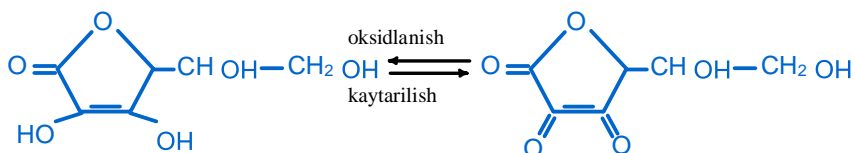
L - Askorbin kislota



Askorbin kislota-190⁰S da suyuqlanadigan kristall modda, u suvda eruvchi darmondorilar turkumiga kiradi, enol gidroksillaridan birining dissotsilanishi xisobiga kislotali xossaga ega (rKa 4,2). To'zlar xosil bo'lishida I-lakton xalqasi ochilmaydi:

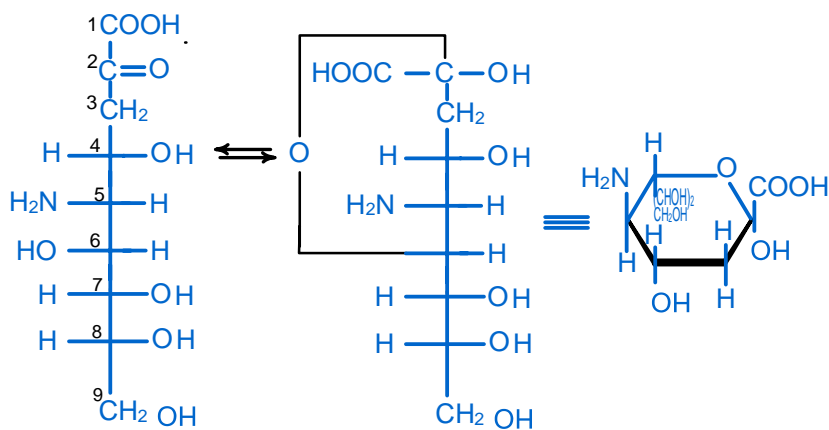


Askorbat ion



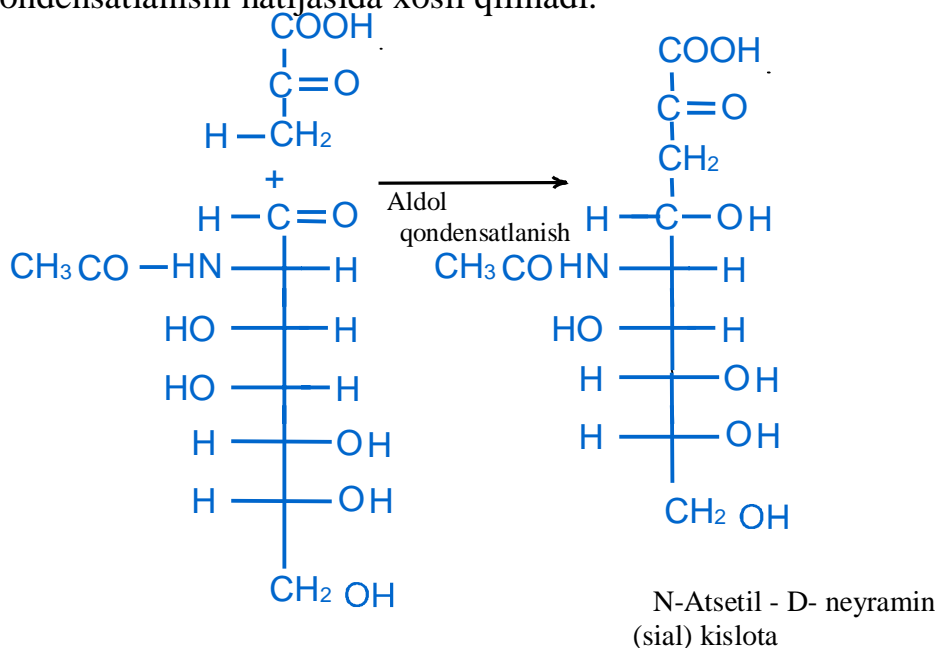
Organizmدا bu jarayon yumshoq, sharoitda amalga oshadi va xujayrada sodir bo'ladigan ba'zi bir oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarning asosida, jumladan, β -aminokislota prolinning oksidlanishi asosida yotadi.

Neyramin kislota. Monosaxaridlar xosilalari ichida neyramin kislota muxim o'rin tutadi. U 1941 yilda miyadan ajratib olingan. Neyramin kislota ko'p funktsional birikma bo'lib, nonulozamin kislotalar turkumiga kiradi. Monosaxaridlarga o'xshash neyramin kislota ochiq zanjirli va xalkali (piranoza) shakllarda mavjud bo'ladi:



3,5 - Didezoksi - 5 – aminononulon
(neyramin) kislota

Tabiatda neyramin kislota, odatda N-va O-atsil xosilalar xolida uchraydi. Atsil, ya'ni kislota qoldigi sifatida sirka va glikol kislotalar qoldiqlari birikkan bo'ladi. Ana shunday atsil neyramin kislotalar umumiy nom bilan sial kislotalar deyiladi. Sial kislotalarga misol qilib N-atsetil-D-neyramin kislota ko'rsatish mumkin. U fermentativ yo'l bilan piroo'zum kislota va N-atsetil-D-mannozaminning aldol qondensatlanishi natijasida xosil qilinadi.



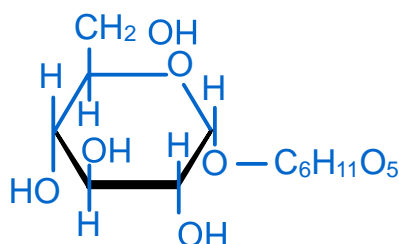
16.6. OLIGOSACHARIDLAR.

Shakarsimon polisaxaridlar jumlasiga molekulasi oltitagacha monosaxarid qoldigidan tashkil topgan uglevodlar kiradi. Shakarsimon polisaxaridlarning ikkinchi nomi-oligosaxaridlar (grekcha oligos - ko'p bulmagan) shundan kelib chiqqan.

Oligosaxaridlar bir qancha xossalarga ko'ra oddiy uglevodlarga ancha yaqin turadi. Masalan, oligosaxaridlar suvda oson erib, chin molekulyar eritmalar xosil qiladi, ko'p xollarda ular shirin ta'mga ega, yaxshi kristallanadi.

Gidrolizlanganda xosil bo'ladigan monosaxaridlar molekulasining soniga qarab oligosaxaridlar disaxaridlarga, trisaxaridlarga, tetrasaxaridlarga, pentasaxaridlarga va geksasaxaridlarga bo'linadi. Bularndan eng axamiyatlisi disaxaridlar yoki biozalaridir.

Gidroliz qilinganda xar bir molekulasi ikki molekula monosaxaridga parchalanadigan oligosaxaridlar disaxaridlar deyiladi. Disaxaridlar $S_{12}H_{22}O_{11}$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Ular glikozidlar tipi bo'yicha to'zilgan bo'lib, undagi agliqon rolini ikkinchi molekula monosaxarid bajaradi:



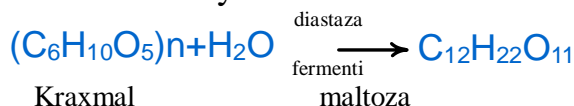
Disaxaridlar glikozidlar tipida to'zilganligi uchun kislotali muxitda oson gidrolizlanadi.

Disaxaridlar xosil bo'lishida bir monosaxarid doimo o'zining glyukozid gidroksili bilan qatnashadi, ikkinchi monosaxarid molekulasida esa yo glyukozid gidroksili bilan yoki boshqa birorta spirt gidroksili bilan qatnashadi. Agar disaxaridlar molekulasida bir monosaxarid molekulasida glyukozid gidroksili, ikkinchi monosaxarid molekulasida esa spirt gidroksili bilan qatnasha, bunday disaxaridlar molekulasida aldegid guruxga oson uta oladigan erkin glikozid gidroksili bo'ladi (xalkali-okso-tautomeriya). Bunday disaxaridlar mutarotatsiya xodisasini beradi, aldegidlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi - oksim xosil qiladi, Feling suyuqligini oson qaytaradi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi. Shuning uchun bunday disaxaridlar qaytaruvchi disaxaridlar deyiladi. Maltoza, laktoza va tsellobioza shu gurux disaxaridlarga kiradi. Ikkala molekula monosaxaridlarning glyukozid gidroksillari o'zaro ta'sirlanishi natijasida xosil bo'lgan disaxaridlarning molekulasida aldegid guruxga oson uta oladigan guruxi yo'q. Bunday disaxaridlar aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi, oksim va gidrazonlar xosil qilmaydi, tsianid kislotani biriktirib olmaydi. Shuning uchun xam bunday disaxaridlar qaytarmaydigan disaxaridlar deb ataladi. Bu disaxaridlarga saxaroza misol bo'ladi.

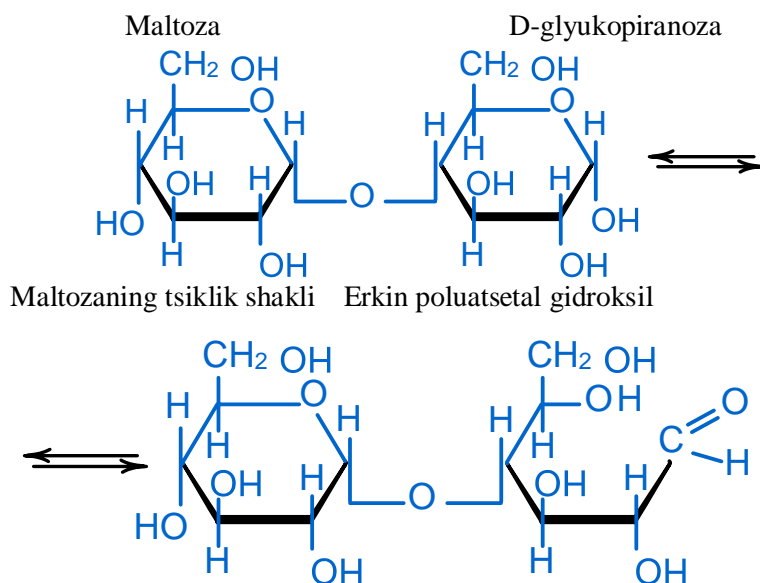
Disaxaridlar molekulasida bir nechta ozod spirt gidroksillari mavjud bo'lgani uchun ular ko'p atomli spirtlarning xossalarini qaytaradi: mis (II) - gidroksidni eritib kuk rangli eritma xosil qiladi, oson metillanadi va atsetillanadi.

Quyida biz disaxaridlarning ayrim namoyandalari bilan tanishib chiqamiz.

Maltoza yoki solod shakari. Maltoza kraxmalga solod (undirilgan bo'gdoy maysasi) tarkibidagi diastaza fermenti ta'sir ettirilganda xosil bo'ladi, shuning uchun u yana solod shakari deb xam yuritiladi:



Maltoza gidrolizlanganda ikki molekula D-glyukopiranozaga parchalanadi:



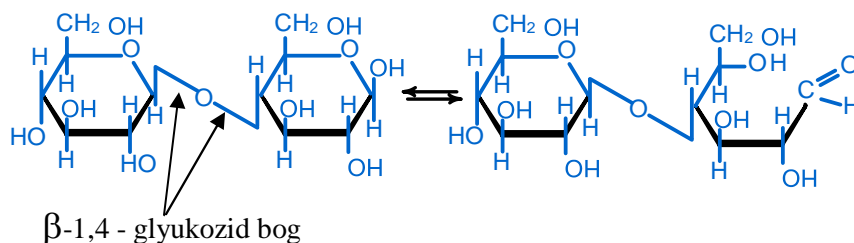
Maltozaning aldegid shakli

Maltoza molekulasida ikki molekula D-glyukopiranozaning qoldiqlari α -1,4-glikozid bog bilan birikkan. Glikozid bog xosil qilishda ishtirok etgan anomer uglerod atomi α -qonfiguratsiyaga ega, erkin glyukozid gidroksil tutgan anomer uglerod atomi esa yoki α -(α -maltoza), yo-ud β -(β -maltoza) qonfiguratsiyaga ega bo'lishi mumkin.

Maltoza Feling suyuqligini qaytaradi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi, fenilgidrazin bilan fenilgidrazon xosil qiladi. Bu Maltozaning xalqa-okso-tauomeriyaga uchrashi bilan tushuntiriladi. Shuningdek, maltoza monosaxaridlarga o'xshash oddiy va murakkab efirlar xosil qiladi.

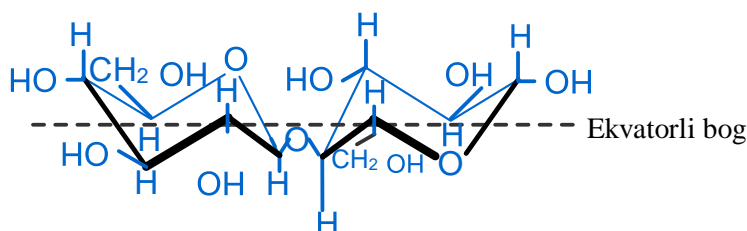
Maltozani kimyoviy nom bilan atashda glyukozid bog xosil qilishda glyukozid gidroksili bilan ishtirok etgan birinchi glyukoza molekulasi ikkinchi glyukoza molekulasining S-4 dagi urinbosari deb qaraladi xamda uning nomi oxiridagi "oza" qo'shimchasi "ozil" qo'shimchaga almashtiriladi. Ikkinchi glyukoza molekulasi nomidagi "oza" qo'shimchasi esa saqlanib qoladi. Nixoyat shuni xam eslatib utamizki, disaxaridning to'liq nomida xar ikkala anomer uglerod atomining qonfiguratsiyasi ko'rsatilishi kerak.

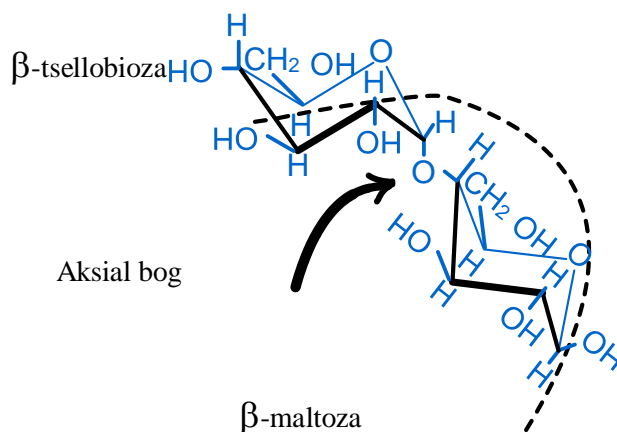
Tsellobioza o'zaro β -1,4-glikozid bogi orqali birikkan ikki molekula D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Maltozadan farqli ravishda glikozid bogi xosil bo'lishida ishtirok etgan anomer uglerod atomi β -qonfiguratsiyaga ega:



Tsellobioza tsellyulozaning gidrolizlanishidan xosil bo'ladi. U maltoza kabi qaytaruvchi disaxaridlar, maltoza kirishgan kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

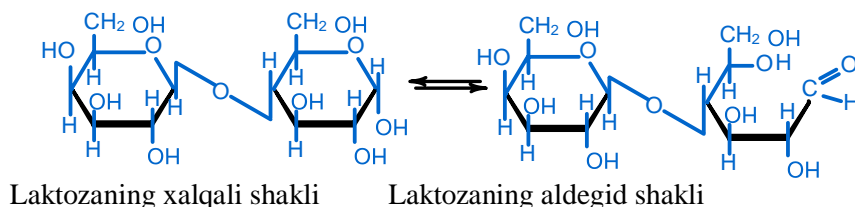
Maltoza va tsellobioza orasidagi qonfiguratsion farq ular orasidagi qonformatsion farqqa xam sababchi bo'ladi: maltozadagi α -glikozid bogi aksial joylashgan xolda, tsellobiozadagi β -glikozid bogi - ekvatorial joylashgan. Bu disaxaridlarning qonformatsion tuzilishi tsellobioza molekulalaridan tashkil topgan tsellyulozaning chiziqsimon tuzilishiga va maltoza qoldiqlaridan tashkil topgan amiloza (kraxmal)ning tugunsimon (uramsimon) tuzilishiga sababchi bo'ladi.





Inson organizmida maltoza α -glyukozidaza (maltaza) fermenti bilan parchalanadi. α -Glyukozidaza fermenti tsellobiozani parchalamaydi, tsellobioza β -glyukozidaza fermenti bilan parchalanadi. β -Glyukozidaza fermenti inson organizmida yo'q. Shuning uchun xam, tsellobioza va undan tashkil topgan polisaxarid tsellyuloza inson tomonidan xazm qilinmaydi, vaxolanki, qavsh qaytaruvchi xayvonlar tsellyuloza bilan ovqatlanishi mumkin, chunki xayvonlarning ovqat xazm qilish yo'llaridagi bakteriyalarda β -glyukozidaza bo'ladi.

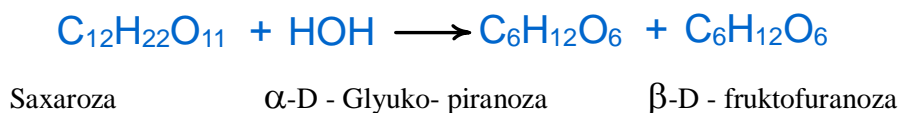
Laktoza yoki sut shakari. Bu disaxaridning nomi uni sutdan olinishi tufayli kelib chiqqan (latinchalar lactum - sut). U sigir suti tarkibida 4-5,5 %, ayollar sutida 5,5-8,4% bo'ladi. Laktoza β -1,4-glyukozid bogi bilan birikkan D-galaktopiranoza va D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Glikozid bogning xosil bo'lishida ishtirok etgan D-galaktopiranozaning anomer uglerod atomi β -qonfiguratsiyaga ega. D-Glyukopiranozaning anomer uglerod atomi esa yoki α (α -laktoza), yoxud β -qonfiguratsiyaga (β -qonfiguratsiyaga (β -laktoza)ga bo'lishi mumkin:



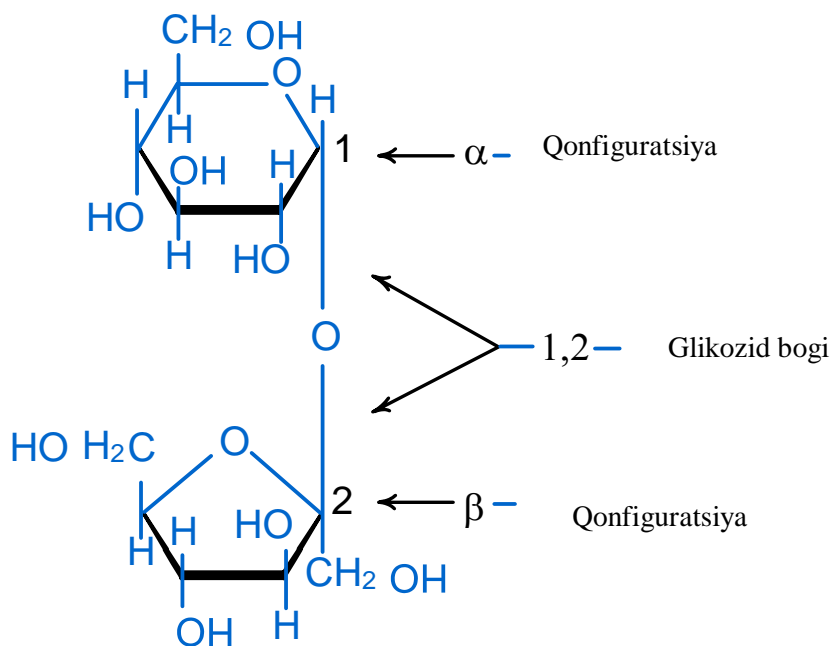
Yuqorida ko'rsatilganidek, laktozaning tautomer shakllari o'zaro muvozanatda bo'ladi, shuning uchun xam, u aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Laktoza boshqa shakarlardan gigroskopik emasligi bilan farqlanadi, shuningdek farmatsiyada oson gidrolizlanuvchi dori saqlovchi poroshoklar tayyorlashda ishlatiladi. Laktozaning axamiyati goyat katta, chunki u muxim ozuqa modda bo'lib, odam va sut emizuvchi qayvonlarning usayotgan organizmi uchun ayniqsa zarur.

Saxaroza (qamish shakari yoki lavlagi shakari) shakar qamishda va qand lavlagida juda keng tarqalgan (quruq massaga nisbatan 28% gacha saqlanadi). Bundan tashqari u palma mevasida, juxorida xam ko'p miqdorda saqlanadi.

Saxaroza gidrolizlanganda α -D-glyukopiranoza va β -D-fruktofuranoza xosil bo'ladi:



α -D-Glyukopiranoza bilan β -D-fruktofuranaza qoldiqlarini boglab turuvchi glikozid bog xar ikkala monosaxarid anomer uglerod atomidagi gidroksillarning o'zaro ta'sirlashuvidan xosil bo'lgan, shuning uchun saxaroza molekulasida erkin yarimatsetal gidroksil bo'lmaydi. Shu sababli saxaroza xalka-okso-tautomeriyaga uchramaydi, uning eritmasi mutarotatsiya xodisasini bermaydi, saxaroza qaytaruvchanlik xossasini namoyon qilmaydi - Tollens xamda Feling reaktivlari bilan reaksiyaga kirishmaydi:



Saxaroza kabi qaytarmaydigan disaxaridlarni nomlashda ikkinchi molekula monosaxaridning nomi glyukozidlar uchun xos bo'lgan "ozid" qo'shimchasi bilan tugatiladi. Bu glyukozid bogi xosil bo'lishida xar ikkala monosaxaridning glyukozid gidroksillari o'zaro ta'sirlashganini ko'rsatadi.

Tibbiyotda saxaroza Saccharumalbum nomi bilan poroshoklar, sharbatlar, bolalar uchun suyuq dorilar tayyorlashda ishlatiladi.

16.7. POLISACHARIDLAR

Shakarga o'xshamagan murakkab uglevodlar yoki yuqori polisaxaridlar kimyoviy tuzilishi jixatidan poliglikozidlar deb qaraladi. Yuqori polisaxarid tarkibidagi xar bir monosaxarid qoldigi o'zidan oldingi monosaxarid bilan birorta spirt gidroksil guruxi (ko'pincha S-3, S-4, S-6 dagisi) bilan birikkan bo'lsa, o'zidan keyingi monosaxarid qoldigi bilan bog xosil qilish uchun albatta yarim atsetal gidroksil bilan ishtirok etadi. Yuqori polisaxarid zanjiri oxirida qaytaruvchi monosaxarid qoldigi bo'ladi. Oxirgi monosaxaridning xissasi butun makromolekuladagi monosaxarid qoldiqlari soniga nisbatan juda kichik bo'lgani uchun yuqori polisaxaridlar juda kuchsiz qaytaruvchanlik xossani namoyon qiladi. Yuqori polisaxaridlarning glyukozid tipida to'zilganligi ularning kislotali muxitda oson gidrolizlanishida namoyon bo'ladi. Yuqori polisaxaridlar to'liq gidrolizlanganda

monosaxaridlar, to'liqmas gidrolizlanganda esa oligosaxaridlar, jumladan, disaxaridlar xosil bo'ladi.

Yuqori polisaxaridlar juda katta molekulyar massaga ega. Ular yuqori molekulyar moddalar uchun xos bo'lgan birlamchi va ikkilamchi to'zilishga ega. Agar yuqori polisaxaridlarning birlamchi tuzilishi monosaxarid qoldiqlarining ma'lum ketma-ketlikda joylashganligini ko'rsatsa, ikkilamchi tuzilishi makromolekula zanjirining fazoviy joylashishini ko'rsatadi.

Yuqori polisaxaridlar zanjiri shoxlangan yoki shoxlanmagan (chiziksimon) bo'lishi mumkin.

Yuqori polisaxaridlar ikkita katta guruxga bo'linadi: gomopolisaxaridlar va geteropolisaxaridlar. Gomopolisaxaridlar bir xil monosaxaridlar qoldiqlaridan tashkil toptan. Ularga kraxmal, glikogen, tsellyuloza va dekstranlar kiradi.

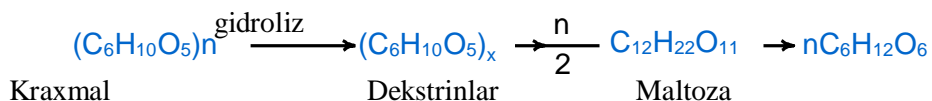
Geteropolisaxaridlar xar xil monosaxaridlar yoki ularning xosilalaridan tashkil toptan. Geteropolisaxaridlarga ko'pchilik xayvonlar va bakteriyalardan olinadigan polisaxaridlarkiradi, ular nisbatan kam urganilgan, biroq ular organizmda muxim biologik rol uynaydi. Geteropolisaxaridlar organizmda oqsillar bilan boglanib, murakkab komplekslar xosil qiladi. Geteropolisaxaridlarga gialuron kislota, xondroitinsulfatlar va geparin kiradi.

16.7.1. GOMOPOLISACHARIDLAR

Kraxmal $(C_6H_{10}O_5)_n$ - fotosintez maxsuloti bo'lib, yashil barglarda donachalar ko'rinishida bo'ladi. O'simlikdan ajratib olingan kraxmal amorf ko'rinishdagi oq poroshok modda. Uni suvga solib ivitilsa, kolloid eritma - kleyster xosil bo'ladi. Kraxmal kleysteri tayyorlash uchun kraxmal oz miqdordagi suv bilan aralashtirilib, qaynab turgan suvga yaxshilab aralashtirilgan xolda asta-sekin quyiladi. Bunda kraxmal kleysteri xosil bo'ladi. Kraxmal eritmasi qutblangan nur satxini ungga buradi, uning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = + 195^0$ ga teng. Kraxmalni tez qizdirilsa, undagi gigroskopik nam (10-12%) xisobiga makromolekula zanjirining kichikroq qoldiqlarga gidrolitik parchalanishi sodir bo'ladi va dekstrinlar deb ataladigan polisaxaridlar aralashmasi xosil bo'ladi. Dektrinlar suvda kraxmalga nisbatan yaxshi eriydi.

Kraxmal undirilgan bugdoy tarkibidagi diastaza va so'lakdagi ptialin fermentlari ta'sirida parchalanganda xam dastlab dekstrinlar xosil bo'ladi. Ammo shu bilan kraxmalning gidrolizi tamom bo'lmaydi. Dekstrinlar o'z navbatida gidrolizlanib maltozaga, maltoza molekulasini esa ikki molekula α -D-glyukopiranozaga parchalanadi.

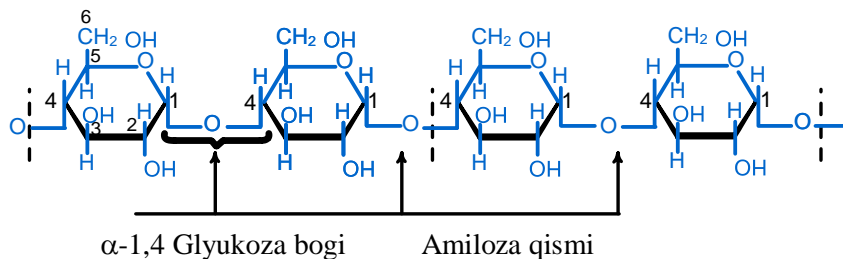
Fermentlar yoki kislotalar ta'sirida kraxmalning asta gidrolizlanib glyukoza xosil bo'lish jarayonini quyidagi ko'rinish bilan ifodalash mumkin:



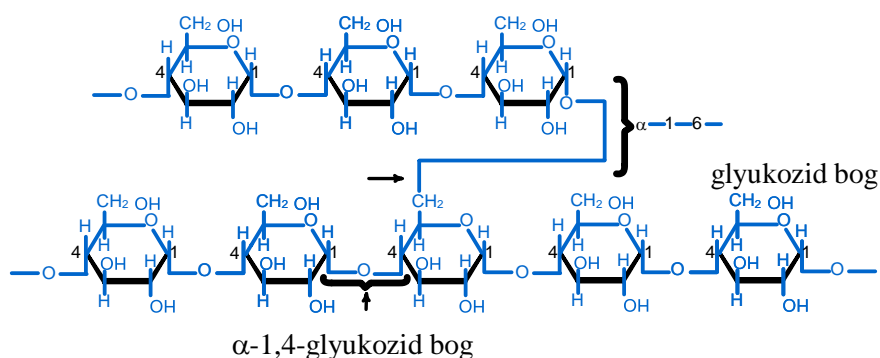
bu erda $x > n$.

Kraxmal murakkab to'zilishga ega, u D-glyukopiranoza qoldiqlarida tashkil topgan ikkita gomopolisaxarid - amiloza (20-30 %) va amilopektin (70-80%) dan tashkil topgan.

Amiloza molekulasida 1000-6000 α -D-glyukopiranoza qoldiqlari α -1,4-glyukozid bog'lari orqali boglangan, uning molekulyar ogirliqi 160000 - 1000000 oraligida bo'ladi. Amiloza zanjiri shoxlanmagan. Quyida amiloza molekulasining faqat to'rtta D-glyukopiranoza qoldigidan tashkil topgan qismi keltirilgan:



Amilopektin amilozadan farqli ravishda shoxlangan to'zilishga ega. Asosiy zanjirda D-glyukopiranoza qoldiqlari α -1,4-glyukozid bog'lar orqali birikkan. Biroq tarmoqlanish nuqtalarida α -1,6- glykozid bog xam mavjud bo'lib, bunda bir α -D-glyukopiranoza qoldigining birinchi uglerod atomi boshqa α -D-glyukopiranoza qoldigining oltinchi uglerod atomi bilan boglangan bo'ladi. Quyida Cheuors formulasi yordamida amilopektin molekulasining kichik bir qismi zanjirning tarmoqlanish nuqtasi bilan birga tasvirlangan:



Amilopektin molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida taxminan 20-25ta D-glyukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Amilopektinning molekulyar massasi 1 mln dan 6 mln gacha bo'ladi.

Amilopektin yod bilan qizgish binafsha rang beradi.

Kraxmal turli-tuman maqsadlarda ishlatiladi. U oziq-ovqat maxsuloti sifatida, to'qimachilik va boshqa sanoatlar uchun zarur bo'lgan arzon elim tayyorlashda, glyukoza olishda ishlatiladi. Kraxmal dorishunoslikda sepma dori, pasta, shuningdek tabletka va boshqa dorilar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Glikogen yoki xayvon kraxmali $(S_6N_{10}O_5)_n$ zapas oziq modda sifatida xayvon organizmida sintezlanadi va u muxim rol o'ynaydi. Glikogen inson va xayvonlarning barcha to'qimalarida bo'ladi. U jigarda 20% gacha, muskullarda 4 % gacha uchraydi. Muskul xarakati paytida glikogen sut kislotaga parchalanadi va uning miqdori kamayadi. Organizm to'qimalarida glikogendan bir qator murakkab o'zgarishlar natijasida sut kislotaga xosil bo'lish jarayoni glikogenoliz deb ataladi.

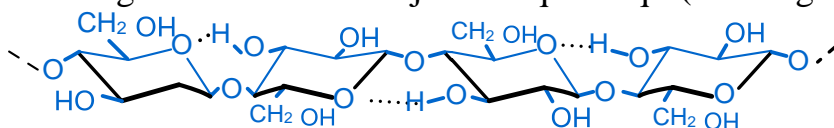
Glikogen oq amorf modda bo'lib, issiq suvda yaxshi eriydi. Glikogen eritmasining solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D^{20} = +196^0$ ga teng. Glikogen ba'zi fermentlar va kislotalar ta'sirida gidrolizga uchrab maltoza, sungra esa glyukoza xosil qiladi.

Glikogen tuzilishi jixatdan amilopektinga o'xshash. Uning molekulasida xam α -1,4 va α -1,6- glkjozid bog'lari mavjud, oamilopektindan ko'p tarmoqlanganligi bilan farq qiladi. Odatda, glikogen molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida 10-12 ta, ba'zida esa 6 ta D-glyukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Molekulaning bunday kuchli tarmoqlanganligi glikogenning energetik vazifasini bajarishida ko'p keladi, chunki faqat o'up sonli oxirgi qoldiqlar bo'lgandagina kerakli miqdordagi glyukoza molekulalari tezlikda ajralib chiqishi mumkin. Glikogenning molekulyar massasi millionlar xisobidan ulchanadi. Makromolekulaning parchalanib ketmasligini xisobga olib, glikogenning molekulyar massasi ulchanganda uning 100 mln ga tengligi aniqlandi. Glikogen eritmaları yod bilan qizil rangdan qizil-qo'ngir rangacha bo'yaladi.

Tsellyuloza yoki kletchatka $(S_6N_{10}O_5)_n$ xam tabiiy yuqori polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularda xujayra qobiglarini xosil qiladi. yogoch o'z tarkibida 50-70 % tsellyuloza saqlaydi. Zigir va kanop tolasi xam asosan tsellyulozadan tashkil toptan. Paxta tolasining 92-96% li tsellyulozadan iborat.

Tsellyuloza tuliq gidrolizlanganda D- glyukopiranoza xosil bo'ladi. Makromolekulada D-glyukopiranoza qoldiqlari o'zaro β -1,4-glikozid bog'lari orqali boglangan. Tsellyulozaning makromolekulasi shoxlangan emas, unda 2500 dan 12000 tagacha β -D-glyukopiranoza qoldiqlari bo'lib, molekulyar massasi 400 000 dan 1-2 mln gacha boradi.

Anomer uglerod atomning b-qonfiguratsiyaga ega ekanligi tufayli tsellyulozaning makromolekulasi juda aniq chiziqli (cho'zilgan) to'zilishga ega.



Tsellyuloza molekulasining bir qismi va undagi vodorod boglanishlar

Bunday to'zilish makromolekula zanjiri ichida xamda qo'shni zanjirlar orasida vodorod bog'larning xosil bo'lishiga imqoniyat yaratadi. Polimer zanjirlarning bunday boglanishi yuqori mexanikaviy mustaxkamlikni, tolalikni va kimyoviy inertlikni ta'minlaydi. Tsellyulozadagi xar bir β -D-glyukopiranoza qoldigida uchtadan erkin gidroksil gurux bo'ladi, shuning uchun uning formulasini quyidagicha yoyib yozish mumkin:

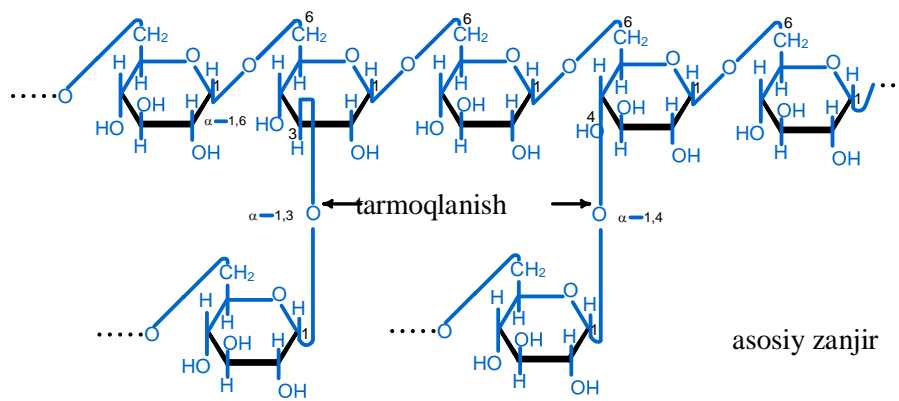


Ana shu gidroksil guruxlar xisobiga tsellyuloza bir qator oddiy va murakkab efirlar xosil qiladi. Ulardan tsellyulozaning nitrat (portlovchi moddalar, kolloksilin), sirka kislota (sun'iy ipak)lar bilan xosil qilgan murakkab efirlari xamda ksantogenati (viskoza ipagi va tsellofan ishlab chikarish) katta amaliy ahamiyatga ega.

Dekstranlar - bakteriyalar ishtirokida xosil bo'ladigan polisaxaridlar bo'lib, ularning umumiy formulasi xam $(S_6N_{10}O_5)_n$ dir. Sanoatda ularning mikrobiologik usul bilan Jeucanostos mesenteroxdes mikroorganizmini saxaroza eritmasiga ta'sir

ettirib olinadi.

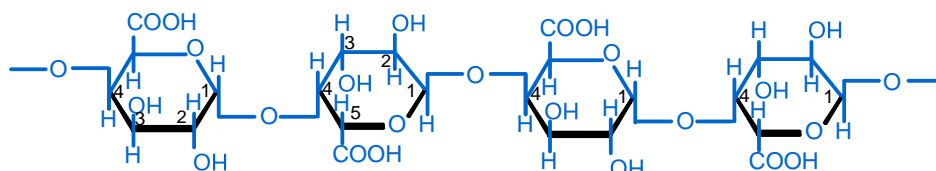
Dekstranlar α -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil toptan. Dekstranlar makromolekulalari kuchli shoxlangandir. Ularda asosiy glikozid bog - bu α -1,6-glyukozid bogdir, tarmoqlanish nuqtalarida esa α -1,4-; α -1,3; go'o-go'a esa α -1,2-glyukozid bog'lari xam uchraydi. Quyida dekstran makromolekulasining ma'lum bir qismi tarmoqlanish nuqtalari bilan birga keltirilgan:



Dekstran

Tabiiy dekstranlarning molekulyar massasi juda katta. Uning qiymati un millionlar bilan xisoblanib, chamasi $0,5-10^9$ ga etadi. Shu tufayli tabiiy dekstranlar yomon eriydi, binobarin, ulardan in'eksion eritmalar tayyorlab bo'lmaydi. Kislotali gidrolizga qisman uchratilib yoki ultratovush ta'sir ettirib tabiiy dekstranlarning molekulyar massasi 50-100 minggacha tushiriladi va shu xolda qonning urini bosuvchi suyuqlik tarzida qo'llaniladi. Bunday dekstranlar "klinik dekstranlar" deyiladi. Sanoatda ishlab chiqiladigan klinik dekstran poliglyukin deb ataladi. Molekulasining kuchli shoxlangan tuzilishi tufayli dekstranlar molekulyar galvirlar - sefadekslar tayyorlashda qo'llanadi.

Pektin moddalar. Pektin moddalar meva va sabzavotlarda saqlanadi. Pektin moddalar molekulasida poligalakturon yoki pekt kislota yotadi. Poligalakturon kislota D-galakturon kislota qoldiqlaridan tashkil topgan zanjir bo'lib, unda bir molekulaning birinchi uglerod atomi ikkinchi molekulaning turtinchi uglerod atomi bilan α -1,4- glyukozid bog'lari orqali birikkan:



Poligalakturon kislotaldagi karboksil guruxning vodorod atomlari xar xil pektin moddalarda u yoki bu darajada metil guruxlarga yoki metall ionlariga almashingan. xar xil pektin moddalarning molekulyar massasi 20000-200000 dalton atrofida bo'ladi.

Pektin moddalar - amorf poroshoklardir, ular organik kislotalar ishtirokida saxaroza bilan ilvira xosil qiladi. Bu ilvira oziq-ovqat sanoatida shirin dirildok

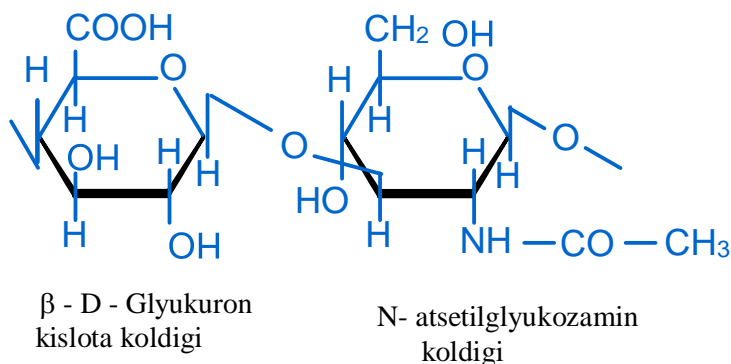
taomlar, marmelad va boshqalar tayyorlashda ishlatiladi.

Ba'zi bir pektin moddalar turli jaroxatlarni davolash ta'siriga ega bo'lib, qator tibbiy moddalar asosida yotadi (masalan, bargizub usimligidan olinadigan "plantaglyutsid" moddasi).

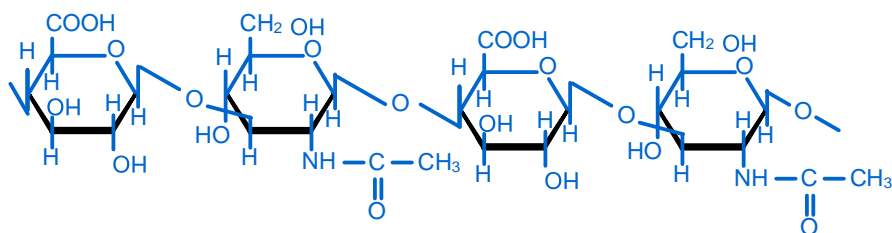
16.7.2. GETEROPOLISACHARIDLAR

Gialuron kislota. Bu kislota birinchi marta ko'zning shishasimon moddasi (hialoiud) dan ajratib olingani va o'z molekulasida uron kislota saqlaganligi tufayli gialuron kislota deb atalgan. Gialuron kislota biriktiruvchi tukimalarning barcha turlarida, shuningdek ba'zi bir mikroorganizmlarning qobiqlarida saqlanadi.

Gialuron kislota molekulasi shoxlanmagan zanjir bo'lib, uning asosida navbatlashib keladigan va β -1,3-glyukuronozid bog bilan boglangan glyukuron kislota va N-atsetilglyukozamin qoldiqlaridan tashkil topgan disaxarid qismi yotadi:



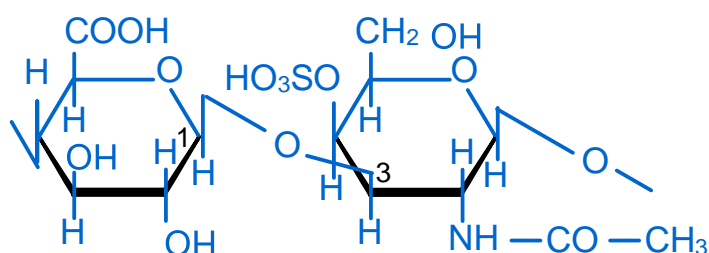
Gialuron kislota molekulasida bunday disaxarid qismlari o'z navbatida α -1,4-glyukoqid bog'lari orqali birikkan:



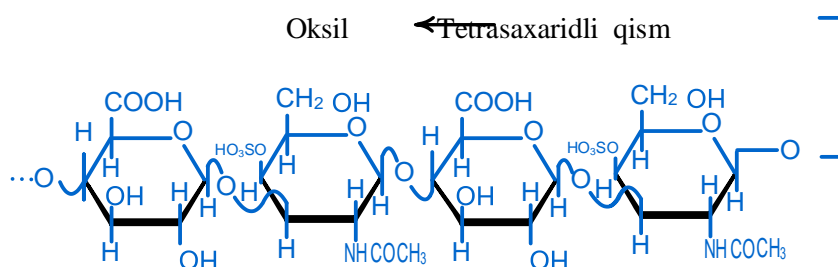
Char xil manbalardan olingan gialuron kislotalarning molekulyar massasi 1600 dan 6400 gacha o'zgarib turadi. Gialuron kislota juda katta yopishkoklikka ega. To'qimalarning infektsiya kirishiga turgunligi gialuron kislota juda katta yopishqoqligi bilan belgilanadi. Gialuron kislota, shuningdek, bo'gimlar uchun moy sifatida xizmat qiladi. Gialuron kislota tuxum xujayraning qobigida saqlanadi. Spermatozoiddan ajralib chiqadigan gialuronidaza fermenti gialuron kislota parchalagandan keyingina uruglanish sodir bo'ladi. Gialuron kislota to'qimalarda oqsil va kovalent bog'lar bilan boglangan bo'ladi.

Chondroitinsulfatlar. Chondroitinsulfatlar - polisaxaridalar bo'lib, o'z molekulasida navbatlashib keladigan sulfatlangan N-atsetilgalaktozamin va D-glyukuron kislota qoldiqlarini saqlaydi. Chozirgi vaqtda xondroitin - 4 -sulfat va xondroitin-6- sulfat bilan tanishamiz.

Chondroitin-4-sulfat togayning asosiy tarkibiy qismlaridan biri bo'lib, quritilgan togay ogirligining 40 foizini tashkil etadi. Bundan tashqari, xondroitin-4-sulfat yana terida, ko'zning mugo'z pardasida, ko'zning oq pardasida va suyaklarda saqlanadi. Chondroitin-4-sulfat asosida navbatlashib keladigan va β -1,3- glikozid bog bilan boglangan glyukuron kislota va 4-xolatda sulfatlangan N-atsetilgalaktozamin qoldiqlaridan to'zilgan disaxarid qismi yotadi:



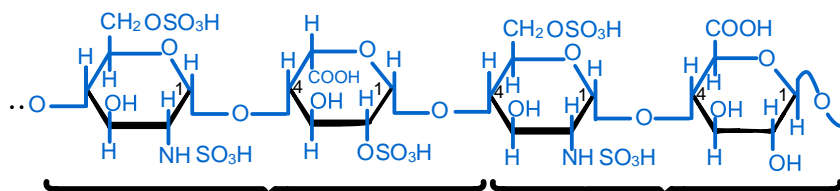
Chondroitin-4-sulfat molekulasida yuqorida ifodalangan disaxarid qismlari β -1,4-glikozid bog'lari orqali boglangan. Chondroitin-4-sulfatning molekulyar massasi 40000-50000 atrofida. U organizmda suv va Ca^{+2} ionlarini boglaydi. Chondroitin-4-sulfat erkin xolda uchramaydi. U to'kimalarda tetrasaxaridli qism yordamida oqsil bilan boglangan bo'ladi. Tetrasaxaridli qism ketma-ket birikkan bitta D-glyukuron, ikkita D-galaktoza va bitta D-ksiloza qoldigidan tashkil toptan. Tetrasaxaridli qism oxiridagi D-ksilozaning yarimatsetal gidroksili oksilning polipeptid zanjiridagi α -aminokislota - serinning gidroksil guruxi bilan boglangan bo'ladi:



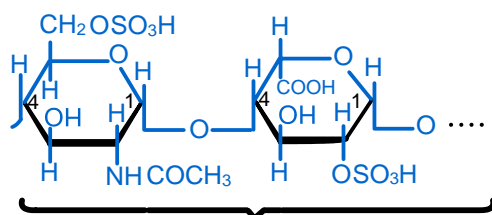
Oqsilning polipeptid zanjiriga yigirmatacha xondroitin-4-sulfat molekulasi birikishi natijasida aralashgan biopolimer xondroitinsulfatprotein (proteoglikan) xosil bo'ladi.

Geparin. Geparin birinchi marta jigar (hepar) dan ajratib olingan. Keyinchalik geparin ko'pchilik to'qima va organ (muskul, upka va boshqa) larda topildi. Geparin molekulasi asosida α -1,4-glikozid bog bilan boglangan D-glyukozamin va uron kislotalardan tashkil toptan disaxarid yotadi. Geparinning tuzilishida uron kislotalardan D-glyukuron va a-iduron kislotalar ishtirok etadi.

Disaxarid fragmentlari o'zaro α -1,4- va β -1,4-glikozid bog'lari bilan birikkan. Geparinning makromolekulasida L-iduron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin α -1,4- glikozid bog, D-glyukuron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin esa β -1,4-glikozid bog bo'ladi.



Geparin zanjirining qismi



Glyukozamin qoldiqlarining ko'pchiligida aminogurux sulfatlangan, ma'lum qismida esa atsetillagan. Bundan tashqari, sulfogurux ba'zi bir L-iduron kislota qoldiqlarining S-2 xolatida, glyukozamin qoldiqlarining S-6 xolatida bo'ladi. D-Glyukuron kislota koldiklari sulfatlanmagan. iisoblashlarga ko'ra, har bir disaxarid qismiga taxminan 2,5-3 sulfat kislota koldigi to'g'ri keladi. Geparinning molekulyar massasi 15000-20000 atrofida.

Geparin xondroitinsulfat kabi oksil bilan (3-D- ksiloza bilan tugaydigan tetrasaxaridli qism bilan boglangan bo'ladi (proteoglikan). Geparinning a-amiyati goyat katta, u qon tomirlarda qonning kuyulib kolishiga tuskinlik qiladi. Shuning uchun agar insonda qonning kuyilishi ohsa va tomirlarda qonning ivib kolish xavfi tukilsa, unga geparin moddasi yuboriladi. Bundan tashqari, geparin lipidlar va xolesterin almashinuvini boshqarishda ishtirok etadi. Bu esa ateroskleroz kasalligida alo-ida a-amiyatga ega.

16.8. ARALASH BIOPOLIMERLAR CHAKIDA TUSHUNCHA. GLIKOPROTEINLAR. PROTEOGLIKANLAR.

Bir vaktning o'zida ham polisaxarid, ham peptid zanjirlarini saqlaydigan biopolimerlar ayvon organizmlari, usimliklar va mikroorganizmlarda keng tarkalgandir. Uglevod zanjirining to'zilish kurinishiga boglik olda bunday aralash biopolimerlar proteoglikanlar va glikoproteinlarga bo'linadi.

Proteoglikanlar peptid zanjir bilan bir qatorda bir tekis to'zilgan sho-lanmagan polisaxarid (geteropolisaxarid) zanjirini saqlaydi. Proteoglikanlar uglevod qismining tarkibiga D-ga-laktoza, N-atsetil-D-glyukozamin, N-atsetil-D-galaktozamin, D-glyukuron kislota va uning S-5 buyicha epimeri-L-iduron kislota kiradi.

Glikoproteinlarda uglevod zanjirlar nisbatan kiska (oligosaxaridlar) va qariyb amma vakt sho-langan bo'ladi. Glikoproteinlarning uglevod zanjirlari D-galaktoza, D-mannoza, L-fukoza (6-dizoksi-L-galaktoza), N-atsetil-D-glyukozamin, N-atsetil-D-galaktozamin va N-atsetilneyramin kislota koldiklarini saqlaydi.

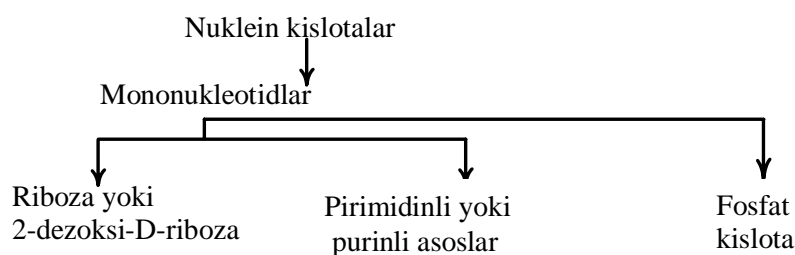
17 BOB NUKLEIN KISLOTALAR

Nuklein kislotalar irsiy belgilarining nasldan-naslga utishida va oqsillar biosintezida mu-im rol uynaydi. Nuklein kislotalar birinchi marta shveytsariyalik kimyogar F.

Misher (1868) tomonidan ujayra yadrolarida aniqlangan. Keyinchalik bunga o'xshash moddalar ujayra protoplizmasida ham topildi.

Nuklein kislotalar kimyoviy jihatdan biologik polimer moddalar bo'lib, ular gidrolizlanganda birinchi navbatda mononukleotidlar hosil bo'ladi, shuning uchun ham ba'zan nuklein kislotalarni polinukleotidlar deb yuritiladi.

Mononukleotidlar o'z navbatida pirimidinli va purinli asoslar riboza yoki 2-dezoksi-D-riboza hamda fosfat kislotaga gidrolizlanadi:



Molekularida riboza saqlagan nuklein kislotalar ribonuklein kislotalar (RNK), 2-dezoksi-D-riboza koldigi saqlaganlari esa dezoksiribonuklein kislotalar (DNK) deb ataladi. DNK asosan ujayralar yadrosida, RNK esa asosan ribosomalarda, ujayra protoplazmasida va oz miqdorda ujayra yadrosida saklanadi.

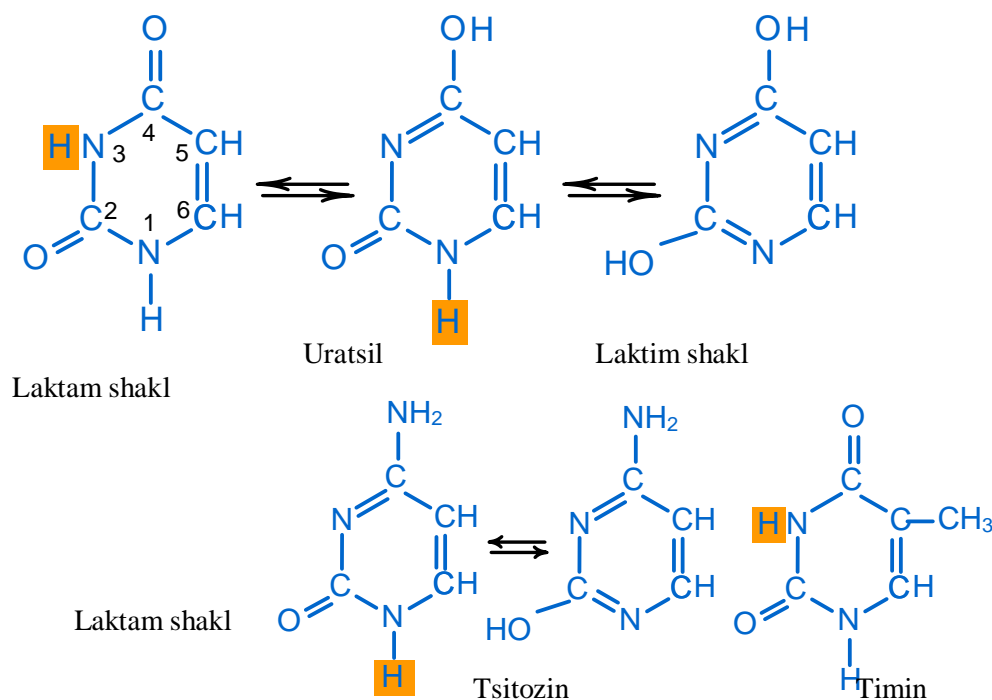
17.1. Nuklein asoslari

Yuqoridagi tasvirda kursatilganidek, nuklein kislotalar tarkibiga pirimidinli va purinli asoslar kiradi.

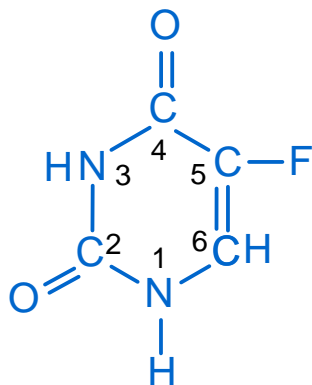
17.1.1. Pirimidin asoslari.

Pirimidinli asoslarga uratsil, timin va tsitozin, purinli asoslarga esa adenin va guanin kiradi. Bu asoslarning hammasi umumiy holda azot asoslari deb ataladi.

Uratsil yoki 2,4-digidroksipirimidin sharoitga karab quyidagi tautomer shakllarda bo'lishi mumkin:

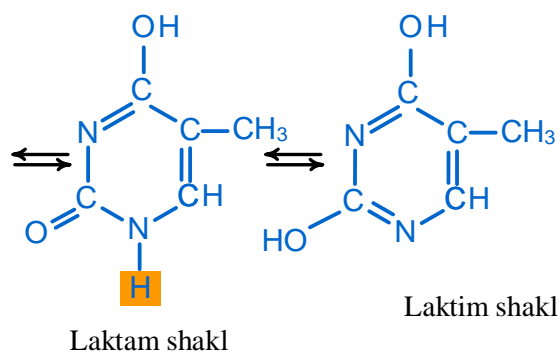
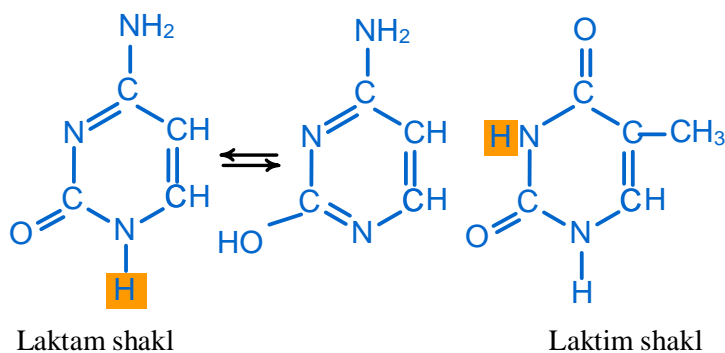


Uratsilning ba'zi bir vosilalari tibbiyotda keng qo'llaniladi. Ana shunday vosilalardan biri 5-ftoruratsildir:

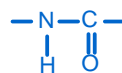


5-ftoruratsil antimetabolitlar gurufiga kiradi. U tibbiyotda usimtalarga karshi ko'rashda, ayniqsa, ichak usimtasiga karshi ko'rashda keng ishlatiladi.

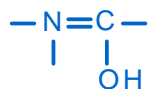
Uratsil bilan bir qatorda tuzilishi jihatidan unga yaqin bo'lgan tsitozin va timin muhim ahamiyatga ega. Tsitozin 4-amino-2-gidroksipirimidin, timin esa 5-metiluratsildir:



Pirimidinli asoslarning guruh saqlagan



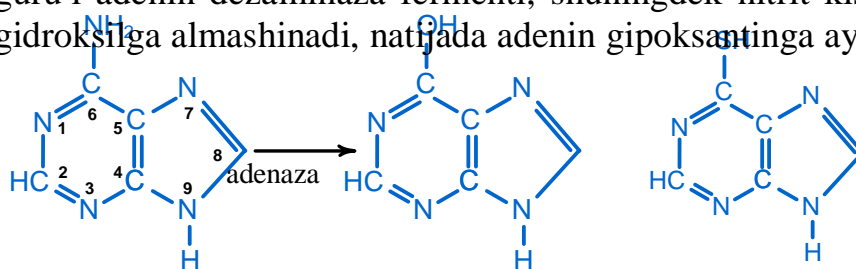
tautomer shakllari laktam shakllar deb ataladi, chunki bunday guruh laktamlarda saklanadi;



guruh saqlagan boshqa tautomer shakl esa laktim shakl deb ataladi. Bu shakllardan laktam shakl turgun bo'lib, nuklein asoslari shu tautomer shaklda nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Laktam-laktim tautomeriya pirimidin va purin vosilalarida doimo uchrab turadi.

17.1.2. Purin asoslari.

Adenin yoki 6-aminopurin tabiatda keng tarkalgan. O'simlik va ayvon tukimalarida (muskul, jigar va boshqalar) u erkin holda saklanadi. Adenin aminogururini adenin dezaminaza fermenti, shuningdek nitrit kislota ta'sirida osonlik bilan gidroksilga almashinadi, natijada adenin gipoksantinga aylanadi.



Adenin

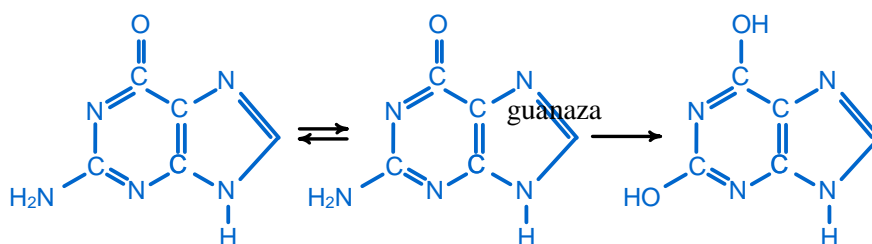
Gipoksantin

6-Merkaptopurin

Adeninning to'zilis analogi 6-merkaptopurin purin osilalarining antimetabolitidir. U tuzilishi jihatdan adenin va gipoksantinga yaqin. Bu birikmalarning to'zilis analogi bo'lgani xolda 6-merkaptopurin purin almashinuviga faol aralashadi va nuklein kislotalar sintezini barbod qiladi.

6-Merkaptopurin ogir kechayotgan leykozni davolashda ishlatiladi. U, shuningdek, revmatoidli artrit, surunkali hepatitni davolashda ham kullanadi.

Guanin yoki 2-amino-6-gidroksipurin adenin bilan birga o'simlik va ayvon tukimalarida saklanadi. Guanin uchun ham laktam-laktim tautomeriya xosdir. Adenindagi kabi guanin molekulasidagi aminogururini ham guanin dezaminaza fermenti ta'sirida gidroksilga almashinadi. Bunda guanindan ksantin osil bo'ladi.



Laktam shakl

Laktim shakl

Xsantin

GUANIN

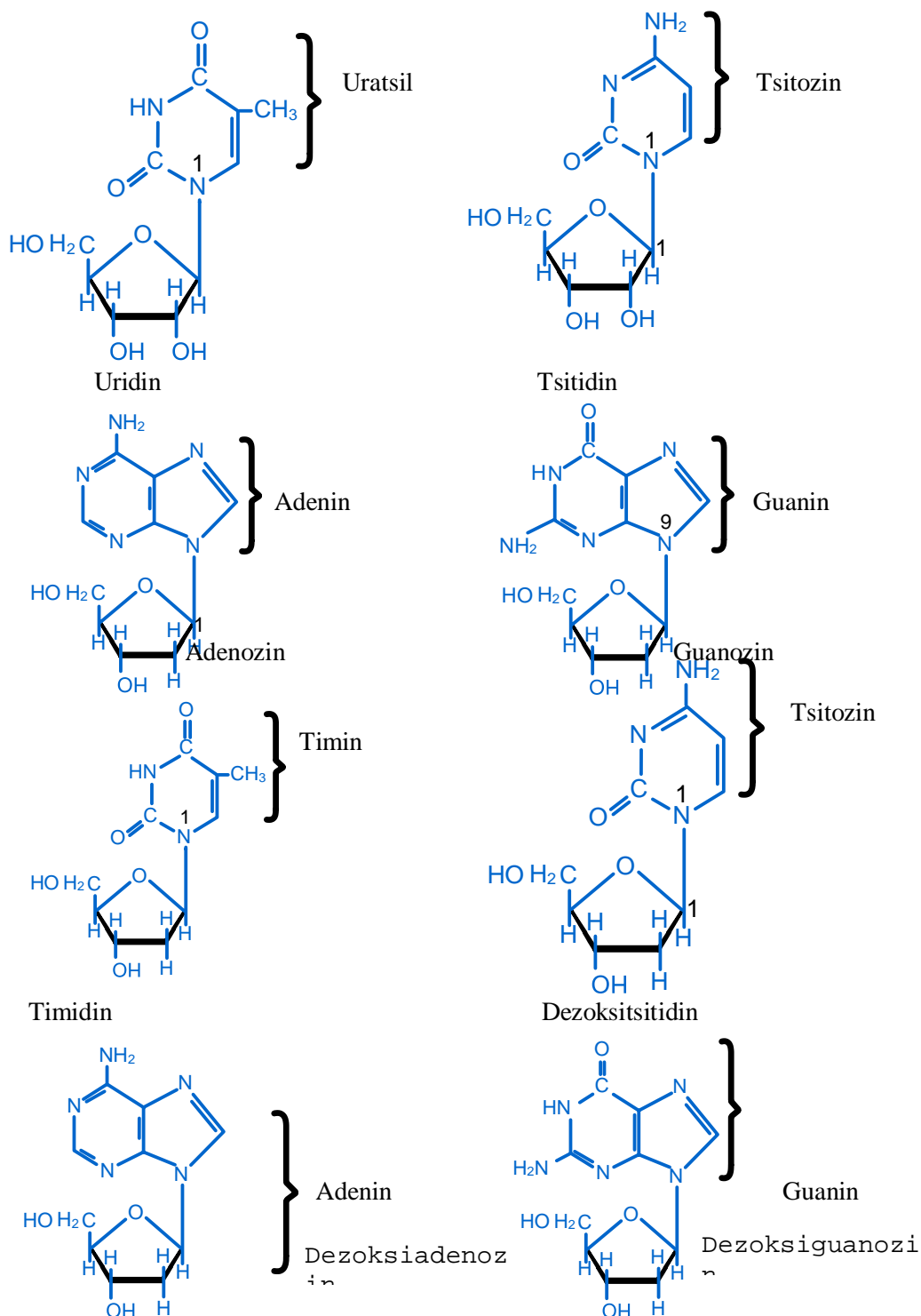
DNK da ham, RNK da ham qariyb turttadan pirimidinli va purinli asoslar saklanadi. Ulardan uchta ham DNK, ham RNKda saklanib, DNK dagi turtinchi asos - timin, RNK dagi esa - uratsildir.

Boshqa asoslar juda kam miqdorda saklanadi va ular "minor asoslar" deb ataladi. Ularga yuqorida kurib utilgan getero-alkali asoslarning metillangan va gidrogenlangan osilalari, shuningdek, gipoksantin kiradi.

17.2. Nukleozidlar

Nuklein asoslarning riboza yoki dezoksiriboza bilan osil qilgan N-glikozidlari nukleozidlar deb ataladi. Glikozid bogi riboza yoki dezoksiribozaning anomer uglerod atomi S-1 ni pirimidinli asoslarning 1-N yoki purinli asoslarning 9-M-bilan boglaydi. Bunda amavakt β - glikozid bog osil bo'ladi.

Uglevod qoldigining tabiatiga karab nukleozidlar ribonukleozidlarga va dezoksiribonukleozidlarga bo'linadi. Kuyida biz ularning to'zilish formulalarini keltiramiz.

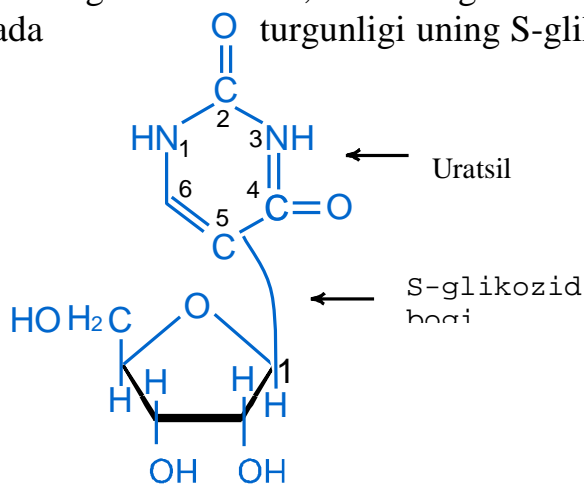


Nuklein kislota	Shakar qismi	Anorganik	
		Asoslar	kislota
DNK	Dezoksiriboza	Adenin (A), Guanin (G), Tsitozin (Ts), Timin (T)	H ₃ PO ₄
RNK	Riboza	Adenin (A), Guanin (G), Tsitozin (Ts), Uratsil (U)	H ₃ PO ₄

Minor asoslari am riboza va dezoksiriboza bilan N-glikozid tarzida birikib minor nukleozidlarni osil qiladi.

N-Glikozidlar bo'lgan nukleozidlar kuchsiz ishkoriy mu'itda gidrolizga turgun, ammo kislotali mu'itda gidrolizlanadi. Purinli nukleozidlar juda oson gidrolizlangan o'lda pirimidinli nukleozidlar faqat kuchli kislotali mu'itda va kizdirilganda gidrolizlanadi, xolos.

Ba'zi bir RNK tarkibiga yuqoridagi ribonukleozidlar va minor nukleozidlardan tashqari yana psevdouridin deb atalgan gayrioddiy nukleozid kiradi. Bu nukleozid y bilan belgilanadi. Uning tuzilishidagi o'ziga xoslik shundan iboratki, u tuzilishi ji-atdan N-glikozid emas, balki S-glikoziddir. Psevdouridinning gidrolizga yuqori darajada turgunligi uning S-glikozid ekanligi bilan tushuntiriladi.

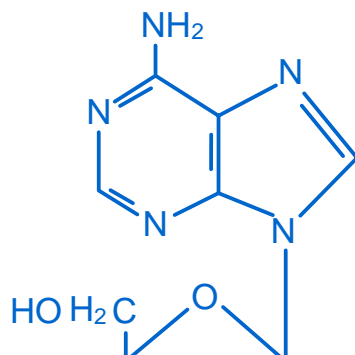


Psevdouridin

Inson va ayvon tukimalarining ujayralarida, shuningdek, nuklein kislotalar tarkibiy qismlari bulmagan nukleozidlar erkin o'lda saklanadi. Bu nukleozidlar antibiotik faollikka ega bo'lib, yangi paydo bo'lgan xavfli usmalarni davolashda ularning a-amiyati tobora ortib bormokda. iozirgi vaqtda mikroorganizmlar, shuningdek o'simlik va ayvon tukimalaridan ajratib olingan bunday nukleozidlarning soni bir necha unlarga etdi.

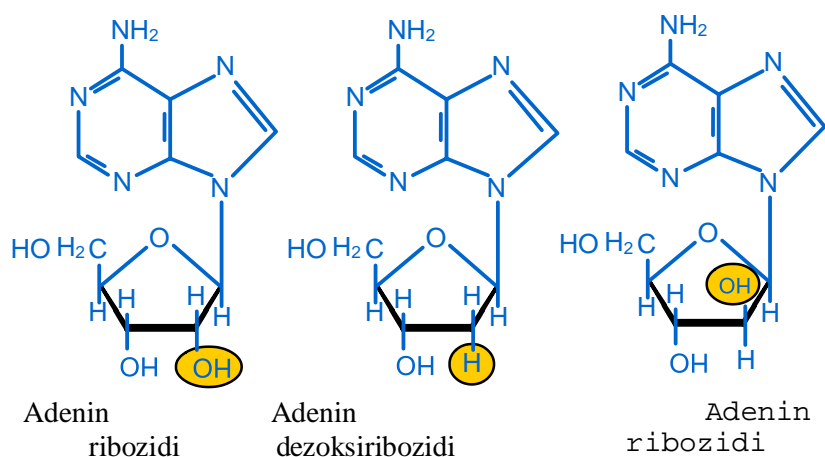
Nukleozid-antibiotiklar tuzilishi ji-atdan odatdagi nukleozidlarga yaqin bo'lib, ulardan yoki uglevod koldigidagi, yo ud getero-alkali asos koldigidagi ayrim qismlarning tuzilishi bilan farkanadi. Pirimidinli asos saqlagan nukleozid-antibiotiklar ko'pincha tsitidinga o'xshash bo'lsa, purinli asos saqlagan nukleozid-antibiotiklar adenozinga o'xshashdir. Chamasi, shunday o'xshashlik tufayli nukleozid antibiotiklarga antimetabolitlar rolini bajarsa kerak.

Nukleozid-antibiotiklarga misol qilib cordyceps mxlxtarxes mikroorganizmidan ajratib olingan antibiotik korditsepin ni kursatish mumkin. U adenozindan faqat uglevod qoldigining uchinchi uglerodida ON guru-ning yukligi bilan farkanadi:



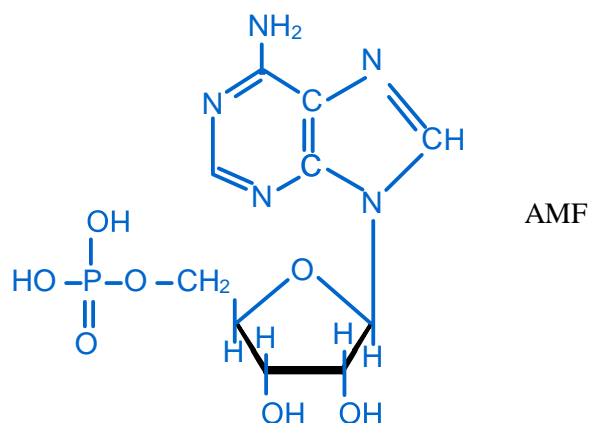
Korditsepin

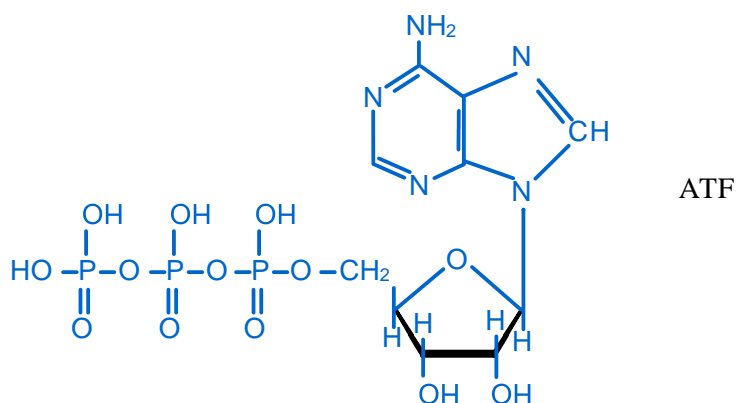
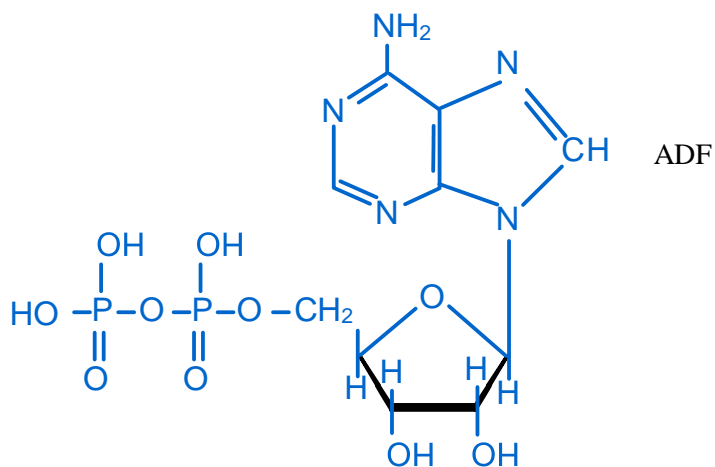
Chozirgi vaqtda tabiiy nukleozidlardagi riboza va dezoksiribozaning mu-im rolini isobga olgan o'lda ularning shaklini o'zgartish bilan yangidan-yangi dorivor vositalar yaratilmokda. Masalan, adeninli nukleozidlardagi D - riboza yoki D - dezoksiriboza urniga sintezlash jarayonida D - arabinoza kiritish natijasida yorokin ifodalangan virusga karshi faolikka ega bo'lgan modda - adenin arabinozidi olindi. Adenin arabinozidi tuzilishi ji-atidan tabiiy nukleozidlar - adenin ribozidi va dezoksiribozidiga o'xshash, faqat ulardan tuzilishidagi farki S-2 dagi qonfiguratsiyasi bilan ajralib turadi.



17.3. NUKLEOTIDLAR

Nukleotidlar - nukleozidlarning fosfatlaridir. Odatda nukleozidlarda pentoza qoldigining S -3 yoki S - 5 o'latidagi gidroksil guru fosfat kislota bilan eterifikatsiyalangan bo'ladi. Pentozaning tuzilishiga karab nukleotidlar ribonukleotidlar (RNK ning monomer zvenosi) va dezoksiribonukleotidlarga (DNK ning monomer zvenosi) bo'linadi. Nukleozidlar tarkibidagi shakarning, odatda, 5- o'latiga bitta, ikkita yoki uchta fosfat kislota koldiklari zanjirsimon birikib, nukleozidnamo-, di- va trifosfatlar osil qiladi. Masalan, adenozinmonosfat (AMF), adenozindifosfat (ADF) va adenozintrifosfat (ATF) shular jumlasiga kiradi:





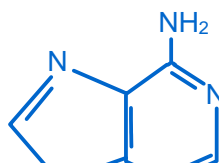
Nukleozid va nukleozidtrifosfatlar ko'pincha umumlashtirilib nukleozidpolifosfatlar deb yuritiladi.

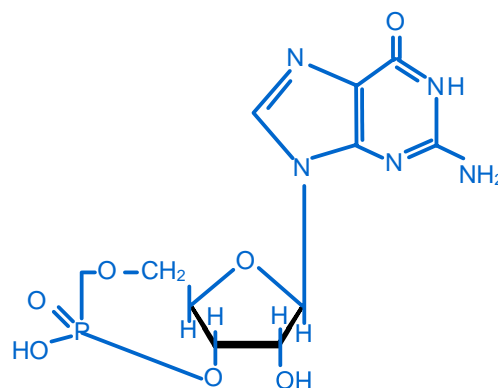
Nukleotidlarning a'amiyati goyat katta. Nukleozidpolifosfatlar ko'pchilik biokimyoviy reaksiyalarning koenzimlari va energiya manbai hisoblanadi: ular oqsillar, uglevodlar, yoglar va boshqa moddalarning biosintezida ishtirok etadilar.

ADF va ATF molekularidagi fosfat kislota koldiklarining anhidrid bog'lari energiyaga e'addan tashqari boy. Bu bog'lar makroergik bog'lar deyiladi. Bu makroergik bog'larning gidrolitik parchalanishi natijasida ko'p miqdorda energiya ajralib chikadi. Agar oddiy murakkab efir bogi 2000-3000 kal energiya zapasi saklasa, makroergik bog'lar 10000 dan 16000 gacha kal energiya zapasi saqlaydi.

Adenozintrifosfat kislota (ATF) molekulasida katta energiyaga ega bo'lgan polifosfat bog'larning mavjudligi t'ayvonot va o'simlik dunyosida keng tarkalganligi tufayli, u tirik organizmlarning asosiy energetik moddasi hisoblanadi. ATF energiyasi ko'p sonli biokimyoviy reaksiyalarda sarflanadi.

Molekulasidagi pentoza qoldigining ikkita gidroksil guruhi bir vaktning o'zida fosfat kislota bilan eterifikatsiyalangan nukleotidlar ham ma'lum. Bunday nukleotidlar tsiklofosfatlar guruhi-ga kiritiladi. Amalda hamma ujayralarda ham ikkita alkali nukleotid - adenozin-3', 5'- tsiklofosfat (tsAMF) va guanozin - 3', 5'- tsiklofosfat (tsGMF) bo'ladi:





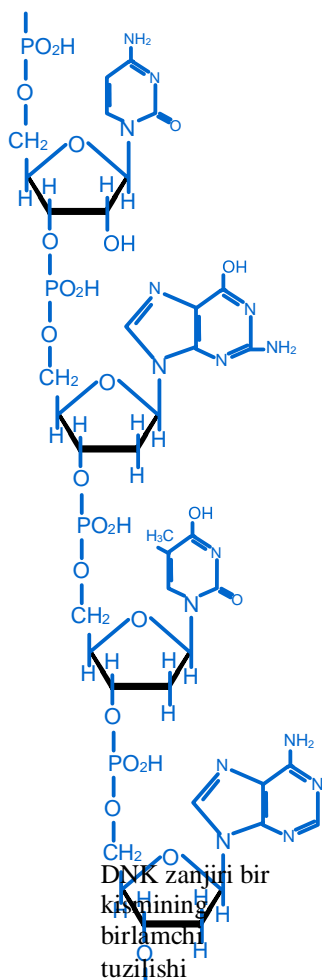
Adenozin - 3',5' –
tsiklofosfat tsAMF

Guanozin - 3',5' -
tsiklofosfat tsGMF

Chalkali nukleotidlar ujayra ichidagi jarayonlarni boshqaradigan mu'im moddalardir. Masalan, tsAMF qator inert oqsillarni tsAMF - boglik proteinkinazalar deb ataladigan fermentlarga, aylantirish kobilyatiga ega. Bu fermentlar ta'sirida nerv impulsini utkazish kabi mu'im jarayonlar asosida yotadigan qator biokimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi.

17.4. NUKLEIN KISLOTALARNING Tuzilishi

Nukleotidlar fosfat kislota yordamida o'zun zanjirga birikib poliqondensatlanishning yuqori molekulyar ma'sulotlari - nuklein kislotalarni osil qiladi. Bunda ribonukleotidlardan RNK, dezoksiribonukleotidlardan esa DNK osil bo'ladi. Tadkikotlar natijasida RNK va DNK lar bir xil tipda to'zilganligi aniklandi. RNK va DNK molekulalarida fosfat kislota koldigi bitta nukleotid shakari (riboza yoki dezoksiriboza)ning beshinchi uglerod atomini boshqa nukleotid shakarining uchinchi uglerod atomi bilan boglaydi. Natijada poliefir shaklidagi birikma osil bo'ladi. Demak, nuklein kislotalar nukleozidlarning poliefiri ekan. Yuqoridagi aytilganlarga asoslangan olda DNK molekulasining turta mononukleotiddan tashkil topgan qismini quyidagi kurinishda ifodalash mumkin.



DNK zanjiri bir
kismining
birlamchi
tuzilishi

Shunday qilib, kovalent bog'lar bilan polinukleotidning tutash zanjiriga boglangan nukleotid zanjirlarning ketma-ketligi nuklein kislotalarning birlamchi tuzilishi deyiladi.

Polinukleotid zanjirning bir uchida boshqa nukleotidi bilan boglanmagan fosfat kislota koldigi bo'ladi va shuning uchun am lotincha R arfi bilan belgilanadi, polinukleotid zanjirning ikkinchi uchida shakar molekulasi qoldigining uchinchi olatida fosfat kislota bilan boglanmagan erkin spirt gidroksili bo'ladi va u zanjirning ON- uchi deyiladi.

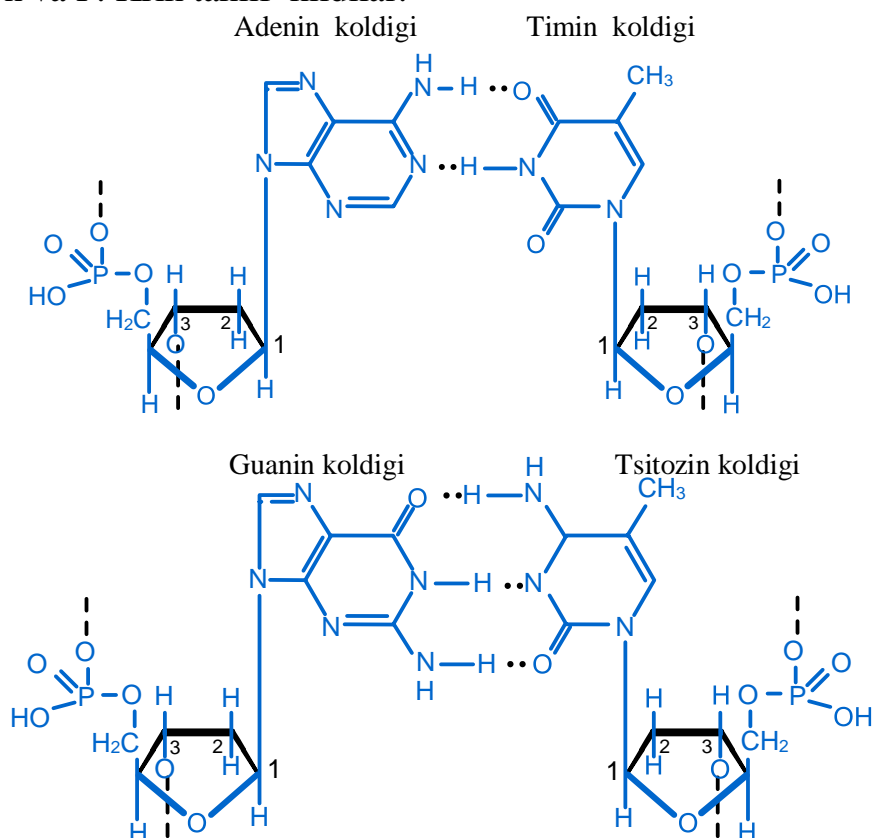
RNK va DNK ning birlamchi tuzilishini aniklash uchun

birinchi navbatda polinukleotidlarning tarkibiga kanaka nukleotidlar kanday nisbatda kirganligini aniklash lozim. Buning uchun odatda nuklein kislotalarning gidrolitik parchalanishidan osil bo'lgan ma-sulotlar urganiladi. RNK ning birlamchi tuzilishini urganishda ishkoriy va kislotali gidrolizlar foydalanilsa, DNK ning birlamchi tuzilishini urganishda asosan fermentativ gidrolizdan foydalaniladi. DNK ning fermentativ gidrolizi nukleaza fermentlari yordamida utkaziladi. Nukleaza fermentlari esa ilon za-arida saklanadi.

Gidroliz ma-sulotlarini ajratib olish va identifikatsiyalash fizik-kimyoviy usullar bilan amalga oshiriladi. Bunda xromatografik usullardan, UB-spektroskopiya, va elektroforezdan keng foydalaniladi. Nuklein kislotalarning, masalan, RNK ning nukleotid tarkibi aniqlangandan keyin uning birlamchi tuzilishi aniklanadi. Buning uchun blokli usuldan foydalaniladi: bu usulda dastlab nuklein kislotaning polinukleotid zanjiri kichikrok bloklarga - oligomerlarga parchalanadi va oligomerlardagi nukleotidlarning ketma-ketligi aniklanadi. Bu ta-lil ikkinchi marta kaytariladi, ammo ikkinchi marta parchalashda polinukleotid zanjiri birinchi marta parchalangan joylardan emas, balki boshqa joylardan gidrolizlanadi va osil mul bo'lgan qismlardagi nukleotidlarning ketma-ketligi aniklanadi. Sungra birinchi va ikkinchi gidroliz natijalari kiyoslanib polinukleotidning birlamchi tuzilishi akida fikr yuritiladi. Tashuvchi RNK (t- RNK) lar nisbatan kichik molekulyar massaga ega bo'lgani uchun ular ko'prok urganilgan. Chozirgi vaqtda yo'zdan ortik t - RNK ning tarkibi va birlamchi tuzilishi aniqlangan. DNK ning am birlamchi tuzilishini aniklashda katta muvaffakiyatlarga erishildi.

17.5. DNK NING TO'ZILMALARI

DNK ning ikkilamchi tuzilishi bu uning molekulasidagi polinukleotid zanjirlarning fazoviy tuzilishidir. DNK ning ikkilamchi tuzilishini 1953 yili Dj. Uotson va F. Krik taklif kildilar.



Bunga asosan DNK molekulasi ikkita spiralsimon burilgan juda o'zun polidezoksiribonukleotid zanjirlardan iborat. Bu spiralsimon zanjirlar umumiy uk atrofida to'gri uralgan bo'ladi. Char ikkala zanjirning getero-alkali asoslari spiralning ichki qismiga joylashgan bo'lib, ular vodorod boglanishlar yordamida bir spiralni ikkinchi spiral oldida ushlab turadi. Bunda birinchi zanjirning adeninli koldiklari ikkinchi zanjirning timinli koldiklari bilan boglangan bo'lsa, birinchi zanjirning guaninli koldiklari boshqasining tsitozinli koldiklari bilan vodorod boglanishlar orkali boglangan bo'ladi.

Birinchi zanjirning purinli asoslariga amavakt ikkinchi zanjirning pirimidinli asoslari mos keladi va aksincha. Pirimidinli va purinli asoslarning aynan shunday juftlashishi DNK qo'sh spirallarining zanjir o'zunligi buylab bir xil diametr (1,8-2,0 nm) ga ega bo'lishi ni amda mustakamligini ta'minlaydi.

Adenin - timin va guanin - tsitozin kabi asoslar jufti komplementar (o'zaro bir-birini tuldiruvchi) asoslar deyiladi. Komplementar asoslarni saralab olish DNK va PHK larning biosintezida amavakt sodir bo'ladi.

Adenin bilan timin orasida ikkita vodorod boglanish bo'lsa, guanin bilan tsitozin orasida uchta vodorod boglanish bor. Shuning uchun guanin - tsitozin jufti birmuncha mustakamrok va ixchamrok: uning geometrik ulchami 1,08 nm, vakolanki, adenin - timin juftining ulchami 1,11 nm ga teng.

Rasmda DNK qo'sh spiralining kurinishi keltirilgan. Unda uk buylab bir uram o'zunligi 3,4 nm ga tengligi amda bir uram o'zunligida un juft komplementar asoslar joylashganligi kursatilgan. Spiral buylab joylashgan asoslar jufti orasidagi masofa 0,34 nm ga, spiral radiusi esa 1 nm ga teng.

Ni-oyat shuni aytish kerakki, DNK tarkibidagi nukleotidlarning o'zaro munosabati. ma'lum qonuniyatlarga buysunadi. Bu qonuniyatlar amerikklik olim E. Chargaff tomonidan aniqlangan, u Chargaff koidalari deb yuritiladi.

Bu koidaga muvofik:

- 1) purinli asoslarning soni pirimidinli asoslarning soniga teng, ya'ni $(A+G) = (T+U)$.
- 2) ar kandy DNK tarkibidagi adenin molyar mikdorini timinning molyar mikdoriga va guaninning molyar mikdorini tsitozinning molyar mikdoriga nisbati 1 ga teng, ya'ni $A/T=G/U=1$
- 3) pirimidin alkalasining 4-olatida va purin alkalasining 6- olatida aminoguru saqlagan asoslarning soni xuddi shu olatlarda oksoguru saqlagan asoslarning soniga teng. Bu $A+U=G+T$ ekanligini bildiradi.

DNK biologik funktsiyasining amalga oshishida komplementar o'zaro

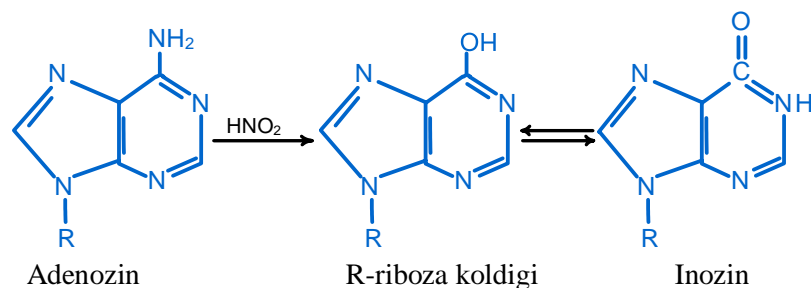
ta'sirlanishning roli

Zanjirlarning komplementarligi DNK mu'im funktsiyalari - irsiy belgilarni saklash va nasldan-naslga utkazishning kimyoviy asosini tashkil etadi.

Chujayra bulinganda DNK ning qo'sh spirali yozilib (chuvalib) ikkita zanjirga bo'linadi. Har bir alo-ida zanjirda, matritsada kabi, komplementarlik nuqtai nazarini isobga olgan olda DNK yangi zanjirining biosintezi boradi. Yangidan osil bo'lgan zanjir dastlabki matritsaga aynan o'xshash emas, balki unga komplementardir. Natijada DNK ning yangi ikkita qo'sh spirali vujudga keladi, bu qo'sh spirallarning har biri bitta "eski" va bitta "yangi" sintezlangan zanjirdan iborat. Ikkita bir xil qo'sh spiralli molekulaning osil bo'lishi ga olib keladigan DNK molekulasidan anik nusxa kuchirish jarayoni replikasiya deb ataladi. Chuddi shunga o'xshash yadroda DNK ning yozilgan (chuvalgan) zanjirida xabarchi RNK (i - RNK) molekulasining sintezi sodir bo'ladi. Bu i - RNK, o'z navbatida, tsitoplazmada oqsilning biosintezi uchun matritsa bo'lib izmat qiladi. O'z-o'zidan tushunarliki, vujudga kelgan HK-RNK zanjiri DNK ning shu i - RNK sintezlangan zanjiriga komplementar bo'ladi. Bunda DNK dagi adenin asosiga RNK dagi uratsil asosi to'g'ri keladi, RNK zanjirida uglevod koldigi sifatida esa ribozadan foydalanadi. i - RNK sintezi aslida genetik informatsiyani DNK dan i - RNK ga kuchirib, olish ya'ni transkripsiya qilishdir.

Nukleotidlar ketma-ketligini saqlagan olda uni anik transkripsiya qilish genetik informatsiyani xatosiz utkazishning garovi (kafolati) dir. Biroq, DNK dagi nukleotidlar ketma-ketligi har xil omillarta'sirida o'zgartirilishi (ya'ni genetik programmaning o'zgarishi) mumkin. Bu odisani mutatsiya deb ataladi. Mutatsiyaning eng ko'p tarkalgan turi - bu juft asoslardan birortasining boshqasiga almashtirishdir.

Mutatsiya sodir bo'lishi ning boshqa sabablaridan yana biri - bu kimyoviy omillar, shuningdek nurlanish har xil turlarining ta'siridir. Masalan, adenozinga nitrit kislotasi ta'sir ettirilsa, adenin asosidagi aminoguru gidroksil guru.ga aylanadi:



Natijada adenozin nukleozidi inozin nukleozidiga utadi. Inozin nukleozidi tarkibida gipoksantin saklanadi. Bu, o'z navbatida, DNK dagi komplementar asoslar juftining almashinishiga olib keladi, chunki adeninli nukleotid timinga komplementar bo'lib, osil bo'lgan inozin esa faqat tsitozin bilan komplementar asoslar juftini osil qiladi.

Mutagen moddalar deb ataladigan har xil kimyoviy birikmalar ta'sirida sodir bo'ladigan mutatsiyalar naslni boshqarish va yaxshilashda katta a'amiyatga ega. Bu yuldagi tadqiqotlar natijalari kishlok xujaligi ekinlari navlarini saralashda antibiotiklar, darmondori, ozuka achitkilari ishlab chikaradigan mikroorganizmlar

shtammlarini vujudga keltirishda kullanilmokda.

17.6. KOFERMENTLAR

Mononukleotidlarning ·addan tashqari katta a·amiyati ularning nuklein kislotalar tuzilishida ishtirok etishi bilan cheklanmaydi. Ular organizmda yana bir mu·im rol uynaydi - ular kofermentlar sifatida modda almashinuvida ishtirok etadi.

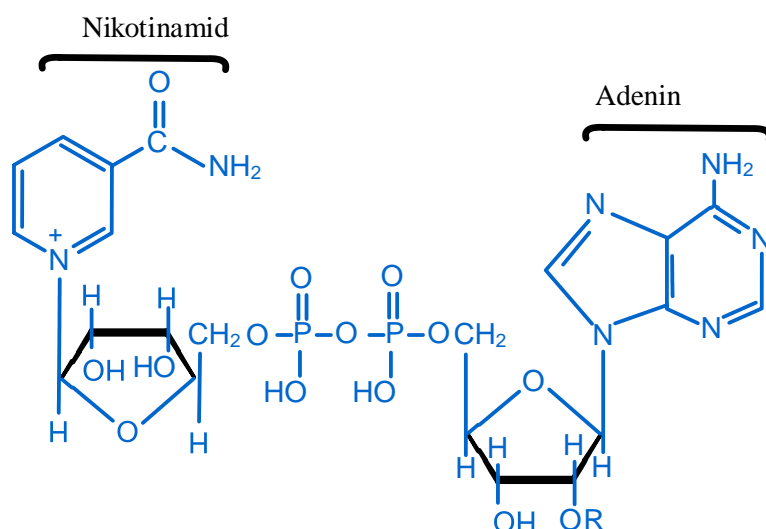
Kofermentlar - bu fermentlarning kofaktoridir: fermentlar o'zlarining biokatalitik vazifasini faqat kofermentlar bilan birgalikdagina bajaradi. Chamma fermentlar oqsil moddalardir.

Kofermentlar, aksincha, oqsillar emas, ular oddiyrok to'z'ilishga ega va anorganik (metall ionlari) yoki organik tabiatli moddalardir. Organik kofermentlar birikmalarning turli sinfiga oid bo'ladi. Nukleozidpolifosfatlar makroergik birikmalarning mu·im guruxini tashkil qiladi. Organizmning ·amma tukimalarida erkin ·olda faqatgina nukleozidlarning monofosfati emas, balki di·amda trifosfatlari ·am saklanadi. Ayniqsa adenin saqlovchi nukleotidlar - AMF, ADF va ATF lar keng tarkalgandir. Bu nukleotidlar bir-biriga utib turadi. AMF dan ADF va ATF ·osil bo'ladi.

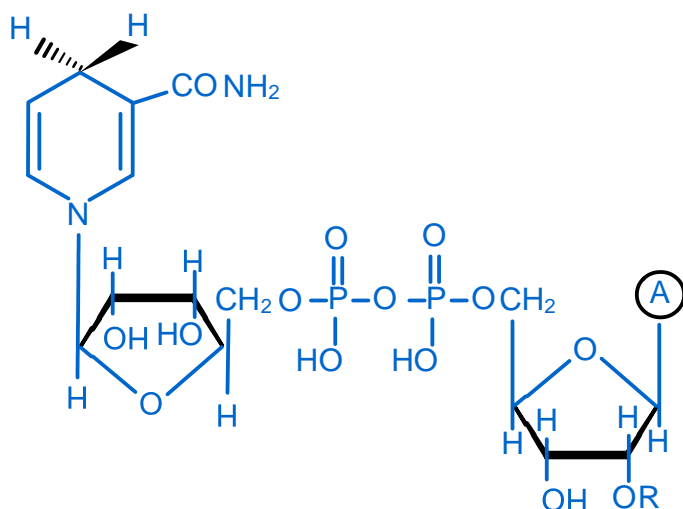
Masalan, uglevodlarning fotosintezi jarayonida yutilgan kuyosh energiyasining bir qismi ADF va ATF molekulasida kimyoviy energiya ·olida tuplanadi. Shunga ko'ra adenozindifosfat va adenozintrifosfat molekulalaridagi fosfat kislotada koldiklarining angidrid bog'lari energiyaga ·addan tashqari boy.

Adenin saqlovchi kofermentlar bilan bir qatorda boshqa nukleotidlar ·am katta a·amiyatga ega. Chunonchi, uridin saqlovchi kofermentlar uglevodlarning o'zaro bir-biriga utishida, tsitidintrifosfat (TsTF) lipidlarning biosintezida, guanozintrifosfat (GTF) oqsillar sintezida ishtirok etadi.

Kofermentlarning yana bir mu·im guru·iga nikotinamidnukleotidli kofermentlar kiradi. Nikotinamidadenindinukleotid (NAD⁺) va uning fosfati (NADP⁺) o'z tarkibida piridiniy kationini saqlaydi. NAD⁺ va NADP⁺ lar organizmda sodir bo'ladigan oksidlanish-kaytarilish jarayonlarida ishtirok etadi. Ularning bu xossasi molekuladagi piridiniy kationining gidrid - ionni kaytar biriktirib olish kobilyatiga asoslangan. Odatda, kofermentning piridiniy kationi saqlagan kaytarilmagan shakli NAD⁺ bilan, kaytarilgan shakli esa NAD⁺ * N bilan belgilanadi:



R=H Nikotinamidadeninindinukleotid (NAD⁺)
 R=PO₃H₂ Nikotinamidadeninindinukleotidfosfat (NADP⁺)



R=H Nikotinamidadeninindinukleotid (NAD⁺) ADCHN)

NAD⁺ ishtiroki bilan organizmda boradigan oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu reaksiyada substrat proton va gidrid - ionni (N⁺ va N⁻) yukotadi. NAD⁺ gidrid - ionni biriktirib 1,4-digidropiridin -osila (NADH) ga aylanadi, proton esa erkin -olda ajralib chikadi. Endi olingan NADH bilan bogliq bo'lgan boshqa biologik jarayonlarda ishtirok etadi.

18 BOB SOVUNLANADIGAN LIPIDLAR

O'simlik va ayvon tukimalaridan kutblanmagan erituvchilar yordamida ajratib olinadigan birikmalar lipidlar deyiladi. Bu sinf organik birikmalarni xarakterlovchi umumiy belgi qilib bu moddalarning tuzilishi emas, balki ularning fizik-kimyoviy xossalari kabul kilingan.

Lipidlar tirik organizmda qator muhim funksiyalarni bajaradi.

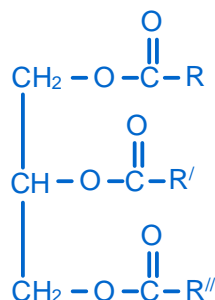
Ekstraksiya jarayonida lipidlar qismiga oz miqdorda bo'ladigan, ammo kuchli biologik faollikka ega bo'lgan qator moddalar ham utadi. Bu moddalarga steroidli gormonlar, prostaglandinlar, ba'zi bir kofermentlar hamda moyda eruvchan darmondorilar kiradi.

Lipidlar ikki guruha - sovunlanadigan, ya'ni gidrolizga uchraydigan va sovunlanmaydigan lipidlarga bo'linadi. Sovunlanadigan lipidlar o'z navbatida oddiy va murakkab bo'linadi. Sovunlanadigan oddiy lipidlarga yoglar, mumlar kirs,

sovunlanadigan murakkab lipidlarga fosfolipidlar, sfingolipidlar va glikolipidlar kiradi. Ni-oyat, shuni xam ta'kidlab utamizki, oddiy lipidlar gidrolizlanganda faqat spirt va yuqori molekulyar karbon kislotalar olinsa, murakkab lipidlar gidrolizlanganda spirt va yuqori molekulyar karbon kislotalardan tashqari yana fosfat kislota, uglevodlar va boshqa ma-sulotlar ham osil bo'ladi.

18.1 ODDIY LIPIDLAR

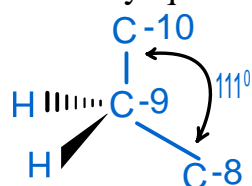
Uch atomli spirt glitserinning yuqori molekulyar to'yingan va to'yinmagan yog kislotalar bilan xosil qilgan murakkab efirlari yoglar yoki triatsilglitserinlar deyiladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi:



Bu erda R, R', R'' - lar bir asosli yuqori molekulyar to'yingan va to'yinmagan yog kislotalarining radikallari.

Triatsilglitserinlar neytral sovunlanadigan lipidlarga kiradi. Glitserin yoglarning doimiy tarkibiy qismi bo'lsa, yoglar tarkibiga kiradigan kislotalar juda xilma-xildir. Chozirgi vaqtda yoglardan 50 ga yaqin to'yingan va turli darajada to'yinmagan har xil kislotalar ajratib olingan. Shunisi xususiyatliki, yoglar tarkibiga kiruvchi qariyb barcha kislotalar juft sonli uglerod atomiga (4 dan 26 tagacha) ega bo'lib, uglerod atomlari zanjiri tarmoqlanmagan to'zilishga ega. yoglar tarkibida, ko'pincha, 16 yoki 18 ta uglerod atomi saqlagan to'yingan va to'yinmagan yog kislotalar uchraydi. Palmitin $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, stearin $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, olein $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ linol $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ va linolen $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ kislotalar shular jumlasidandir. Bulardan tashqari, yoglar tarkibida yana juft uglerod sonli laurin $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, miristin $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ va araxidon $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ kislotalari ham uchrab turadi.

Palmitin va stearin kislotalarning uglevodorod radikallaridagi hamma uglerod atomlari sp^3 - gibridlashgan holatda bo'lib, tetraedrik konfiguratsiyaga ega. Zanjirdagi xohlagan metilen - SN_2 guru-ning, masalan S-9 uglerod atomining, tetraedrik konfiguratsiyasi fazoviy kimyoviy formulalar yordamida shunday ifodalanadikim, bunda qo'shni uglerod atomlari (S-8 va S-10) bilan boglangan ikkita σ - bog'lar qogoz tekisligida yotsa, kalgan ikkita S-N σ - bog'lar tekislikdan tashqarida, ya'ni tekislikning oldida va orkasida yotadi. Bu holatda uglerod atomlari orasidagi valent burchak normal burchakka yaqin bo'lib, 111° ga teng:



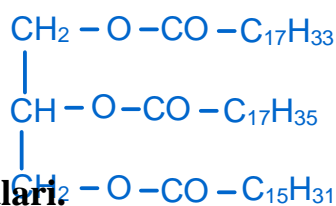
$\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ bog'lar atrofida erkin aylanish hisobiga kislotalarning uglerod zanjiri

xar xil qonformatsiplarda bo'lishi mumkin, biroq to'yinmagan kislotalarning o'zun uglerod zanjirlari, odatda, eng turgun bo'lgan egri-bugrisimon qonformatsiyada bo'lishi aniqlangan.

To'yinmagan kislotalarning uglevodorod radikallarida sp^3 - gibridlangan uglerod atomlari bilan bir qatorda sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari ham bor. Bunday uglerod atomlaridagi o'rinbosarlar bir tekislikda 120^0 ga yaqin burchak ostida joylashadi. Shunday qilib, to'yinmagan yog kislotalarida o'zun uglerod zanjirlarining egri-bugrisimon qonformatsiyasi o'rinbosarlar bir tekislikda joylashgan qismlar (sohalar) bilan bo'linadi. Bunda zanjirning qismlari yoki qo'sh bog tutgan uglerodlardagi vodorod atomlari qo'sh bog tekisligiga nisbatan tsis-yoki trans- joylashishi mumkin (π -diastereomerlar). Aniklanishicha, tabiiy to'yinmagan kislotalar uglevodorod radikallaridagi hamma qo'sh bog'larda vodorod atomlari qo'sh bog tekisliklariga nisbatan tsis - holatda joylashgan ekan. Shuning uchun diastereomer turining oldiga "oll" qo'shimchasi qo'yiladi ("oll" qo'shimcha inglizcha "all" - "hammasi" so'zidan olingan). Qo'sh bogning mavjudligi grek harfi δ (delta) bilan belgilanib, uning o'ng tarafi va yuqorisiga qo'yilgan sonlar bilan qo'sh bogning nechanchi ugleroddan boshlanishi ko'rsatiladi.

Odatda, tabiiy yog molekulasiga turli xil yog kislotalar kiradi, bitta kislotaning uchta qoldigini saqlovchi triatsilglitserinlar kam uchraydi. Triatsilglitserinlarni aksariyat ko'p qo'llaniladigan tarixiy nomenklaturada nomlashda yog molekulasini tashkil qiluvchi kislotalar koldiklarining nomlari bir-biriga qo'shib aytiladi. Bunda avval to'yinmagan kislota, keyin kichik molekulyar ogirlikka ega bo'lgan va, nihoyat, katta molekulyar ogirlikka ega bo'lgan kislota nomi yoziladi. Masalan, ushbu yog glitserinning oleopalmitostearati deb nomlanadi. Bu yog halqaro nomlar majmuida 1-oleinoil-2-stearoil-3-palmitoilglitserin deyiladi.

Olinishi. yoglarni tabiiy manbalardan (hayvon va o'simliklardan) olinadi. yoglarni sintez qilib olish iqtisodiy jihatdan foydasizdir.



18.2. Fizikaviy xossalari.

Yoglar suvda erimaydi, organik erituvchilarda, masalan, dietil va petroley efirlarda yaxshi eriydi. Ayrim yoglar oddiy haroratda qattiq moddalar (masalan, kuy va mol yogi) boshqalari yumshoq, (sariyog), hatto suyuq holda (masalan, o'simlik moyi, baliq, moyi) bo'ladi. Odatda, suyuq yoglar moylar deb yuritiladi.

Yoglarning qonsistentsiyasi ular tarkibida kanday yog kislotalar borligiga bogliq. Molekulasida to'yingan kislotalar qoldigi ko'prok bo'lgan yoglar - qattiq, to'yinmagan kislotalar qoldigi ko'prok bo'lgan yoglar esa suyuq bo'ladi. Bundan tashqari, yog molekulasida uglerod atomlarining soni ortgan sari suyuqlanish harorati ham orta boradi, ya'ni yogning qonsisgentsiyasi molekulyar ogirlik ortishi bilan o'zgaradi.

Turli yoglar suyuqlanish haroratidan tashqari, yod soni va gidrolizlanish soni deb ataladigan doimiyliklar bilan ham xarakterlanadi. Yod soni moyning

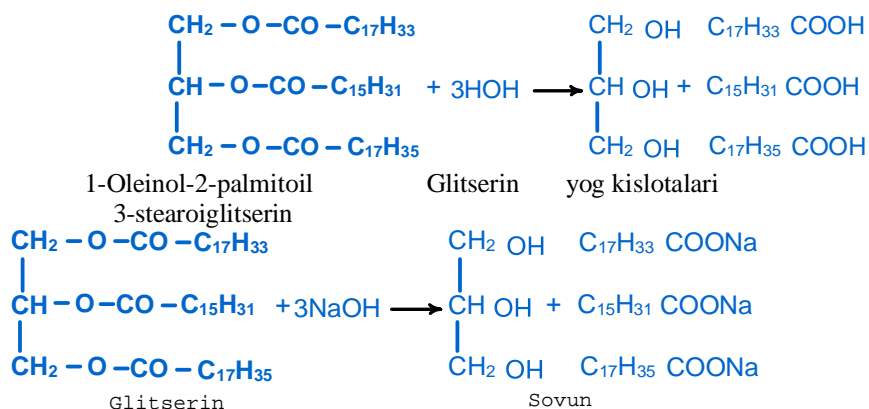
to'yinmaganlik ko'rsatkichi bo'lib, 100 g moyga birikadigan yodning grammlar miqdori bilan ifodalanadi. Bu usul bilan yog molekulasidan qo'sh bog'lar soni aniqlanadi.

Gidrolizlanish soni deb bir gramm yogning glitserin va sovunga parchalanishi uchun sarflangan kaliy gidroksidning milligrammdagi miqdoriga aytiladi. Hidrolizlanish soni shu yog kislotalarning molekulyar ogirliklari haqida fikr yuritishga imqon beradi.

18.3. Kimyoviy xossalari.

1. Yoglarning gidrolizlanishi. Hidrolizlanish yoki sovunlanish yoglarning eng muhim hossasidir. Yoglarni gidrolizlash yordamida ularning tuzilishi o'rganiladi, xalq xujaligi uchun qimmatbaxo mahsulotlar (sovunlar) olinadi. Hidroliz - organizmda yoglar metabolizmining birinchi bosqichidir.

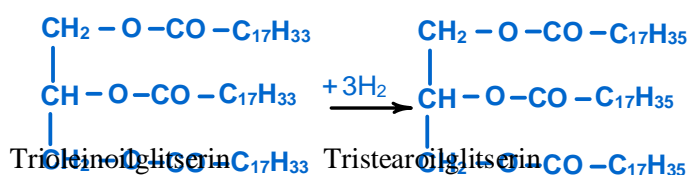
Gidroliz jarayoni sanoatda qizitilgan bug yordamida, laboratoriyada esa o'yuvchi ishqorlarning eritmaları ta'sirida utkaziladi. Bunda glitserin va yog kislotalari, yoki glitserin va sovun hosil bo'ladi:



Bu reaksiya biomolekulyar nukleofil o'rin olish SN₂ mexanizmi bo'yicha kechadi.

Inson va hayvon organizmda gidroliz lipaza deb ataluvchi fermentlar yordamida boradi. yoglarni fermentlar yordamida gidrolizlash usuli sanoatda ham qo'llanilmoqda. Buning uchun kanakunjut o'simligi urugida ko'p miqdorda bo'ladigan va koramolning korin osti bezida saqlanadigan lipazadan foydalanilmoqda.

2. yoglarni gidrogenlash. Suyuq yoglar, ya'ni moylar katalizatorlar yordamida vodorodni biriktirib qattiq yoglarga aylanadi. Bu usul yoglarni gidrogenlash deyilib, uni birinchi marta S. A. Fokin sanoatda amalga oshirgan. Reaksiya 160-200⁰S da, 2-15 atm bosimda nikel katalizatorligida boradi:



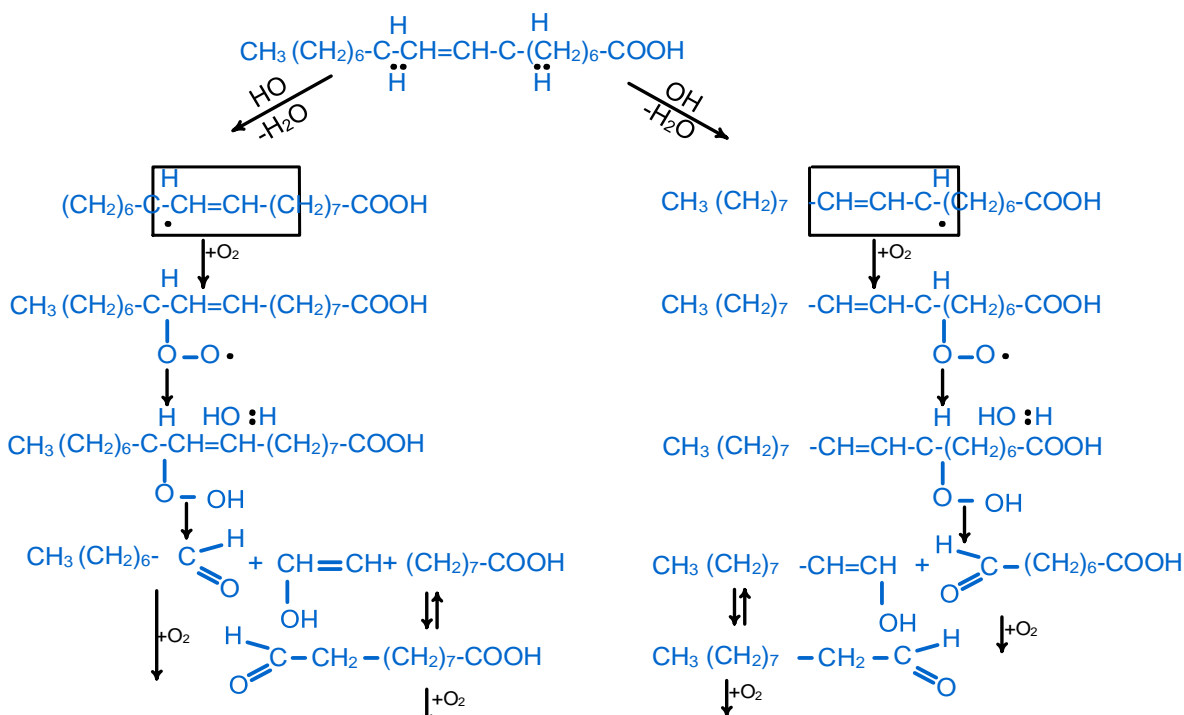
Shu usul bilan o'simlik moylaridan olingan qattiq yoglar solomaslar deyiladi.

Bu yoglar tozalanib sut, tuxum, darmondori va boshqalar bilan aralashtiriladi. Bunda margarin hosil bo'ladi. Margarin esa oziq-ovqat sanoatida keng iste'mol qilinadi.

3. Yoglar va to'yinmagan yog kislotalarining oksidlanishi. Yoglar va ularning tarkibiy qismlari ishtirokida boradigan oksidlanish jarayonlari turli-tumandir. Ana shunday jarayonlardan biri yoglarning taxirlanishi deyilib, uning asosida gidrolizlanish va havo kislorodi bilan oksidlanish yotadi.

Oksidlanish jarayoni tarkibiga to'yinmagan kislotalar kirgan yoglar (moylar) da sodir bo'ladi. Oksidlanish erkin-radikal mexanizmi bo'yicha borib peroksidlar, aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar va aldegidokislotalarning ko'lansa xidli aralashmasi hosil bo'ladi.

Oksidlovchi ta'sirida hosil bo'lgan erkin radikal sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari bilan boglangan metilen guruhiga ta'sir qiladi. Buning sababi shuki, erkin radikal qo'sh bog tutgan uglerod yonidagi metilen guruhlarga hujum qilganda turgun bo'lgan all il tipidagi radikallar hosil bo'ladi. Allil tipidagi radikallarning turgunligi juftlashmagan elektronning qo'sh bogning π - elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi bilan tushuntiriladi. Olein kislota molekulasida bunday metilen guruhlardan ikkitasi (S-8 va S-11) mavjudligi tufayli, olein kislotalaning peroksid bilan erkin-radikal mexanizmi bo'yicha oksidlanishini quyidagicha ifodalash mumkin. Bunda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lgan turgun bo'lmagan I va II gidroperoksidlar parchalanib, avval aldegidlar, keyin esa mono va dikarbon kislotalar hosil bo'ladi. Moylarda sodir bo'ladigan oksidlanish jarayonlari to'grisida peroksid soni bo'yicha fikr yuritiladi. Peroksid soni - peroksidlar ishtirokida kaliy yodiddan ajralib chiqadigan yodning foizi bilan ifodalanadi.



Kapril kislota

Sebatsin kislota

Kaprin kislota

Pukak kislota

Ikkita qo'sh bog orasida joylashgan metilen guruxdagi S - N bog ayniqsa ko'p kuchsizlangandir. Shu tufayli oksidlanish jarayoni polito'yinmagan (linol, linolen, araxidon va boshqalar) kislotalar saqllovchi triatsilglitserinlarda eng qizgin boradi.

Organizmدا NO: va NOO: radikallari temir (II) - ionining suvli muhitda kislorod bilan oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi. Masalan:



Peroksidli oksidlanish hujayra membranasi shikastlanishining asosiy sababchisi bo'ladi.

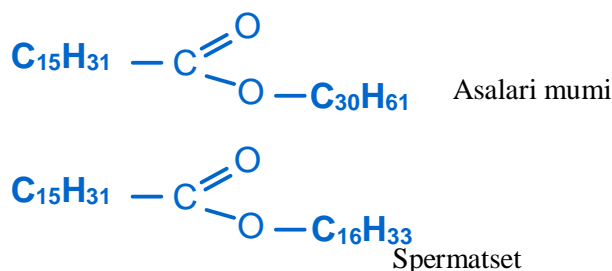
Inson organizmi uchun uglevodlar asosiy "yokilgi" bo'lgan xolda, yog kislotalarning fermentativ oksidlanishi ham muhim energiya manbaidir. Bu jarayonning birinchi bosqichi degidrogenlanish bo'lib, unda kislota aktivlangan holda - A kofermenti xosilasi ko'rinishda ishtirok etadi. Keyingi bosqich - gidratlanish, undan keyingisi - oksidlanish bo'lib, pirovardida β - ketonokislota xosil bo'ladi.

yoglarning oziklik qiymati ularning tarkibiga kiruvchi, organizmدا sintez qilinmaydigan, almashtirib bo'lmaydigan yog kislotalarning miqdori bilan aniqlanadi. Bunday kislotalarga birinchi navbatda linol kislota $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ kiradi. Insonning linol kislotaga sutkalik e-tiyoji 3 - 6 g ni tashkil etadi. Buncha miqdordagi kislota 12 - 15 g o'simlik moyida (kungabokar, juxorn, paxta) bo'ladi. Sariyog tarkibida esa linol kislota kam miqdorda bo'ladi. Sutkada 100 g sariyog iste'mol qilinsa, kishi organizmi faqat 1 g linol kislota oladi. Organizm uchun linol kislotaning biologik ahamiyati uning fazoviy konfiguratsiyasida (oll-tsis-izomer) bo'lib, organizmدا u araxidon kislotaga aylanadi.

Araxidon kislota $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ o'z navbatida gormonal faollikning modulyatorlarini - prostaglandinlarni olish uchun mahsulot hisoblanadi. Prostaglandinlar mushaklar qisqarishini kuchaytiradi, qon bosimini pasaytiradi, organizmدا gormonlar faoliyatini tartibga solib turadi.

O'sib borayotgan yosh organizm to'yinmagan yog kislotalar etishmovchiligiga juda ta'sirchan bo'ladi. Bu etishmovchilik iste'mol qilinadigan oziq-ovqatlarga tarkibida to'yinmagan yog kislotalar saqllovchi o'simlik moylari qo'shish bilan qoplanadi. Organizmدا almashmaydigan to'yinmagan yog kislotalarning etishmovchiligi xolesterin almashinuvish; bo'zadi va yurak-tomir kasalliklari (ateroskleroz) ning yo'zaga kelishiga olib keladi.

kislotalar, yuqori molekulyar spirtlardan esa tsetil $S_{16}N_{33}ON$ va miritsil $S_{30}N_{61}ON$ spirtlar kiradi. Masalan, asalari mumi - palmitin kislotaning miritsil efiri bo'lsa, spermatset - palmitin kislotaning tsetil efiridir:



Mum ham, spermatset ham dorishunoslikda kosmetik va davolovchi surtma moylar tayyorlashda keng ishlatiladi.

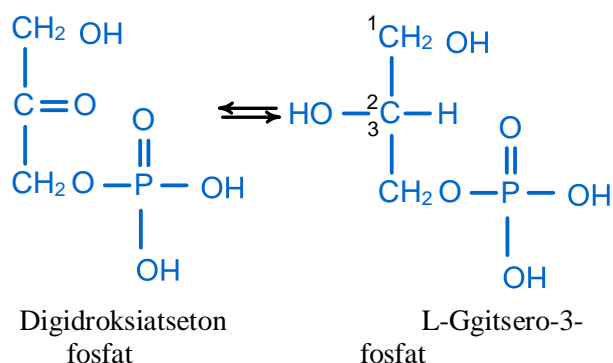
18.5. MURAKKAB LIPIDLAR

Sovunlanadigan murakkab lipidlar odatda uchta katta guruh - fosfolipidlar, sfingolipidlar va glikolipidlarga bo'linadi. Ammo tasnif qilish qiyin bo'lgan lipidlar ham bor, chunki bunday lipidlarni bir vaqtning o'zida bir necha guruhlarga kiritish mumkin.

Kuyida biz fosfolipidlar, sfingolipidlar va glikolipidlar bilan tanishib chiqamiz.

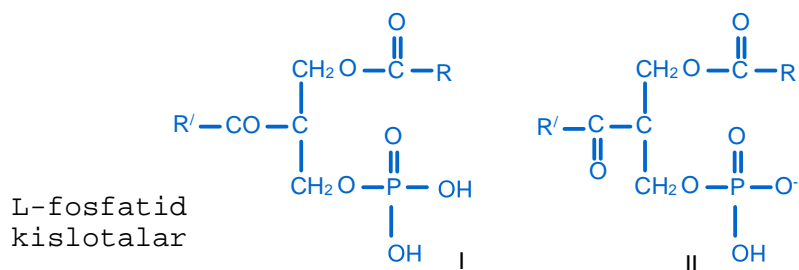
18.5.1. FOSFOLIPIDLAR

Fosfolipidlar - gidrolizlanganda fosfat kislota hosil bo'ladigan lipidlardir. Hamma tabiiy fosfolipidlar asosida L- glitsero-3- fosfat yotadi. L-Glitsero-3-fosfat organizmda digidroksiatseton fosfatdan glitserofosfatdehidrogenaza fermenti ishtirokida hosil bo'ladi:



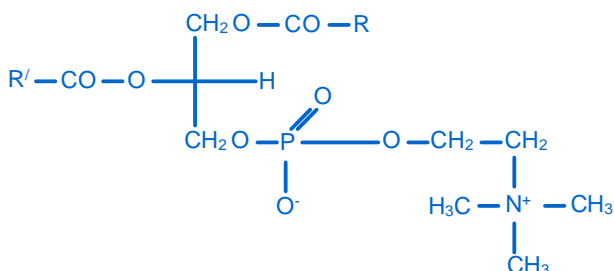
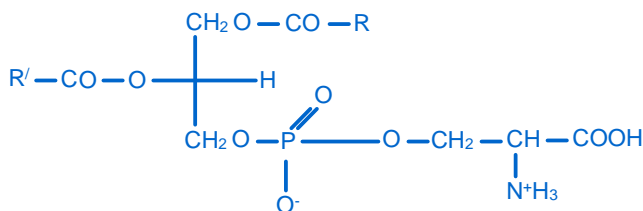
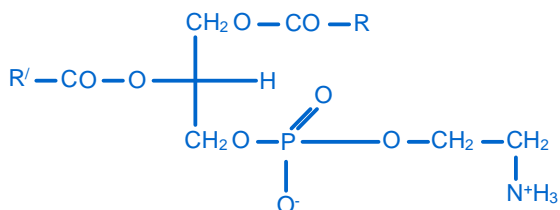
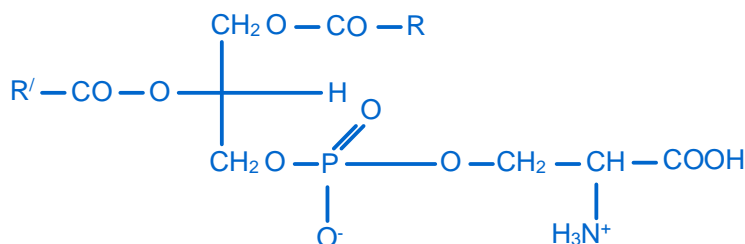
Fosfolipidlarda L- glitsero-3- fosfatning S-1 va S-2 holatdagi spirt gidroksillari yog kislotalar bilan efirlangan bo'ladi.

Aksariyat, tabiiy fosfolipidlarda S-1 holatdagi spirt gidroksili to'yingan, S-2 holatdagi spirt gidroksili esa to'yinmagan yuqori molekulyar yog kislotalari bilan efirlangan bo'ladi. Bunday to'zilishli birikmalar L- fosfatid kislotalar (I) deb ataladi.



Organizmدا (rN - 7,4) fosfat kislotaning erkin gidroksillaridan biri ionlangan holda (II) bo'lishi aniqlangan.

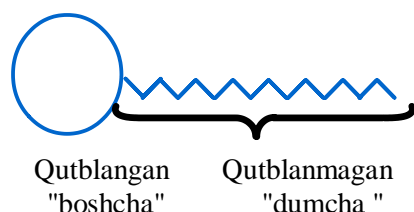
Fosfolipidlarda L-fosfatid kislota molekulasidagi fosfat kislota qoldigi o'z navbatida serin, kolamin va xolin bilan murakkab efir hosil qilib birikkan bo'ladi:



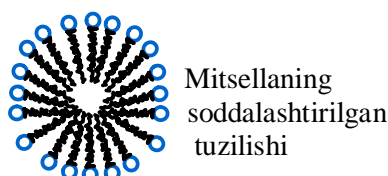
18.5.2. LETSITINLAR

Tarkibida kolamin yoki serin saqlagan fosfolipidlar kefalinar, xolin saqlagan fosfolipidlar esa letsitinlar deb ataladi. Fosfolipidlar o'z molekulasida kislota qoldigini va aminoguruhni saqlagani uchun, aminokislotalar kabi ichki to'zlar xolida bo'ladi.

Tabiatda yuqorida ko'rib u'tilgan murakkab efir to'zilishli



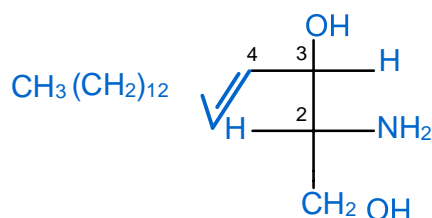
Shunday tuzilish tufayli fosfolipidlar suvli fazada mitsellalar hosil qilib, ularda qutblanmagan "dumcha"lar mitsellaning ichida, qutblangan "boshcha"lar esa tashqarisida joylashadi:



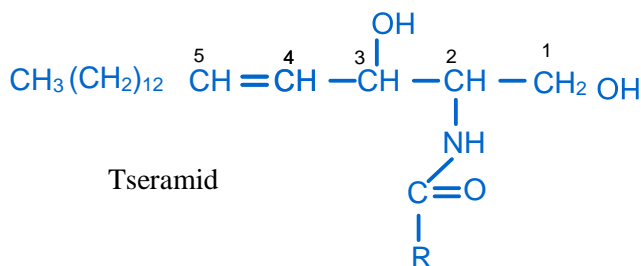
Fosfolipidlarning emulsiya hosil qilish ta'siri ana shunga asoslangan. Fosfolipidlar yog zarrachalarini o'z ichiga o'rab oladi va suvda turgun emulsiyani hosil qiladi. Sut yogining suvdagi emulsiyaga eng xos misol bo'lib, bu emulsiyada emulgator rolini fosfolipidlar bajaradi.

18.5.3. SFINGOLIPIDLAR

Sfingolipidlar glitseridlarning to'zilish analoglari bo'lib, ular molekulasida glitserin o'rnida sfingozin asosi bo'ladi. Sfingozin asosi kimyoviy jihatdan o'zun zanjirli ikki atomli aminospirt bo'lib, undagi qo'sh bog trans - konfiguratsiyaga, S-2 va S-3 assimetrik uglerod atomlari esa D - konfiguratsiyasiga ega.



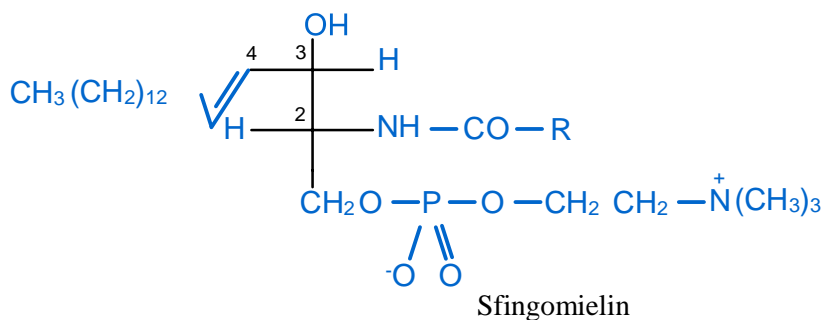
Sfingozin



Tseramid

Sfingolipidlarning namoyandasi sifatida tseramidlarni keltirish mumkin. Tseramidlar sfingozining N-atsilli hosilalari bo'lib, ularda sfingozinning aminogruppasi yog kislotalar bilan atsillangan bo'ladi.

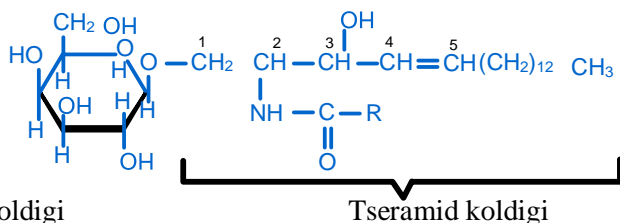
Sfingomielinlar - Sfingolipidlarning muhim guruhini tashkil qiladi, ular birinchi marotaba nerv tukimalarida aniqlangan. Sfingomielinlar tseramidlarning hosilalari bo'lib, tseramidlardagi S-1 gidroksili fosforilxolin guruhlari bilan atsillanganda hosil bo'ladi:



18.5.4. GLIKOLIPIDLAR

Glikolipidlar tarkibida uglevod qoldiqlari, ko'pincha D- galaktoza saqlanadi, ular fosfat kislotasi va u bilan boglangan azotli asos qoldiqlarini saqlamaydi. Glikolipidlarning tipik namoyandalari - tserebrozidlar va gangliozidlar bo'lib, ular molekulasida sfingozin aminospirti saqlanadi va shuning uchun ham ularni bir vaqtning o'zida sfingolipidlar deb atash ham mumkin.

Tserebrozidlar nerv hujayralari qobigini tarkibiga kiradi, ular molekulasida tseramid qoldigini D-galaktoza yoki D-glyukoza bilan β -glyukozid bogi orqali boglangan bo'ladi:



Gangliozidlar uglevodlarga boy murakkab lipidlar bo'lib, ular birinchi marta miyadan ajratib olingan. Kimyoviy tuzilishi jihatdan gangliozidlar tserebrozidlarga o'xshash moddalar bo'lib, ularda tserebrozidlardagi monosaxarid qoldigini o'rnida murakkab oligosaxarid qoldigini bo'ladi.

Glikolipidlar hujayra membranasining tashqi sirtiga joylashgan bo'lib, turli signallarni (nerv impulsi, gormon ta'siri, zaharli moddalar ta'siri va boshqalarni) qabul qilishda va hujayra protoplazmasiga utkazib berishda katta rol uynaydi.

19 BOB

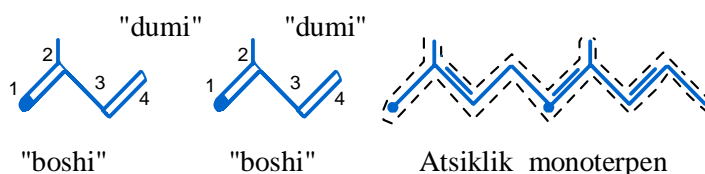
SOVUNLANMAYDIGAN LIPIDLAR

Ishkoriy yoki kislotali muhitda gidrolizlanmaydigan lipidlar sovunlaymaydigan lipidlar deb ataladi. Ularga asosan terpenlar va steroidlar kiradi. Terpenlar o'simliklarda uchraydi, steroidlar inson va hayvonlarda uchraydi. Har ikkala guruh moddalar uchun umumiylik - ularning izopren qismlaridan to'zilganligidir. Izopren qismlaridan to'zilgan birikmalar esa izoprenoidlar deb ataladi.

19.1 TERPENLAR

Terpenlar tabiiy birikmalarning katta bir guruhi bo'lib, ikki va undan ortiq ochiq yoki yopiq zanjir holida birikkan izopren qoldiqlaridan iborat. Terpenlar molekulasidagi izopren qoldiqlari o'zaro izopren qoidasiga binoan birikkan. Bu

qoidaga ko'ra bir izopren molekulasining birinchi uglerod atomi ("boshi") boshqa izopren qoldigining to'rtinchi uglerod atomi ("dumi") ga birikadi. Masalan:



Molekulasidagi izopren qoldiqlarining soniga ko'ra terpenlar quyidagicha tasnif qilinadi: $(S_5N_8)_2$ yoki $C_{10}H_{16}$ formulaga to'g'ri keladigan uglevododlar - monoterpenlar, $(S_5N_8)_3$ yoki $C_{20}H_{24}$ ga to'g'ri keladiganlari - seskviterpenlar, $(S_5N_8)_4$ yoki $S_{20}N_{32}$ - diterpenlar, $(S_5N_8)_6$ yoki $S_{30}N_{48}$ - triterpenlar, $(C_5H_8)_8$ yoki $S_{40}N_{64}$ - tetraterpenlar deyiladi. Terpenlarning hosilalari, birinchi navbatda kislorod saqlagan hosilalari, terpenoidlar deb yuritiladi.

Monoterpenlar, seskviterpenlar va diterpenlar efir moylari tarkibiga kiradi. Triterpenlar saponinlar tarkibida, tetraterpenlar esa tabiatda ko'p uchraydigan karotinoidlar tarkibida bo'ladi.

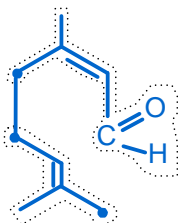
Tuzilishiga ko'ra hamda molekulasidagi tsikllarning soniga ko'ra terpenlar quyidagi to'rt guruhga bo'linadi:

1) ochiq zanjirli gerpenlar (molekulasida ikkita yoki uchta qo'sh bog bo'ladi); 2) bir halqali terpenlar (molekulasida bitta halqa va ikkita qo'sh bog bo'ladi); 3) ikki halhali terpenlar (molekulasida ikkita halqa va bitta qo'sh bog saqlanadi); 4) uch halqali terpenlar (molekulasida uchta halqa bo'ladi). Terpenlar tabiatda ignabargli daraxtlarning sharbati va smolasida, shuningdek, qator o'simliklarning efir moylarida uchraydi. Efir moylari ximiyaviy jihatdan bir jinsli emas. Efir moylarda terpenlar bilan bir qatorda spirt, aldegid, keton va boshqa organik birikmalar guruhiga oid bo'lgan har xil moddalar bo'ladi.

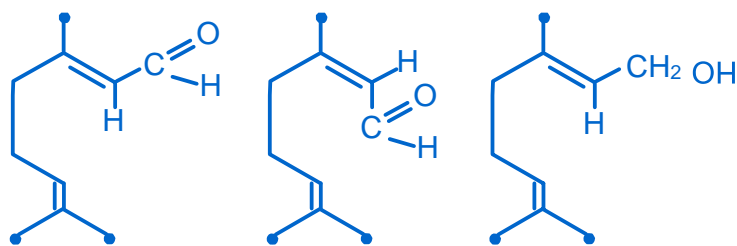
19.2. OCHIQ ZANJIRLI TERPENLAR

Ochiq zanjirli terpenlarga xmel moyida uchraydigan mirtsen, atirgul moyida uchraydigan geraniol spirt, marvaridgul hidini eslatadigan linalool spirt, evkalipt moyida bo'ladigan tsitral va boshqalar misol bo'la oladi.

Tsitral $C_{10}H_{16}O$ -atsiklik monoterpen bo'lib, uning uglerod skeleti "boshi" "dumiga" tipi bo'yicha birikkan ikkita izopren qoldigidan tuzilgan.



Tsitral ko'pchilik efir moylarda uchraydi. U, ayniqsa, limon moyida ko'p miqdorda bo'ladi. Tsitral uchun geometrik izomeriya mavjud bo'lib, uning ikkita p-diasteroizomeri - tsitral a va tsitral ma'lumdir:



Tsitral a , geranial
(trans-izomer)

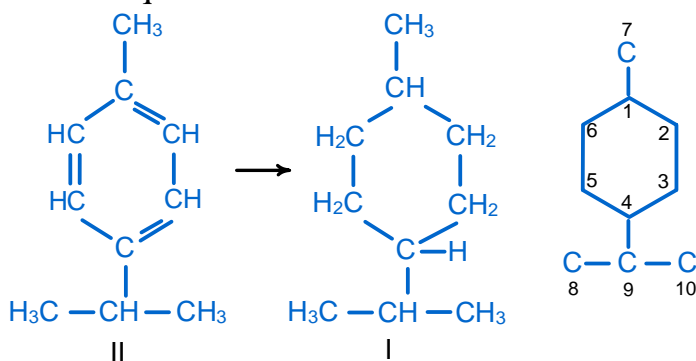
Tsitralni yuqorida formulasi keltirilgan geraniol spirtning oksidlanish mahsuloti deb qarashimiz mumkin.

Tsitral utkir limon hidli sargish moydir. Tibbiyotda, asosan, keratit, qon'yunktivit kabi ko'z kasalliklarini davolashda ishlatiladi. U ogrikni qoldiruvchi va yalliglanishni davolovchi ta'sir ko'rsatadi.

19.3. BIR ChALKALI TERPENLAR

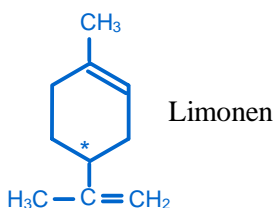
Bir halqali terpenlar va ularning kislorodli birikmalarini mentan qatoridagi uglevododrlarning hosilalari deb qarash mumkin. Shuning uchun ham bir halqali terpenlar mentan qatorining terpenlari deb ataladi.

Mentan (I) ni yoki n - metilizopropilsiklogeksanni to'liq gidrogenlangan tsimol (II) deb qarashimiz mumkin. Mentanning o'zi tabiatda uchramaydi. U suyuqlik bo'lib, tsimolni gidrogenlab olinadi. Mentanning ko'p sonli hosilalarini atashni osonlashtirish maqsadida uning formulasidagi uglerod atomlari quyida ko'rsatilganidek tartibli raqamlanadi:



Bir halqali terpenlarning namoyandasi - limonendir.

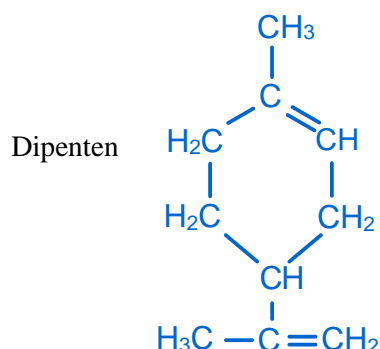
Limonen molekulasida ikkita qo'sh bog bo'lib, ulardan biri halqadir. Birinchi va ikkinchi atom uglerod atomlari orasida, ikkinchisi esa uchta uglerodli yon zanjirda saqlanadi:



Limonenning tuzilishi rus olimi E. E. Vagner tomonidan aniqlangan. Limonen molekulasida bitta xirallik markazi bor (u yuldo'zcha bilan belgilangan), shuning

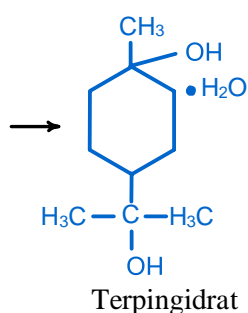
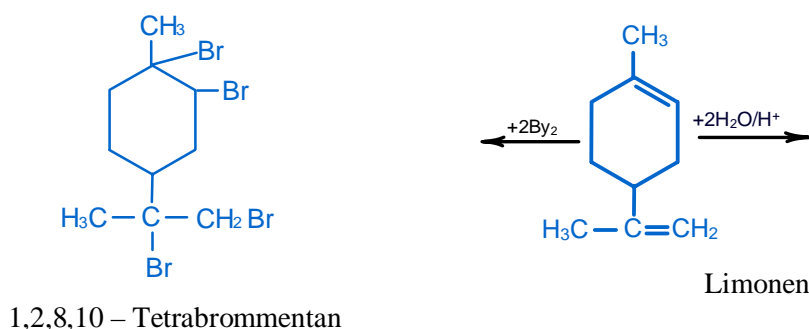
uchun u bir juft enantiomerlar kurinishida uchraydi. (+) -Limonen apelsin, selderey va zira moyida, (-) - limonen esa limon va archa moyida uchraydi.

Ratsemat limonen dipenten deb ham ataladi. Uni olish uchun ikki molekula izopren 300⁰S da qizdirib polimerlanadi:



Dipenten skipidarning ba'zi bir turlarida, masalan, frantso'z skipidarida bo'ladi. Shuningdek, kauchuk quruq haydalganda ham dipenten hosil bo'ladi.

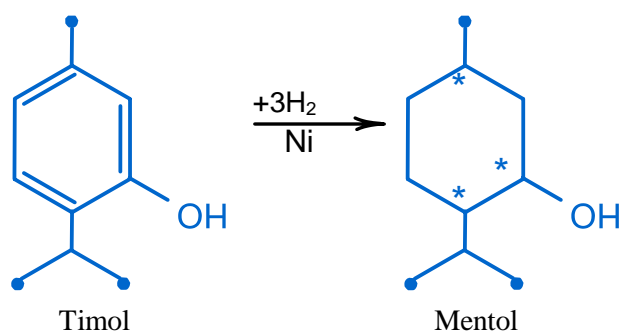
Limonen kimyoviy xossalari jihatdan alkenlarning xossalarini qaytaradi: bromni va suvni biriktirib oladi. Bromni biriktirganda 1, 2, 8, 10-tetrabrommentan, suyultirilgan sulfat kislota ishtirokida gidratlanganda esa terpin hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan terpin yoki 1,8-mentandiol bir molekula suv bilan kristallanib terpingidratga utadi. Terpingidrat kristall modda bo'lib, 115-117⁰S da suyuqlanadi. U tibbiyotda bronxit kasalligida balgam ko'chiruvchi vosita sifatida, ba'zi hollarda esa antiseptik va kuchsiz siydik haydovchi modda sifatida qo'llanadi.

Mentanning tibbiyotda ishlatiladigan kislrodli hosilalaridan yana biri mentoldir.

Mentol yoki 3-mentanol yalpiz moyida ko'p bo'ladi. Yalpiz moyida mentol ham sof holda, ham sirka kislota bilan birikkan murakkab efir holida bo'ladi. Odatda, mentol yalpiz moyidan ajratib olinadi yoki timolni gidrogenlab sintezlanadi:

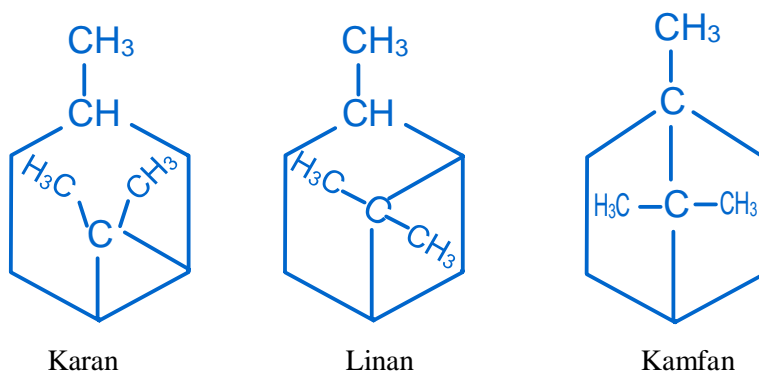


Mentol 42,5⁰ S da suyumanadigan yalpiz hidli kristall modda. U suvda yomon organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi. Molekulasida uchta xirallik markazi bo'lgani uchun mentol optik faoliyatga ega. Mentol teriga surkalganda terini sovitadi, shu tufayli u bosh ogriganda tinchlantiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. Shuningdek, mentol antiseptik xossaga ham ega va, ko'pincha, burun va tomokning shilliq pardalari yalliglanganda qo'llanadi.

19.4. BITSIKLIK TERPENLAR

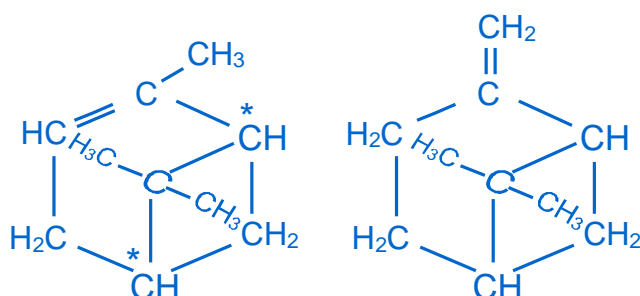
Ikki halqali terpenlar molekulasida ikkita halqa bo'ladi. Kimyoviy reaksiyalarda ular ikki atom bromni biriktirib oladi, demak, ikki halqali terpenlar molekulasida bitta qo'sh bog saqlanadi.

Uglerod zanjirining tuzilishiga ko'ra ikki halqali terpenlar bir necha guruhga bo'linadi. Ulardan karan, pinan va kamfan guruhlariga kiruvchi terpenlar diqqatga sazovordir:



Ikki halqali terpenlarning eng ahamiyatlisi - pinan guruhiga kiradigan pinendir.

Pinen. Qo'sh bogning joylanishiga ko'ra α - va β -pinenlar mavjud bo'lib, ular terpentin moyining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi:

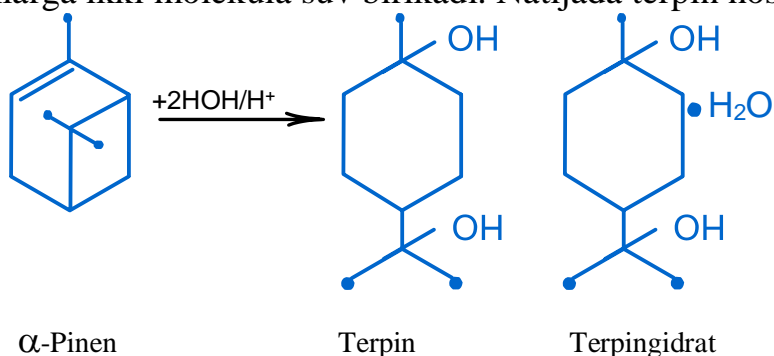


α -Pinen

β -Pinen

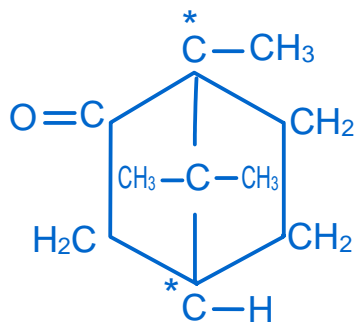
α - Pinen 155-156⁰C da, β -pinen esa 162-163⁰C da qaynaydigan suyuqlik. Pinenlarning tuzilishini ham rus olimi E. E. Vagner aniqlagan. Pinen molekulasida ikkita xirallik markazi mavjud, shuning uchun uning o'ngga va chapga buruvchi optik faol izomerlari hamda optik faol bo'lmagan ratsemi mavjud.

Kimyoviy xossalari jihatdan pinen galogenlarni, vodorod galogenidlarni, suvda biriktirib oladi. Birikish reaksiyalari ko'pincha to'rt a'zoli halhaning o'zilishi bilan boradi. Masalan, α - pinenga 25-30 % li sulfat kislota o'zok ta'sir ettirilganda pinen molekulasidagi qo'sh bog hamda turt a'zoli halqa o'ziladi va bo'shagan valentliklarga ikki molekula suv birikadi. Natijada terpin hosil bo'ladi:

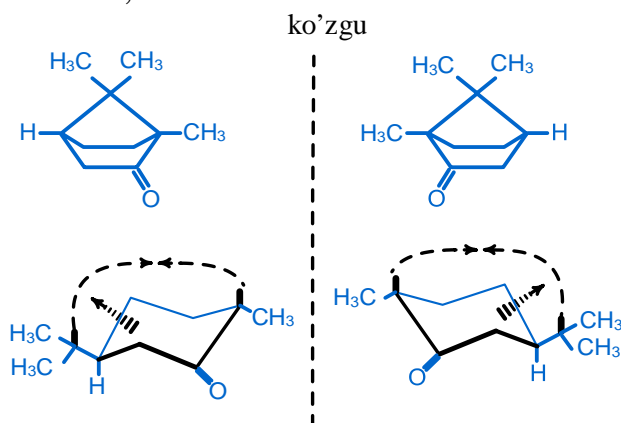


Avval aytib utilganidek, kristallga tushayotgan terpin bir molekula suv bilan birikib terpingidratga aylanadi.

Kamfora. Kamfora kimyoviy jihatdan kamfanning kislorodli hosilasi - ikki halqali ketondir:

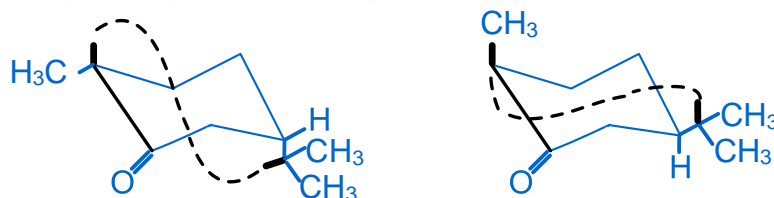


Kamfora ikkita xirallik markaziga ega, shuning uchun u turtta fazoviy izomerlar (n=4) kurinishida bo'lishi kerak. Biroq, hozir kamforaning faqat bir juft enantiomerlari ma'lum, xolos.



Kamforaning enantiomerlari va ko'priqli boglanishning hosil bo'lishi

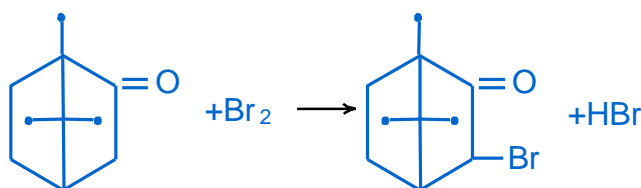
Char ikkala enantiomerlarda ko'priqli boglanish tsis - bog'lar hisobiga ulanadi, ikkinchisi enantiomerlar juftining hosil bo'lishi da halqa trans - bog'lar hisobiga ulanishi kerak, bu esa fazoviy qiynchiliklar tufayli mumkin emas (yugon chiziqlar bilan ko'priqli hosil qiladigan bog'lar ko'rsatilgan):



(+) - Kamfora Yaponiyada o'sadigan dafna daraxtidan olinadi. Sintezlab olinadigan kamfora - ratsemat kamforadir. (-) - Kamfora pixta moyidan, ya'ni oq qaragayning efir moyidan olinadi.

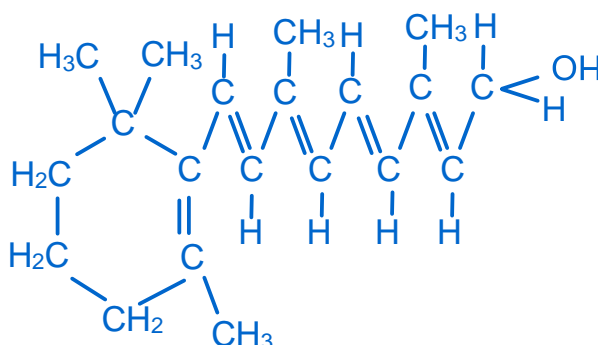
Kamfora - kristall modda bo'lib, o'ziga xos xidga, uyuvchan va achchiq ta'mga ega. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi. Tibbiyot amaliyotida kamforaning hamma turlari, ya'ni o'ngga va chapga buruvchi izomerlari hamda ratsemati qo'llanadi. Kamforaning moydagi eritmasi oleum Camphorae yurak faoliyatini yaxshilash uchun, ba'zi hollarda esa balgam ko'chiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. Sanoatda tselluloid ishlab chiqarishda hamda tutunsiz porox olishda ishlatiladi. Bromkamfora - kamfora hidiga o'xshash hidli kristall modda, suvda erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi.

Kamfora molekulasidagi karbonil guruh yonidagi SN₂ ning vodorod atomlari, boshqa halqali ketonlarda bo'lgani kabi ko'zgaluvchandir. Shuning uchun ham kamforaga brom ta'sir zttirilganda shu metilen guruh vodorodlaridan biri bromga o'rin almashinadi:



Bromkamfora yurak faoliyatini yaxshilovchi hamda markaziy nerv sistemani tinchlantiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

Diterpenlar. Diterpenlarga A1 darmondori yoki retinol kiradi. A1 darmondori o'sish, rivojlanish darmondorisi hisoblanadi. Tabiiy A1 darmondorining yon zanjiri boshidan ohirigacha trans - qonfiguratsiyaga ega:



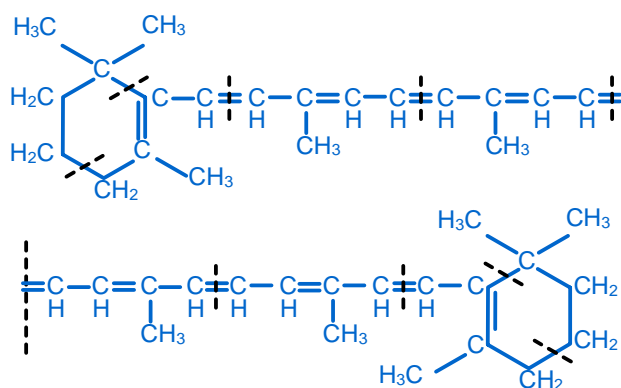
A1 darmondori o'simliklarda tayyor holda saqlanmaydi. U sutda, sariyogda, tuxum sarigida, ayniqsa baliq moyi va hayvonlar jigarida ko'p miqdorda bo'ladi. Toza A1 darmondori moylarda oson eriydigan, sarik rangli kristall modda. Ovqatda A1 darmondori etishmaganda organizmning o'sishi, rivojlanishi to'xtaydi, kishi vazni kamayib ketadi, ko'zning mugo'z pardasi - eng ustki tiniq pardasi kovjirab koladi, yuqumli kasalliklarga qarshilik ko'rsatish qobiliyati susayadi. A1 darmondori etishmaganda shabko'rlik boshlanadi.

Kimyoviy xossalari jihatdan A1 darmondori birlamchi spirtlarning hamda oralatma qo'sh bogli birikmalarning xossalarini namoyon qiladi.

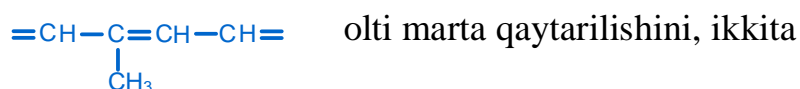
Tetraterpenlar. Bu guruhga karotinoidlar deb nomlanuvchi tabiiy moddalar kiradi. Karotinoidlar - tabiiy pigmentlar - bo'yalgan moddalar bo'lib, tuzilishi ji-atdan sabzi va boshqa o'simliklarda, shuningdek hayvon yogida saqlanadigan qizil pigment karotinga yaqindir. Karotinoidlar odatda murakkab aralashmalar holida uchraydi. Karotinoidlar molekulasida qator oralatma qo'sh bog'lar bo'lishi tufayli ular polienlar turkumiga kiritiladi. Karotinoidlarga uglevodorodlar, ularning oksid- va okso hosilalari, oksid hosilalarning efirlari hamda kislotalar sinfiga kiradigan 60 dan ortiq moddalar kiradi.

Karotin $S_{40}N_{5b}$ polien uglevodorod bo'lib, birinchi marta 1831 yili qizil kristallar holida sabzidan ajratib olingan.

U ko'pchilik mevalarda, sutda, sariyog tarkibida uchraydi. Keyinchalik karotin sof modda bo'lmay, balki uchta izomerlar - α -, β 1 - va γ - karotinlarning aralashmasi ekanligi aniqlandi. Bu aralashmada β - karotinning miqdori 85 % ni tashkil qiladi. β - Kartotin formulasi uni ozonlash yuli bilan aniqlangan:



β -Karotin molekulasida ikkita trimetiltsiklogeksen halqasi 18 ta uglerod atomidan to'zilgan o'zun zanjir bilan boglangan. Bu o'zun zanjirda to'rtta metil guruh va to'qqizta oralatma qo'sh bog mavjud. β - Karotin molekulasida beshta uglerodli shoxlangan zanjir



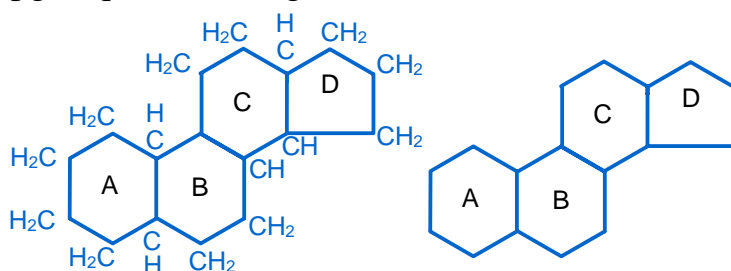
izoamil radikali mavjudligini ko'rish mumkin. β -Karotin qo'sh bog'larning trans-qonfiguratsiyasi xosdir.

Karotinlarning ahamiyati juda katta, chunki organizmda karotinaza fermenti

ta'sirida ulardan A1 darmondori hosil bo'ladi. Shu bosidan ular A1 provitaminlari deb ataladi. β - Karotin bilan A1 darmondori formulalari solishtirilsa, β - karotin ikki molekula A1 darmondori yigindisidan iborat ekanligini ko'rish mumkin. Haqiqatan ham organizmda bir molekula β - karotindan ikki molekula A1 darmondori hosil bo'ladi.

19.5. STEROIDLAR

Steroidlar steran (tsiklopentanpergidrofenantren) ning hosilalaridir. Tsiklopentanpergidrofenantren – to'liq gidrogenlangan fenantren va tsiklopentandan tashkil topgan qondensirlangan sistemadir.

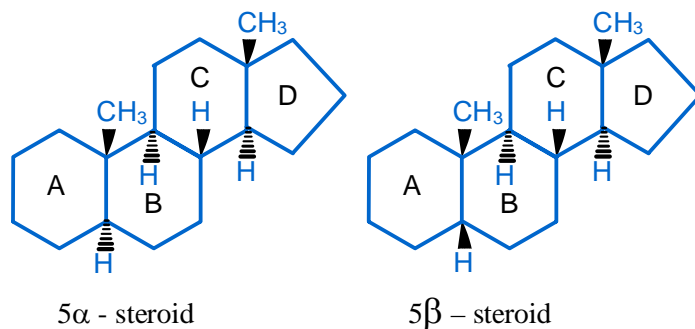


Steroidlarga quyidagi birikmalar:

1) sterinlar va ularga yaqin bo'lgan D guruh darmondorilari; 2) ut kislotalar; 3) buyrak usti bezi gormonlari; 4) jinsiy gormonlar; 5) "yurak" glikozidlarining agliqonlari; 6) saponinlarning steroid agliqonlari va ba'zi bir boshqa moddalar kiradi. Yuqorida nomlari qayd etilgan birikmalarning o'zi steroidlarning ni-oyatda ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatadi.

Steroidlarning fazoviy izomeriyasi. Almashinmagan steran molekulasidagi oltita umumiy uglerod atomlari asimmetrii uglerod atomlari bo'lib, u oltmish turtta fazoviy izomerlarga ega ($n=64$). Kolgan uglerod atomlaridagi vodorodlar o'rinbosarlarga almasha, mumkin bo'lgan fazoviy izomerlarning soni yana am oshib ketadi. Biroq tabiatda steroidlarning faqat nisbatan ko'p bulmagan fazoviy izomerlari uchraydi. Steroidlar A va V, V va S, S va D alkalarining umumiy uglerod atomlaridagi vodorodlar yoki boshqa o'rinbosarlar tasavvurdagi halqa tekisligiga nisbatan xuddi tsis - va trans - dekalinlardagi kabi tsis - va trans - holatda bo'lishi mumkin. Tabiiy steroidlarda V va S halqalar hamma vaqt, S va D halqalar esa qariyb har doim trans - holatda birikkan bo'ladi. A va V halqalar esa trans holatda ham, tsis holatda ham birikkan bo'lishi mumkin. Steroidlarda hamma tsiklogeksan halqalari kreslo shaklida bo'ladi.

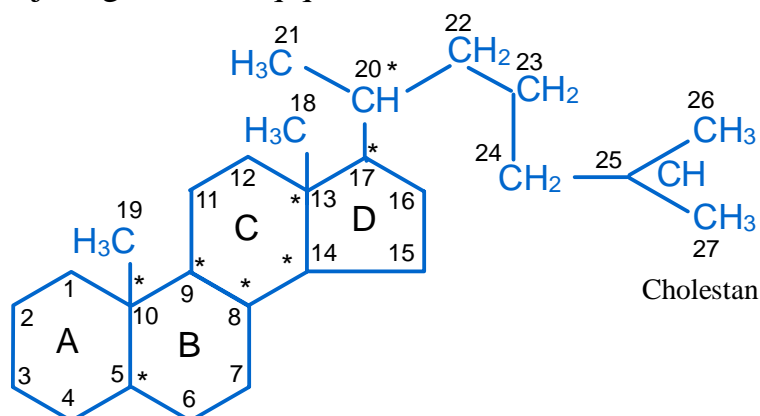
Umumiy uglerod atomlaridagi vodorodlar va o'rinbosarlarning tasavvurdagi halqalar tekisligining ostida yoki ustida joylashganligi tegishli ravishda π - va α - xarflari bilan belgilanadi. A va V halqalar birikishning fazoviy kimyosi beshinchi holatdagi vodorod atomining fazodagi holati bilan ko'rsatiladi: 5π - steroid A va V halqalarning trans - holatda birikkanligini, 5α - steroid esa tsis - holatda birikkanligini ko'rsatadi:



Steroidlarda fazoviy izomeriya vujudga kelishining yana bir muxim sababi uchinchi uglerod atomidagi qonfiguratsiyaning har xilligidir. Hamma tabiiy sterinlarning uchinchi uglerod atomidagi fazoviy qonfiguratsiya bir xil bo'lib, u α -qonfiguratsiya kabi belgilanadi. Ba'zi bir 3- oksisteroidlarda, masalan, ut kislotalarda, uchraydigan qarama-qarshi qonfiguratsiya π - qonfiguratsiya deyiladi. Formulalarni yozishda qonfiguratsiyalarning farkini ko'rsatish uchun uchinchi uglerod atomi bilan gidroksil orasidagi bog yo tutash yugon chiziq (α - qonfiguratsiya), yoki punktir (π - qonfiguratsiya bilan yoziladi).

19.6. STERINLAR

Sterinlar - polihalqali kristall holdagi spirtlar bo'lib, xolestan deb ataluvchi uglevodorodning hosilalari hisoblanadi. Cholestan tsiklopentan-pergidrofenanterindan S-10 va S-13 holatlarda metil guruhlarning hamda tsiklopentan halqasiga birikkan sakkizta ugleroddan tashkil toptan shoxlangan yon zanjirning mavjudligi bilan farq qiladi:



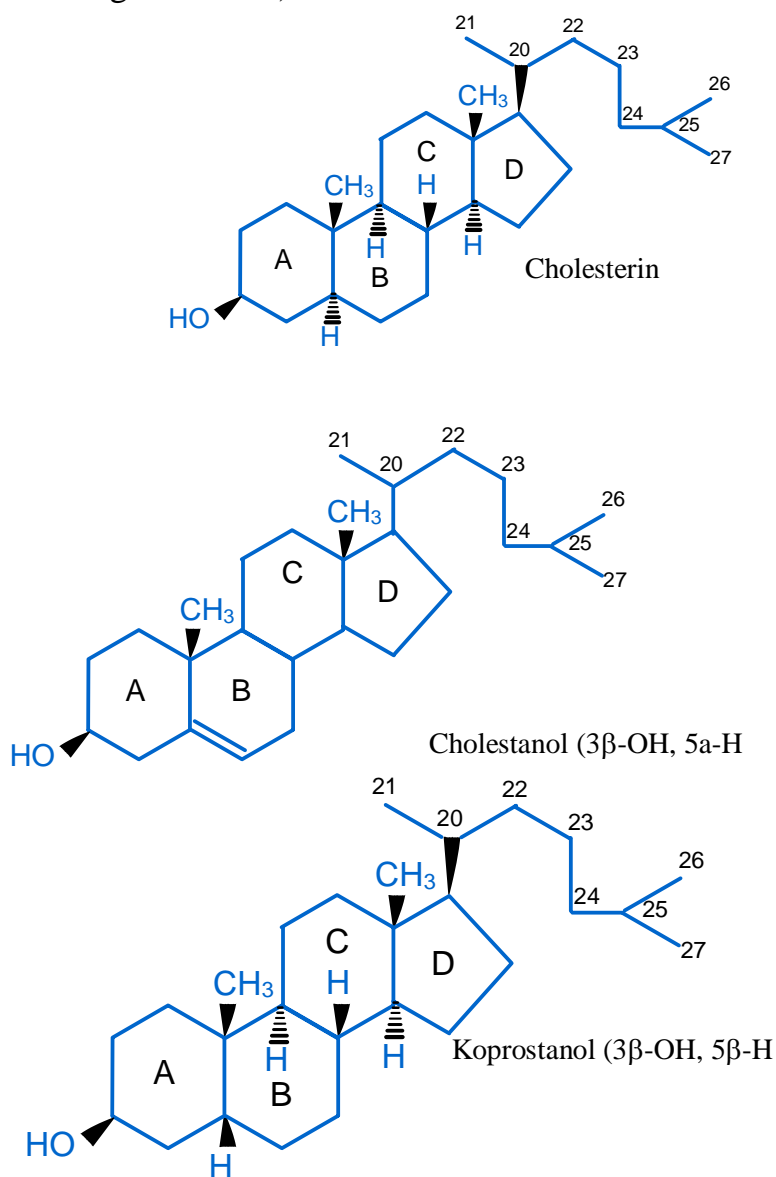
Chamma sterinlar xolestanning 3-oksi hosilalari hisoblanadi.

Cholesterin - zoosterinlarning eng ahamiyatli namoyandasidir. U organizmning hamma to'qimalarida, ayniqsa nerv to'qimalarida ko'p miqdorda uchraydi.

Cholesterin biologik membranalar tarkibiga kiradi. U birinchi marta ut toshidan ajratib olingan. Cholesterin xolestandan 3- holatda gidroksilning va 5- hamda 6- uglerod atomlari orasida qo'sh bogning mavjudligi bilan farq qiladi (qo'sh bog D harfi bilan belgilanib, uning yuqorisiga qo'sh bog nechanchi ugleroddan boshlanishini ko'rsatuvchi son qo'yiladi).

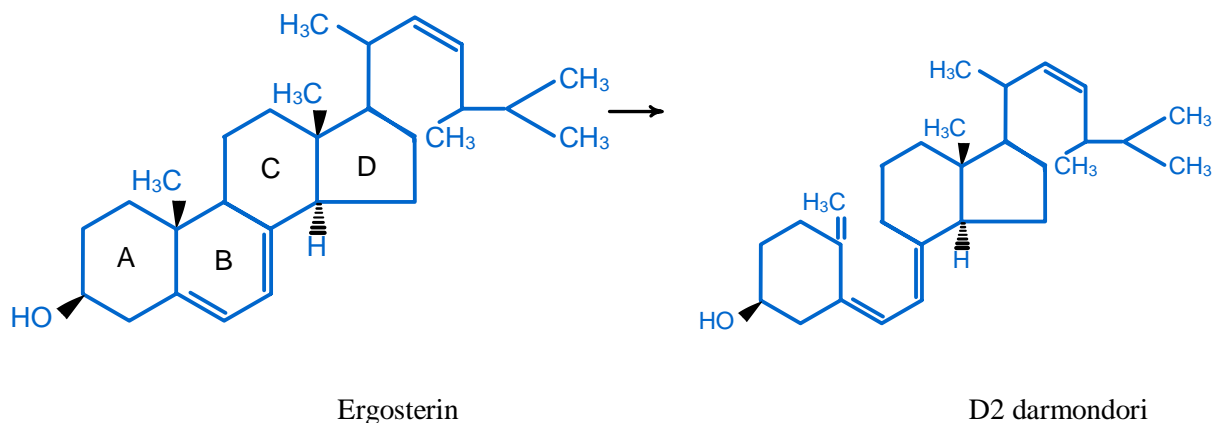
Cholesterin qaytarilganda qo'sh bog o'ziladi va ikkita vodorod atomi birikadi.

Bunda 5- uglerod atomida xirallik markazi paydo bo'lganligi tufayli digidroxolesterin ikkita fazoviy izomer shaklda - tsis - izomer va trans - izomer holida bo'ladi (N va SN₃ larning A/V halqalar sistemasining bir yoki qarama-qarshi tomonida joylashishiga nisbatan).



Tsis - digidroxolesterin koprostanol deb ataladi va organizmda axlat bilan birga ajralib chiqadi. Trans - digidroxolesterin α-xolestanol deb ataladi va, odatda, to'qimalardan xolesterin bilan birga qo'shimcha tarzida ajralib chiqadi.

Ergosterin - fitosterinlarning eng ahamiyatlisi hisoblanadi. Hamirturush tarkibida ko'p miqdorda saqlanadi va undan ajratib olinadi. Cholesterindan farqli ravishda ergosterin yon zanjiri bitta uglerod atomiga uzunroq (24 - uglerod atomidagi metil grupp) va molekulasida yana ikkita qo'sh bog saqlaydi. Bu qo'sh bog'lardan biri V halqada - D₇, ikkinchisi esa yon zanjirda - D₂₂ joylashgan. Demak, ergosterin molekulasi hammasi bo'lib uchta qo'sh bog saqlaydi. Molekulada orolatma qo'sh bog'lar - D₅ va D₇ mavjudligi tufayli ultrabinafsha sohada ergosterin uchun o'ziga xos bo'lgan yutilish spektri bo'lib, shu bilan ergosterinni boshqa sterinlardan farq qilish mumkin:



D- darmondori. Raxit kasalligining rivojlanishini oldini oladigan, tuzilishi jihatdan bir-biriga yaqin bo'lgan bir necha moddalar bo'lib, ular D- darmondori guruhiga birlashtirilgan. Ular ichida oz darmondori eng ahamiyatli bo'lib, tibbiyotda keng qo'llaniladi. D₂ darmondori sutda, sariyogda, tuxum sarigida, ayniqsa baliq moyida eng ko'p saqlanadi. Uni ergosteringa ultrabinafsha nurlar ta'sir etib olish mumkin. Bunda qator o'zgarishlar sodir bo'lib, pirovardida V ·alka o'ziladi va yana bitta – to'rtinchi qo'sh bog - D₁₀ vujudga keladi.

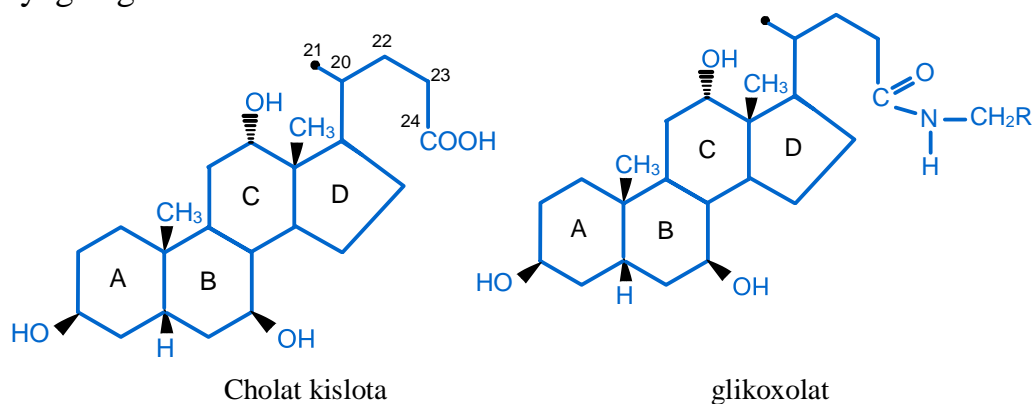
Aftidan, inson terisi ultrabinafsha nurlar bilan nurlanganda ham undagi ergosterin D₂ darmondoriga yoki unga yaqin moddalarga aylanadi.

D₂ darmondori rangsiz ninasimon kristall modda bo'lib, suvda erimaydi, moylarda esa juda oson eriydi. Molekulasida uchta orolatma qo'sh bog'lar bo'lgani uchun D₂ darmondori ultrabinafsha nurda o'ziga xos yutilish spektriga ega.

19.7. UT KISLOTALARI

Sterinlar, jumladan, xolesterin jigarda ut kislotalarga aylanadi. Quyida biz shu ut kislotalar bilan tanishamiz.

Holat kislota ut suyuqligida boshqa ut kislotalarga nisbatan eng ko'p miqdorda saqlanadi. Sterinlardan farqli ravishda ut kislotalar molekularidagi yon zanjir qisqa bo'lib, u karboksil guru· bilan tugaydigan beshta uglerod atomidan iborat. Cholat kislotada uchta gidroksil bo'lib, ular 3-, 7-, va 12- ·olatlarda joylashgan va a-qonfiguratsiyaga ega:



Boshqa ut kislotalar holat kislotadan gidroksil guruhlarning soni bilan farqlanadi. Masalan, dezoksixolat kislotada ikkita gidroksil guruh bo'lib, ular 3- va 12- holatlarda, litoxolat kislotada esa faqat bitta gidroksil guruh bo'lib, u 3- uglerod atomida joylashgan.

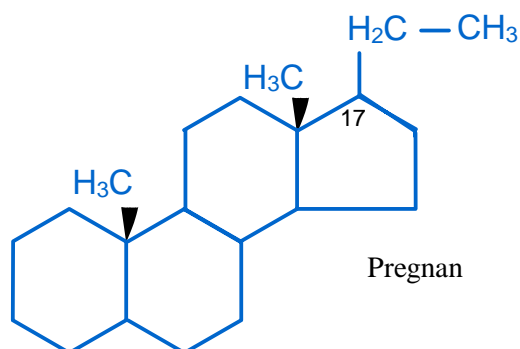
Ut suyuqligida ut kislotalar odatda boshqa moddalar bilan, jumladan, aminokislotalar bilan juftlashgan holda bo'ladi. Ana shunday juftlashgan ut kislotalarga misol qilib peptidsimon to'zilgan glixolat va tauroxolat kislotalarni ko'rsatish mumkin (yuqoridagi formulaga qarang).

Ut kislotalar juda muhim fiziologik ahamiyatga ega, chunki ular yoglarni emulsiyalab, ularning qonga so'rilishini osonlashtiradi.

Sof ut kislotalar suvda qiyinchilik bilan eriydi, ammo ularning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan to'zlari suvda yaxshi eriydi. Ut kislotalarning to'zlari suvning sirt tarangligini kuchli pasaytirib, yoglarning emulsiyalanishiga olib oladi. Bunday emulsiyalangan yoglarga lipaza fermenti to'liq ta'sir etib, yoglarning hazm bo'lishi osonlashadi.

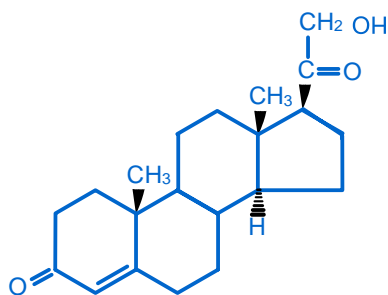
19.8. KORTIKOSTEROIDLAR

Buyrak usti bezining qobigidan modda almashinuvining har xil tomonlariga ta'sir ko'rsatadigan kirkka yaqin gormonlar ajratib olingan. Hamma kortikosteroidlar uglevodorod pregnanning hosilalaridir. Pregnan, o'z navbatida steran hosilasi bo'lib, S-10 va S-13 holatlarda ikkita metil guruhlarni, S-17 holatda esa etil guruhni saqlaydi:

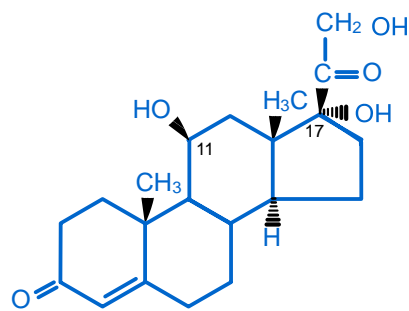


Ta'sir ko'rsatish tabiatiga ko'ra kortikosteroidlar, odatda, ikkita guruhga bo'linadi: mineral moddalar va suv almashinuviga ta'sir ko'rsatuvchi mineralokortikosteroidlar va, asosan, uglevodlar almashinuviga ta'sir ko'rsatuvchi glyukokortikosteroidlar. Mineralokortikosteroidlarning eng muhim namoyandasi dezoksikortikosteron bo'lib, molekulasining uchinchi holatida karbonil, to'rtinchida - qo'sh bog va un ettinchida - oksiatsetil -SO-SH₂ON guruhni saqlaydi. Dezoksikortikosteron organizmda natriy ionlarini ushlab qolib, kaliyni ajralib chiqishini kuchaytiradi. Bu esa o'z navbatida to'qimalarning suvni biriktirib olishini oshiradi.

Glyukokortikosteroidlarning eng muhim namoyandalaridan biri-gidrokortizondir:



Dezoksikortikosteron



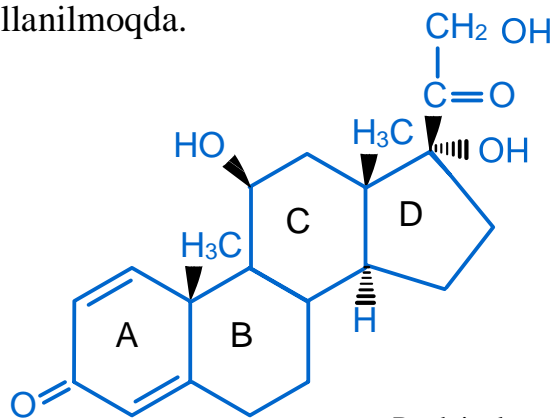
Gidrokortizon

Gidrokortizon tuzilishi jihatdan dezoksikortikosterondan farq qilib, S-11 va S-17 holatlarda ikkita gidroksil guruhlarni saqlaydi. S-17 holatdagi gidroksil guruh oksiatsetil guruhga nisbatan trans-holatda joylashgan.

Gidrokortizon glyukoza sintezlanishini kuchaytiradi, jigarda glikogenning tuplanishiga, qonda glyukoza miqdorining oshishiga olib keladi va modda almashinuvining borishiga qator ta'sir ko'rsatadi. Gidrokortizon, shunintdek, yalliglanishga qarshi davolash ta'siriga ham egadir.

Prednizolon yoki D1 - degidrogidrokortizon. Prednizolon - yoki sariq tusli kristall modda. Spirtida yaxshi eriydi, suvda erimaydi. U gidrokortizonning degidrogenlangan analogidir. Farmakologik ta'siri va faolligi bo'yicha prednizonga yaqin.

Hozirgi vaqtda tibbiyotda turli kortikosteroidlar va ularning sintetik analoglari keng qo'llanilmoqda.



Prednizolon

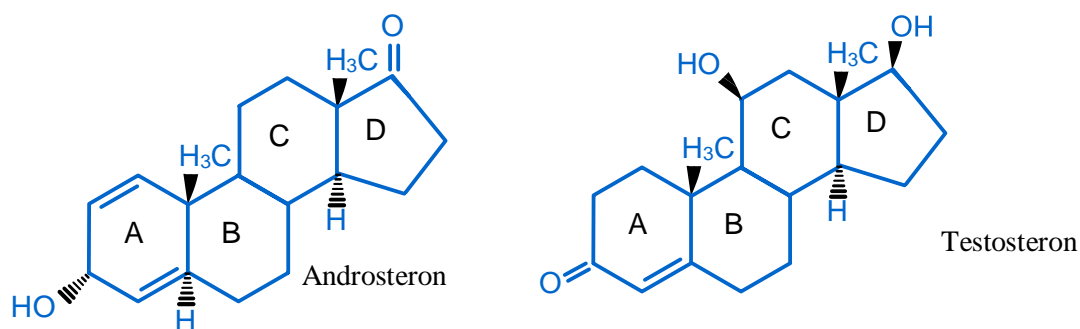
19.9. JINSIY GORMONLAR

Ayollar va erkaklar jinsiy bezlarida ishlab chikariladigan jinsiy gormonlar butun organizmga ta'sir ko'rsatadi. Ularning ta'siri erkak va ayollarning o'ziga hos kiyofasiga sabab bo'ladi. Jinsiy gormonlar qonga tushganda organizmda o'zgarishlarga uchraydi va shu holda siydik bilan ajratib chiqaziladi. Ajratib chiqazilayotgan moddalar organizmga dastlabki gormonlarning maxsus ta'sirini eslatuvchi ta'sir ko'rsatish xossasiga ega va shuning uchun ham jinsiy gormonlarga kiritiladi. Siydik bilan ajralib chiqadigan bunday gormonlar dastlabki moddalarga nisbatan anchagina kuchsiz ta'sir qilsa ham, bu moddalarning amaliy ahamiyati juda katta, chunki ularni jinsiy bezlardan ajratib olishdan

ko'ra siydikdan olish anchagina oson va iktisod jihatdan foydalidir.

19.9.1. Erkaklarning jinsiy gormonlari

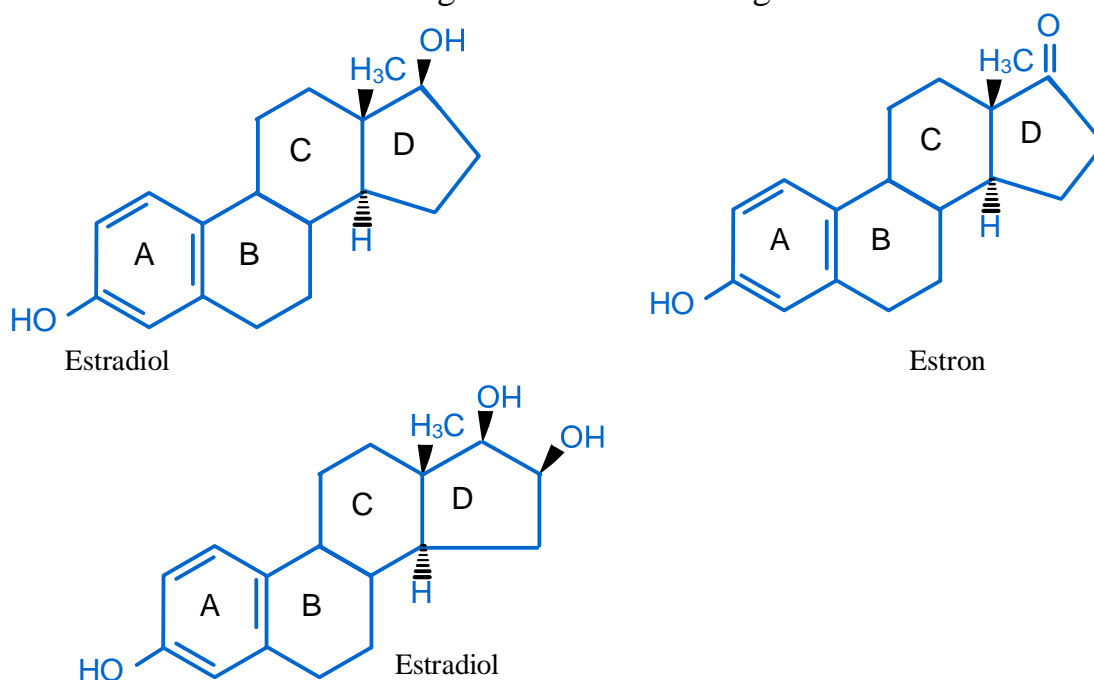
Bu guruh gormonlarning eng muhim namoyandalari testosteron va androsterondir. Testosteron urugdonda hosil bo'ladigan asosiy gormon bo'lsa, androsteron organizmda testosteronning kimyoviy o'zgarish mahsuloti bo'lib, siydik bilan ajralib chiqadi. Har ikkala gormon am uglevodorod androstanning hosilasidir:



Har ikkala gormon molekulasida sterinlardagi kabi ikkita metil guruhlar bor. Testosteron molekulasining A halqasida karbonil guruh bo'lib, u uchinchi holatda joylashgan. Karbonil guruh qo'sh bogi S-4 va S-5 oralgidagi qo'sh bog bilan o'zaro qon'yugirlangan, shuning uchun testosteron spektrning ultrabinafsha qismida o'ziga xos yutilish sohani beradi. Androsteron - testosteronning A halqasi gidrogenlanib, D-halqasi oksidlanishi hisobiga hosil bo'lgan gormondir.

19.9.2. Aellarning jinsiy gormonlari

Ayollarning jinsiy gormonlari yoki estrogen moddalar molekulasida aromatik halqa A mavjuddir. Ayollarning jinsiy gormonlaridan eng ahamiyatlilari - estradiol, estron va estrioldir. Ular uglevodorod estranning hosilalaridir:

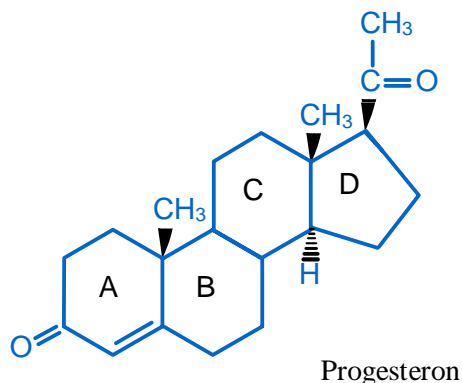


Bu birikmalardagi A -alka aromatik tabiatga ega bo'lgani tufayli S-3 holatdagi gidroksil kislotali (fenol) tabiatga ega.

S-10 holatda metil guruhning yo'qligi ayollar jinsiy gormonlari tuzilishining ikkinchi o'ziga xos xususiyatidir. Bu o'ziga xos xususiyat ularni erkaklar jinsiy gormonlaridan hamda sterinlar va ut kislotalardan ajratib turadi. Estradiol ayollar jinsiy gormonlarining eng muhimi bo'lib, tuxumdonda hosil bo'ladi va eng yuqori faollikka ega. Tuxumdondagi estradiol miqdori juda kamdir, chunonchi, 1,5 t. chu'chqa tuxumdoni qayta ishlanganda 12 mg kristall holidagi estradiol olingan. Estron va estriollar organizmda estradiolning oksidlanish mahsulotlari bo'lib, siydik bilan ajralib chiqadi. Homilador ayollar siydigidan ajratib olinadigan estriol estronga nisbatan kam faollikka ega bo'lishi ga qaramay, u qimmatli xossaga ega - u ogiz orqali qabul qilinganda faolligi kamaymaydi (ogiz orkali qabul qilinganda boshqa gormonlarning faolligi keskin kamayadi va shuning uchun ular odatda teri ostiga yuboriladi).

Hozirgi vaqtda yuqorida ta'riflangan jinsiy gormonlar va o'xshash ta'sirga ega bo'lgan ularga yaqin moddalar sintezlangan.

Gestogenlar. Tuxumdonning sariq tanasida bir qator gormonlar saqlanib, ular bachadonning faoliyatiga ta'sir ko'rsatadi. Bu moddalar gestogenlar deb yuritiladi. Progesteron eng faol gestogenlardan bo'lib, u suyuqlanish harorati 121°S va 128°S bo'lgan ikkita polimorf ko'rinishda bo'ladi. U kimyoviy tuzilishi bo'yicha to'yinmagan diketon bo'lib, undagi qo'sh bog bitta ketoguruh qo'sh bogi bilan qon'yugirlangandir:



Bu guruh birikmalarning asosida pregnan uglevodorodi yotadi.

Progesteron - oq kristall modda, suvda erimaydi, spirtida yaxshi, o'simlik moylarida esa qiyin eriydi. Progesteron tibbiyotda bachadondan qon ketishning ba'zi turlarida, bepushtlikda, homilani vaqtdan oldin tugilishiga yo'l qo'ymaslik maqsadlarida yo'llanadi. U moyli eritmalar holida muskullar ichiga yoki teri ostiga yuboriladi.

19.9.3. Polipeptid gormoni

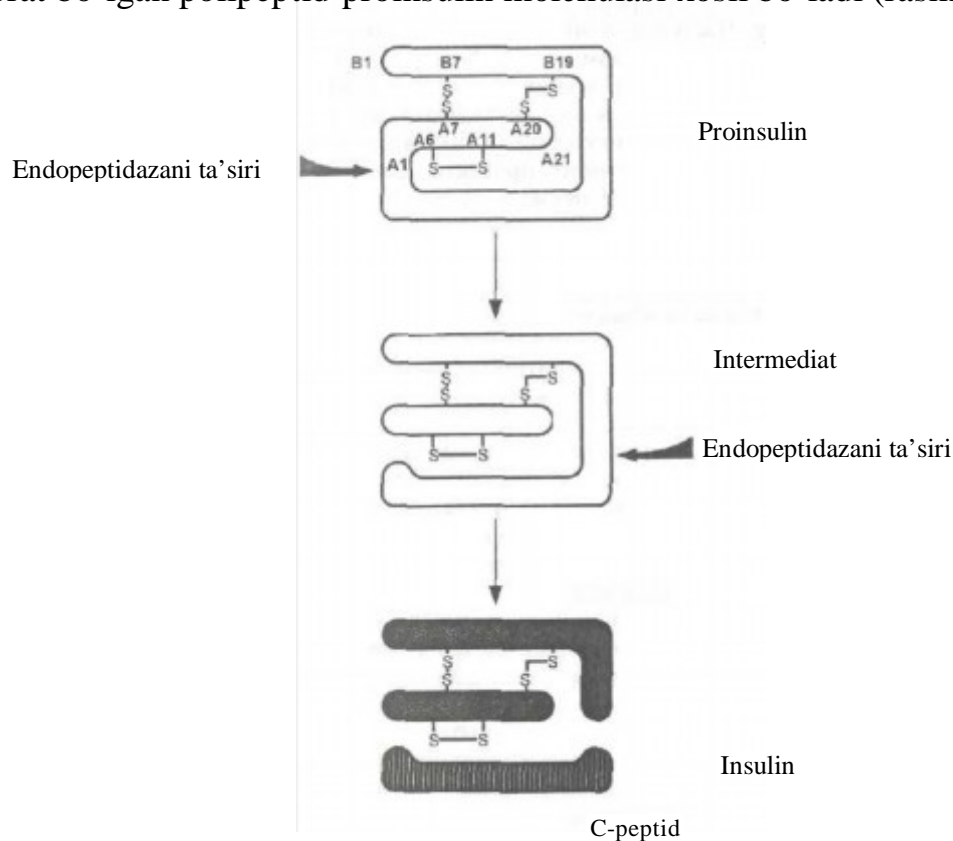
Insulin-polipeptid gormon bo'lib, oshkozon osti bezining β -to'qimalari tomonidan ishlab chiqariladi.

Insulin oqsilli tabiatga ega ekanligi 1928 y aniqlangan bo'lib, uning birlamchi

tuzilishi marta 1955 yili Sanger laboratoriyasida aniqlangan. Uning molekulasida kovalent disulfid ko'prigi bilan boglangan tsistein qoldiqli ikkita zanjirdan to'zilgan. Insulinning A zanjiri 21-ta aminokislota koldigi, B zanjiri esa 30-ta aminokislota qoldigidan to'zilgan.

Hozirgi vaqtda xayvonlarning 25 turida insulinning birlamchi tuzilishi aniqlangan. Ko'prok odam, cho'chqa va molnikilarning insulin molekulari bir-biriga yaqinligi aniqlangan. Odam insulinida treonin, cho'chqada – alanin, molda esa alanin va valin borligi aniqlangan.

Insulinni biosintez jarayonida birinchi navbatda 84-ta aminokislota qoldigidan iborat bo'lgan polipeptid-proinsulin molekulasida xosil bo'ladi (rasm 19.1).



Rasm 19.1 in vivo dagi insulin biosintezi

Insulin qandning miqdorini kamaytiruvchi vosita. Karbon suvlarning almashinishini nazorat qiladi, to'qimalar tomonidan glyukozani o'zlashtirishini kuchaytiradi, to'qimalarga glyukozani utishini engillashtiradi, glyukozaning o'zgarish maxsulotlarini xosil bo'lishi ni xamda mushaklardagi glikogenni sintezini tezlashtiradi, oqsillarni sintezini stimullashtiradi. Proinsulin esa bunday xossaga ega emas.

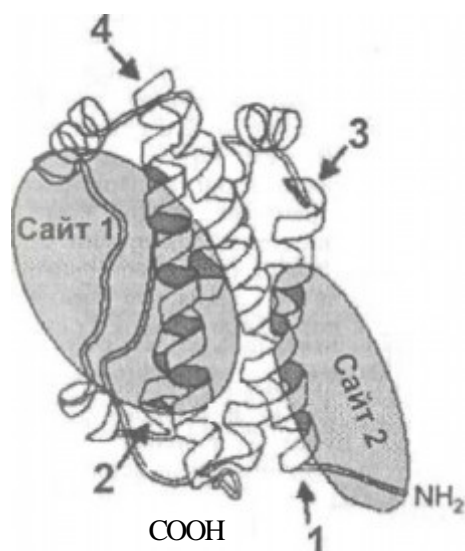
Insulinni diabet kasalligi bilan og'rikan bemorlarda insulin etishmovchiligi kuzatib boriladi. Bunday bemorlarning soni yildan-yilga ko'payib bormokda. Agarda 2000 yilda 150 mln diabetchiklar bo'lgan bo'lsa, 2025 yilda bularning soni ikki martaga ortishi kutilmokda.

Chozirgi kunda kandli diabet kasalligi davolashda ishlatiladigan insulin yagona dorivor vosita bo'lib xisoblanadi.

19.9.4. Odamni bo'yini usutiruvchi gormon

Odamni bo'yini ustiradigan gormon birinchi marta 1944 yili gipofizda ajratib olingan bo'lib uning asosiy endokrin funktsiyalari o'rganilgan. 1960 yilning boshlaridan boshlab buyi kichik bo'lgan (karlik) bolalarni keng ishlatilib kelmoqda.

Bunday gormon (somatotropin, somatotropin) polipeptid gormon bo'lib, ikkita disulfid bogi bilan boglangan 191-ta aminokislota qoldiqlarini saqlagan 4-ta asosiy α -spiralli oqsildir (rasm 19.2.).



Rasm 19.2. Odam buyini ustiruvchi gormonning fazoviy to'zilmasi.

Hozirgi kunda bu gormonni o'rganish borasidagi ilmiy izlanish ishlari davom ettirilmoqda.

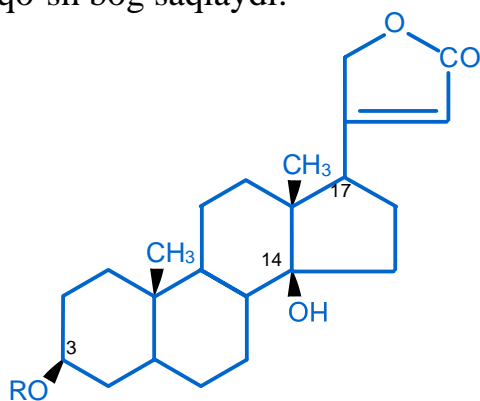
19.10. Yurak glikozidlari

Ba'zi bir usimliklarda, masalan, angishvonagul (*Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*), strofant (*strop "antus combe*) va boshqalarda juda kichik miqdorda yurak mushaklariga kuchli ta'sir qiladigan glikozidlar saqlanadi. Bu glikozidlar yurak glikozidlari deb yuritiladi.

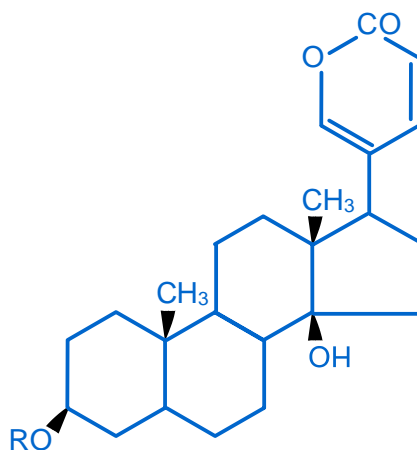
Yurak glikozidlari uta zaharli moddalardir. Qadimgi va o'rta asrlarda yurak glikozidlari saqlaydigan o'simliklar zahar olish uchun qo'llangan, biroq 1875 yili bu zaharli moddalarni juda kichik miqdorda yurak kasalliklarini davolashda muvaffaqiyat bilan qo'llash mumkinligi aniqlandi va shundan beri yurak glikozidlari tegishli o'simliklar barglarining damlamasi, ekstrakti va boshqa moddalari hoida qimmatbaho tibbiy vosita sifatida qo'llanib kelinmoqda. Yurak glikozidlarining tuzilishi juda murakkabdir. Yurak glikozidi gidrolizlanganda uning molekulasini bir necha oddiy shakar molekulasini va steroid tabiati maxsus agliqonga parchalanadi. Glikozidlarning agliqoni ko'pincha genii deb ham ataladi. Ba'zi bir glikozidlar

gidrolizlanganda shakar va genindan boshqa yana sirka kislota ham hosil bo'ladi.

Qator yurak glikozidlari geninlarining tuzilishi yaxshi o'rganilgan. Ular molekulasida tsiklopentanpergidrofenantren halqasi bo'lib, uning tsiklopentan qismi yurak glikozidlari uchun xos bo'lgan to'yinmagan lakton halqasi bilan boglangan. Yurak glikozidlari agliqonlarida besh a'zoli (γ - lakton) va olti a'zoli (δ - lakton) halqalar saqlanadi. Shunga ko'ra yurak glikozidlari ikkita guruhga bo'linadi: kardenolidlar -agliqon 23 ta uglerod atomi hamda lakton halqada bitta qo'sh bog saqlaydi va bufodienolidlar - agliqon 24 ta uglerod atomi hamda lakton halqada ikkita qo'sh bog saqlaydi:



Kardenolid

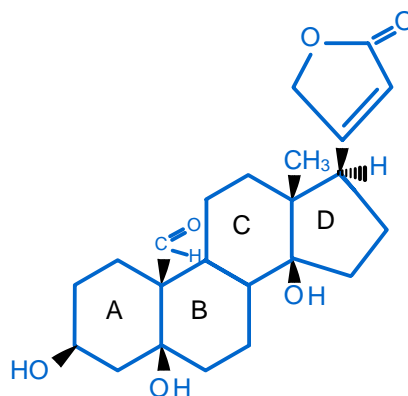
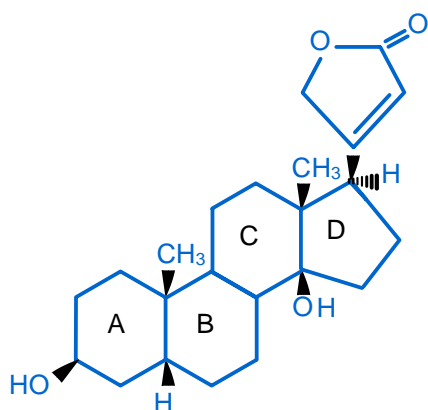


Bufodienolid

Molekulasida to'yinmagan lakton halqalari saqlagani uchun yurak glikozidlari ishqor ta'siriga turgun emas, chunki ishqor ta'sirida to'yinmagan lakton halqalar oson gidrolizlanadi.

Kardenolidlar yurak glikozidlarining katta guruhini tashkil qiladi: kardenolidlarning geninlari faqat o'simlikdan olinadigan glikozid holida uchraydi. Bufodienolidlar oz sonli o'simliklarda, masalan, dengiz piyozi - scilla maritimada uchrasada, ularning ba'zilar (stillar A) juda katta biologik faollik namoyon qiladi. Bufodienolidlarning geninlari tuzilishi jixatdan cho'lbaka zahariga yaqin.

Digitoksigenin - angishvonagul glikozidlari digitoksin va lanatozid A ning geninidir. Uning molekulasidagi tsiklopentan - pergidrofenantren xalqasida ikkita angulyar metil gurux va ikkita gidroksil bo'lib, bu gidroksillar S-3 va S-14 holatlarda joylashgan. S-3 xolatdagi gidroksil shakar qismi bilan birikib glikozidlar xosil bo'lishi da ishtirok etadi. S-17 xolatda tsiklopentan - pergidrofenantren xalqasiga to'yinmagan u lakton xalqasi birikkan.



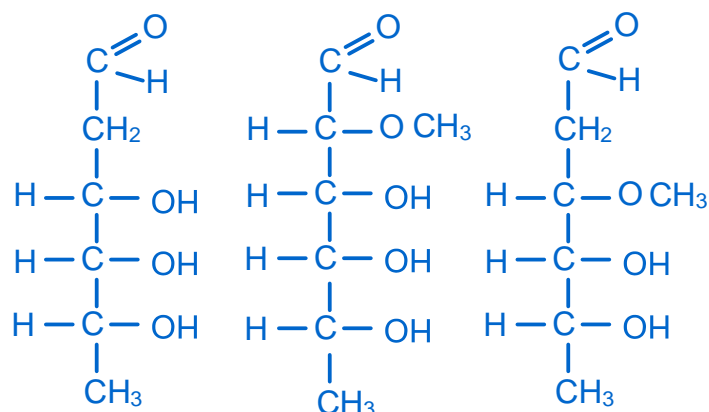
Digitoksigenin

Strofantidin

Digitoksigenindagi S-3 gidroksil halqalar tsis - konfiguratsiyaga ega.

Strofantidin - strofant usimligining glikozidi, strofantinning geninidir. U digitoksigenindan farqli ravishda o'z molekulasida S-10 holatda metil guruh o'rniga aldegid guruh va S-5 holatda gidroksil saqlaydi.

Yurak glikozidlari gidrolizlanganda, tuzilishi jihatidan o'ziga xos monosaxaridlar hosil bo'ladi. Chunonchi, D- digitoksoza, D- digitaloza, D- tsimmaroza shunday monosaxaridlar jumlasidandir:



D-digitoksoza

D-digitaloza D-tsimmaroza

Yurak glikozidlarining organizmga ta'siri steroid tabiatli agliqonlarga bogliq; shakar qoldiqlari glikozidlarning erishini (sof agliqon amalda suvda erimaydi) va, chamasi, yurak mushaklarini glikozidni tanlab qabul qilishini ta'minlaydi.