

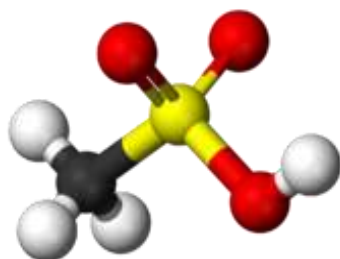
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

Husnutdin Muhitovich Shohidoyatov
Hamid O'tkirovich Xo'janiyozov
Habibulla Sayfullaevich Tojimuhamedov

Organik kimyo

2-Jild

5140500 Kimyo yo'nalishi
Oliy ta'lim muassasalari uchun darslik



Toshkent – 2014

Darslik 5140500 Kimyo yo'nalishi bo'yicha Davlat ta'lim standarti va organik kimyo fani dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, organik kimyoning barcha bo'limlarini o'z ichiga oladi. Unda organik birikmalarning turli sinflari, ularning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, fizikaviy, kimyoviy xossalari va ishlatilishi bayon qilingan. Organik reaksiyalarning mexanizmlari zamonaviy bilimlar asosida talqin etilgan. Unda 150dan ortiq Nobel mukofoti sovrindorlari va o'zbek olimlari ilmiy ishlarining natijalari to'g'risida ma'lumotlar berilgan. Organik birikmalar tuzilishini kimyoviy va spektral usullarda aniqlashga katta e'tibor qaratilgan. Har bir bob oxirida mavzuga oid savol va topshiriqlar berilgan.

Organik kimyo darsligi universitetlar va boshqa oliy o'quv yurtlarining kimyo yo'nalishidagi talabalariga mo'ljallangan. Undan maktab, akademik litsey, kollejlarning iqtidorli o'quvchilari, olimpiada qatnashchilari, yosh o'qituvchilar, hamda ilmiy tadqiqot institutlarining xodimlari ham foydalanishlari mumkin.

Учебник по органической химии подготовлен согласно Государственному стандарту образования и программе органической химии по направлению образования 5140500-Химия, охватывает все разделы органической химии. В нём излагаются различные классы органических соединений, их номенклатура, изомерия, методы получения, физические, химические свойства и области применения. Механизмы органических реакций рассмотрены на современном уровне. В учебнике приведены краткие сведения о научных достижениях более 150 лауреатов Нобелевских премий и узбекских ученых, работающих в области органической химии. Большое внимание уделено на определение строения органических соединений химическими и спектральными методами. В конце каждой главы даны вопросы и задания по рассмотренной теме.

Учебник органической химии рассчитан на студентов университетов и других высших учебных заведений по химическому направлению. Он будет полезен для одаренных учеников школ, академических лицеев, колледжей, участникам химических олимпиад, молодым учителям, сотрудникам научно-исследовательских институтов.

The textbook is prepared on designed State standard of education on 514500 Chemistry direction and the program of organic chemistry, contains all aspects of organic chemistry. It presents different classes of organic compounds, their nomenclature, an isomerism, obtaining methods, physical, chemical properties and applications. Mechanisms of organic reactions are considered at the modern level of knowledge. In the textbook short convergence on scientific contributions more than 150 Nobel laureates and the Uzbek scientists are given. The great attention is excreted for determination of organic compounds structure by chemical and spectral methods. Problems on a subject are yielded in the end of each chapter.

The organic chemistry textbook is routed to students of universities and other higher educational institutions in a chemical direction. It will be useful to talented pupils of schools, the academic lyceums, colleges, participants of Chemisrty Olympiad, to young teachers, employees of research institutions.

Taqrizchilar:

k.f.d. Dolimov Davron Nug'monovich, Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, Kimyo fakultetining tabiiy birikmalar kafedrasi professori

k.f.d. Maxsumov Abdulhamid G'ofurovich, Toshkent Davlat Pedagogika universiteti, kimyo va uni o'qitish metodikasi kafedrasi professori

k.f.n., katta ilmiy xodim Mukarramov Nuriddin Isomiddinovich, O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi instituti, Alkaloidlar laboratoriyasi mudiri

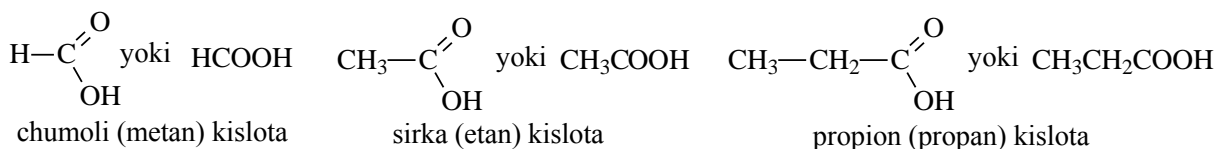
16 Bob. KARBON KISLOTALAR

1. Nomlanishi va izomeriyasi

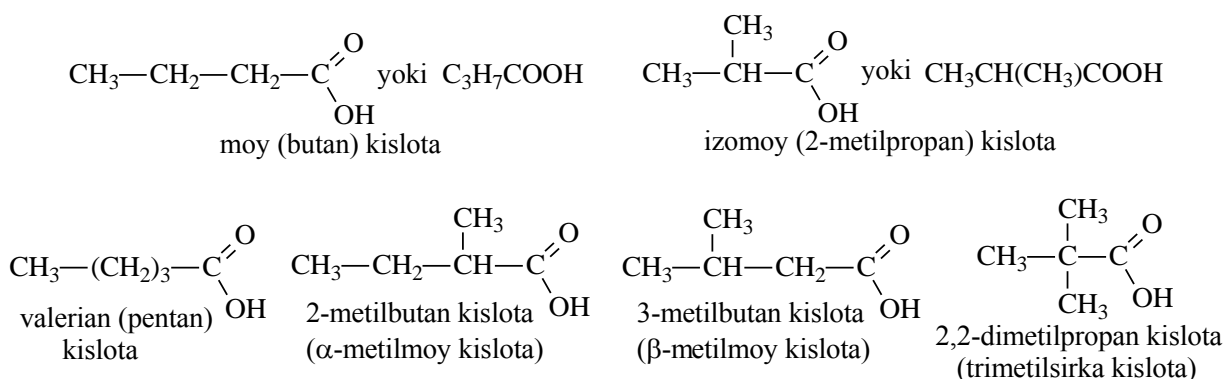
Tarkibida karboksil guruhi $-C(O)OH$ tutgan birikmalar *karbon kislotalar* (карбоновые кислоты, carbon acids) deb ataladi. Karboksil guruhlar soniga ko'ra bir asosli (*monokarbon*), ikki asosli (*dikarbon*) va ko'p asosli (*polikarbon*) kislotalar bo'ladi.

Bir asosli to'yingan karbon kislotalar (umumiy formulasi $RCOOH$, $C_nH_{2n}O_2$ yoki $C_nH_{2n+1}COOH$) gomologik qatori chumoli kislotadan ($HCOOH$) boshlanadi.

Kislotalarni IUPAC qoidasi bo'yicha nomlashda ularning tarixiy va ratsional nomlari ham ishlatiladi. Ilmiy nomenklatuda murakkab tarkibli kislotalar nomi tegishli uglevodorod nomiga *kislota* qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi:



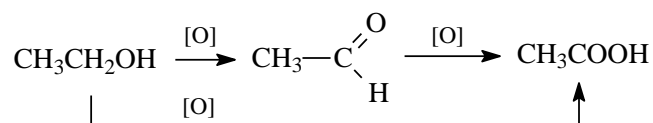
Monokarbon kislotalarda izomeriya to'rtinchi vakildan boshlanadi:

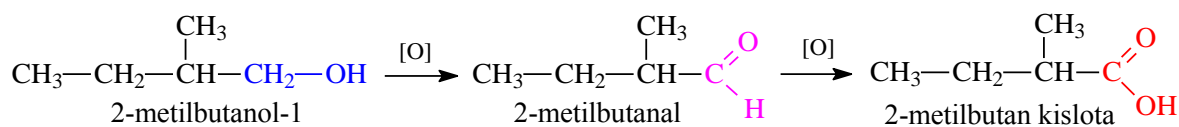


2. Olinish usullari

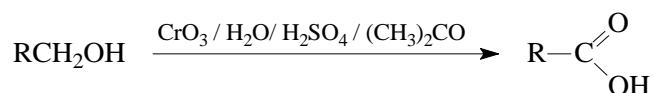
Tabiatda karbon kislotalar erkin holda yoki murakkab efirlar, yog'lar va h. ko'rinishlarida uchraydi. Ularni sintez qilishning bir necha usullari mavjud.

1. Birlamchi spirtlar va aldegidlar oksidlanganda uglerod zanjiri uzilmasdan tegishli karbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:

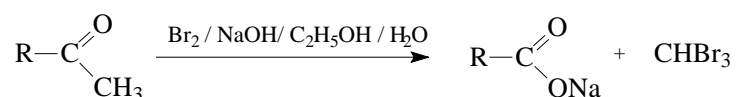




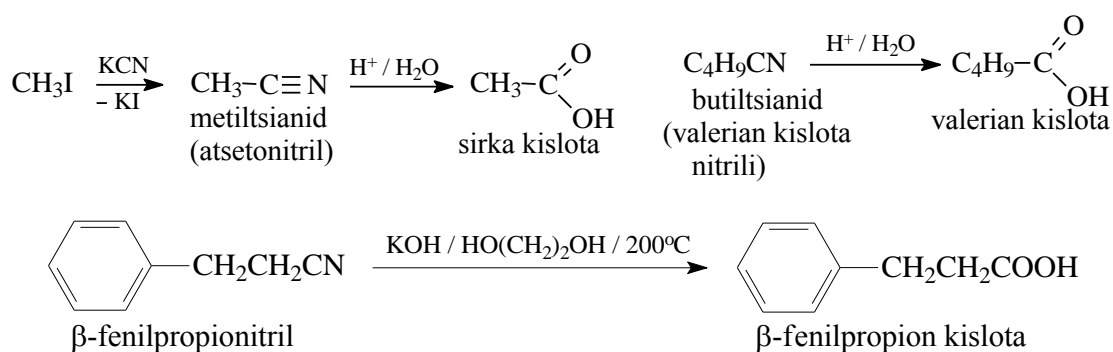
Oksidlovchilar sifatida katalizatorlar (Mn, Co tuzlari) ishtirokida kislorod, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 va b. ishlatiladi.



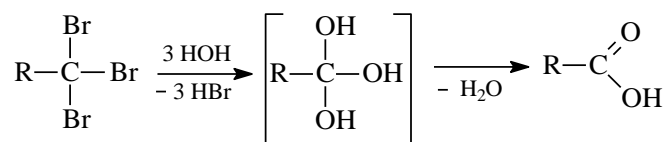
Ketonlar oksidlanganda esa dastlabki moddaga nisbatan kam sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan kislotalar olinadi (oldingi bobga qarang). Metilketonlarning galoform reaksiyasida karbon kislota tuzlari hosil bo'ladi:



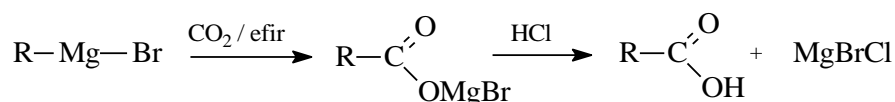
2. Nitrillarning kislotali yoki ishqoriy sharoitdagi gidrolizidan ($100-200^\circ\text{C}$) ham karbon kislotalar olinadi. Bunda uglerod atomlari soni o'zgarmaganligi sababli *alkilsianidlarni kislotalarning nitrillari* deyiladi:



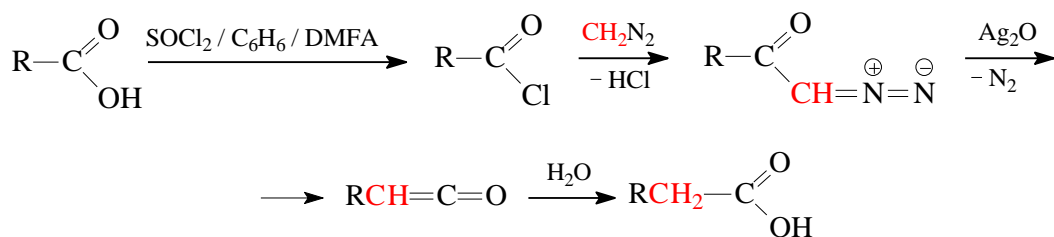
Nitrillardan tashqari terminal uglerod atomida 3ta galogen atomini tutgan birikmalar gidrolizidan ham karbon kislotalar hosil bo'ladi.



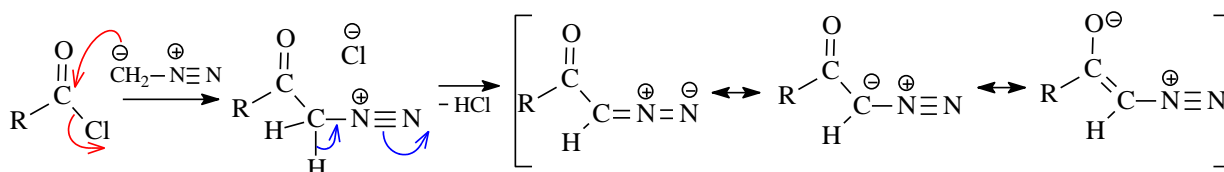
3. Magniyorganik birikmalarning CO_2 bilan o'zaro ta'sir mahsulotlarini gidroliz qilish yo'li bilan karbon kislotalar olish mumkin.



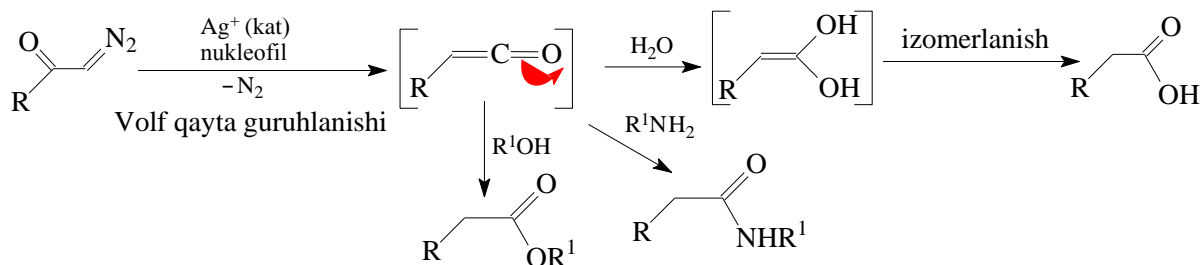
4. Karbon kislotalardan ularning gomologlarini olishda dastlab kislota galogenangidridga o'tkaziladi, so'ngra diazoketon va ketenlar orqali 1ta metilen guruhi ortiq bo'lgan karbon kislota hosil bo'ladi (Arndt-Eystert reaksiyasi):



Diazometanning uglerod atomi kislota xlorangidridini (yoki aralash anhidridni) atsillaydi, bunda α -diazoketon hosil bo'ladi. Ko'pchilik α -diazoketonlar barqaror bo'lib, ularni kolonkali xromatografiya usulida ajratish mumkin.



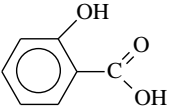
So'ngra diazoketonning *Volf* (Wolff) *qayta guruhlanishidan* keten hosil bo'ladi. Unga suv ta'sirida karbon kislota, spirt ta'sirida murakkab efir, aminlar bilan esa amidlar hosil qilinadi:



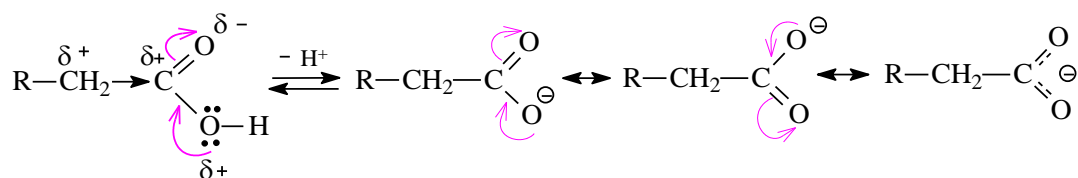
Zamonaviy organik kimyoda bu usul β -aminokislotalar olishda ishlatiladi.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Chumoli, sirka va propion kislotalar o'tkir hidli suyuqliklar bo'lib, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Izomoy kislota va C_5 - C_9 tarkibli alifatik monokarbon kislotalar moysimon suyuqliklar, ularning suvda eruvchanligi kam. Yuqori molekulyar kislotalar (C_{10} va undan yuqori) hidsiz, qattiq moddalar bo'lib suvda amalda erimaydi. Ularni oddiy sharoitda haydalganda parchalanadi. Quyida ba'zi karbon kislotalarning fizikaviy xossalari keltirilgan:

Kislota nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C	pK _a
Chumoli kislota	HCOOH	101	8	3.77
Sirka kislota	H ₃ CCOOH	118	17	4.76
Propion kislota	C ₂ H ₅ COOH	141	-22	4.88
Moy kislota	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	164	-6	4.82
Izomoy kislota	(CH ₃) ₂ CHCOOH	154	-47	4.85
Valerian kislota	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	187	-35	4.81
Kapron kislota	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	205	-1	4.81
Palmitin kislota	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	380	64	—
Stearin kislota	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	383	69	—
Akril kislota	H ₂ C=CHCOOH	142	12	4.26
Olein kislota	H ₃ C(CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	300	14	—
Linol kislota	H ₃ C(CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ COOH	—	—	—
Linolein kislota	H ₃ CCH ₂ (CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ COOH	—	—	—
Sut kislota	H ₃ CCH(OH)COOH	—	18	3.87
Oksalat kislota	HOCCOOH	150 (sublimat)	189	pK _{a1} 1.27 pK _{a2} 4.27
Malon kislota	HOOCCH ₂ COOH	parchalanish	136	pK _{a1} 2.85 pK _{a2} 5.70
Qahrabo kislota	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	235 (parchalanish)	185	pK _{a1} 4.21 pK _{a2} 5.64
Glutar kislota	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	305 (parchalanish)	98	—
Adipin kislota	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	265 (100 mm s.u.)	153	—
Benzoy kislota	C ₆ H ₅ COOH	249	122	4.17
Salitsil kislota		—	159	3.00

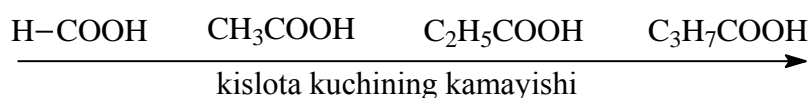
Karboksil guruh tarkibidagi gidroksil (OH) va karbonil (CO) guruhlarining xossalari ularning alohida holda namoyon bo'ladigan xossalariidan tubdan farq qiladi. Karbonil guruh ta'sirida OH guruh O atomidagi juft elektronlarning siljishi evaziga O-H bog'i zaiflashib, undan vodorodning proton (H⁺) holida ajralishi oson bo'ladi.



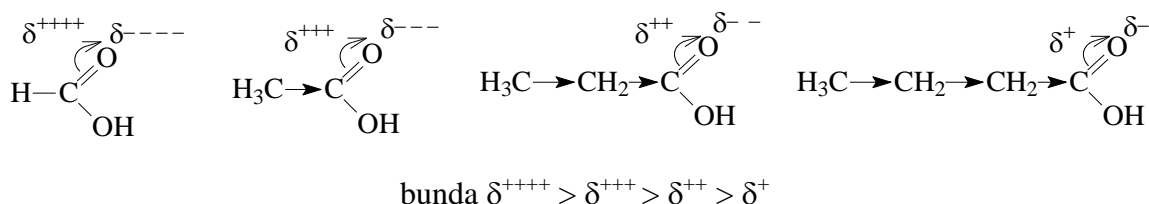
Shu sababli barcha karbon kislotalar indikator rangini o'zgartiradi, faol metallar, metall oksidlari, gidroksidlari va karbonatlari bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi:



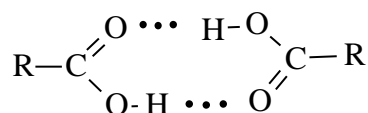
Karbon kislotalar suvli eritmada kam dissotsiatsiyalanadi va kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Monokarbon kislotalar qatorida alkil radikalda uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan kislota kuchi kamayadi:



Bu alkil guruhning elektrondonorlik ta'siri ortganida karboksil guruhning uglerod atomidagi elektron zichlikning ortishi bilan bog'liq.



Karbon kislotalar spirlarga nisbatan kuchliroq vodorod bog'lar hosil qilib assotsiatsiyalanadi, chunki ulardagi OH bog'i ko'proq qutblangan. Shuningdek, kislotalardagi CO qism O atomi ham vodorod bog' hosil qilishda qatnashadi. Shu sababdan qattiq va suyuq holatdagi karbon kislotalar halqali dimerlar hosil qiladi.



Kislotalarning suyuqlanish va qaynash temperaturalari tegishli spirt va alkilgalojenidlarga nisbatan ancha yuqori bo'lishi ulardagi mustahkam vodorod bog'larning mavjudligi bilan tushuntiriladi.

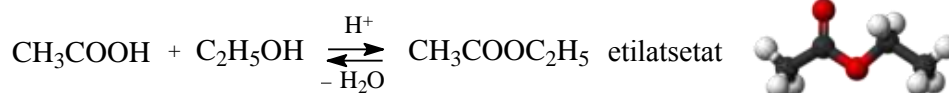
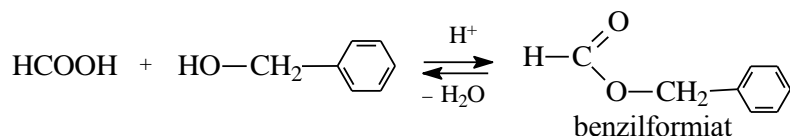
Modda	CH₃COOH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ Cl
Qayn.T., °C	118	78	12
Suyuq.T., °C	17	-117	-139

Karbon kislotalarning kimyoviy xossalari. Ular turli reaksiyalarga kirishadi.

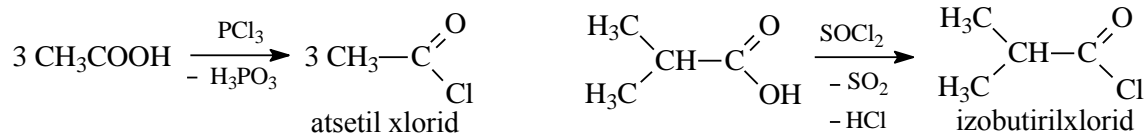
1. Karbon kislotalar asos tabiiatli moddalar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi.



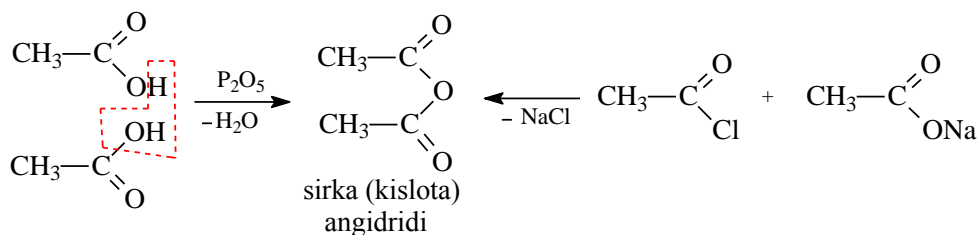
2. Murakkab efirlar kislota va spirtlarning o'zaro ta'sir (*eterifikatsiya*) mahsulotlaridir:



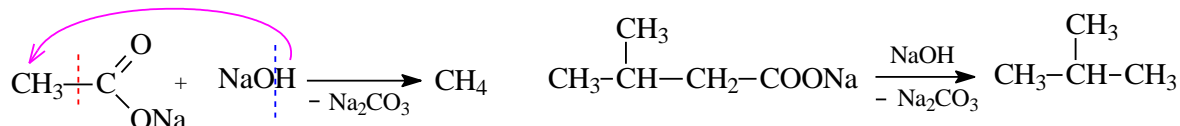
3. Kislotalarga galogenlovchi agentlar (PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2) ta'sirida ularning galogenangidridlari olinadi:



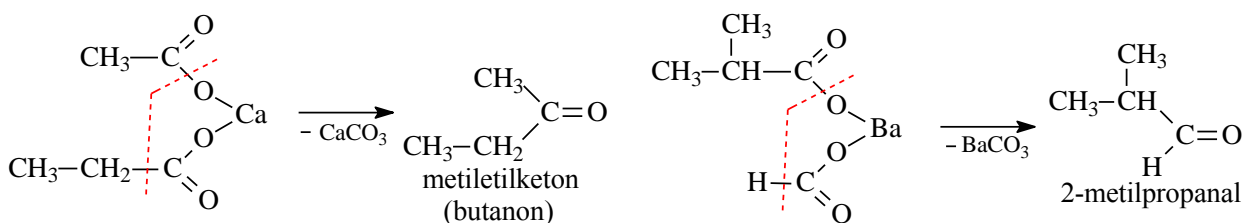
4. Kislotalarning angidridlari ikki xil usulda: kislotalardan suv tortib olish va kislota xlorangidridi bilan kislota tuzining o'zaro ta'sir reaksiyalari asosida olinadi:



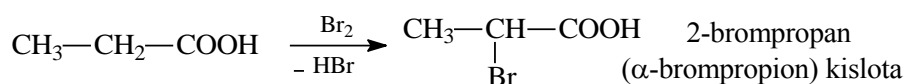
5. Karbon kislotalarning ishqoriy metall tuzlariga quruq ishqor qo'shib qizdirilganda uglerod atomlari soni 1taga kam bo'lgan uglevodorod hosil bo'ladi.



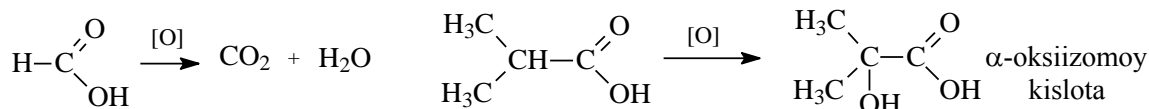
6. Karbon kislotalarning Ca va Ba tuzlarini quruq haydash natijasida ketonlar olinadi. Aralash kislotalarning tuzlari parchalanishidan nosimmetrik ketonlar sintez qilinadi. Kislotalardan biri chumoli kislota bo'lsa aldegid olish mumkin:



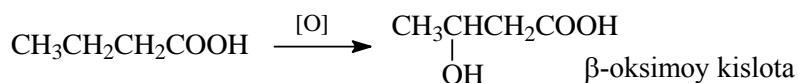
7. Karboksil guruhning $-I$ ta'siri sababli unga qo'shni uglerod ($\alpha-C$) atomidagi H atomlari faol bo'lib, galogenlarga oson almashinadi:



8. Odatda karbon kislotalar oksidlovchilar ta'siriga barqaror hisoblanadi. Faqat chumoli kislotasi va $\alpha-C$ uchlamchi uglerod bo'lgan kislotalar oson oksidlanadi:

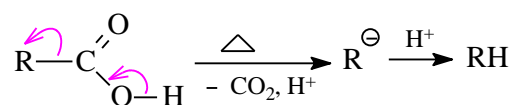


Tirik organizmlar tarkibidagi bir asosli karbon kislotalar β -holat bo'yicha oksidlanishi aniqlangan. Masalan, qand kasali bor bemor organizmida moy kislota β -oksimoy kislotaga aylanadi:



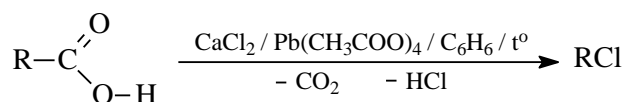
Reaksiya organizmdagi fermentlar katalizatorligida shu yo'nalishda boradi.

9. *Dekarboksillanish* – monokarbon kislotalar molekulasidan yuqori haroratda CO_2 chiqib ketishi natijasida tegishli uglevodorodlar olinadi. Reaksiya oraliq karbanion hosil bo'lishi bilan boradi:

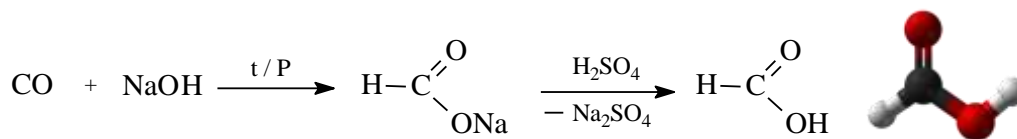


Dekarboksillanish radikallar hosil bo'lishi bilan ham boradi. Masalan, uglevodorodlarning Kolbe usulidagi sintezi atsiloksidradikallar hosil bo'lish bosqichi orqali o'tadi.

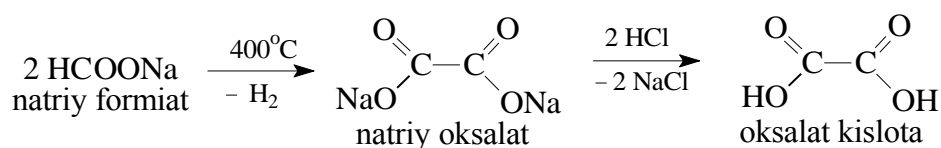
10. Monokarbon kislotalarga CaCl_2 ishtirokida $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ta'sir qilinganda galodekarboksillanish kuzatiladi va alkilgalogenidlar hosil bo'ladi:



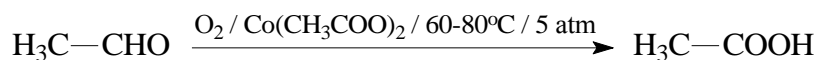
Chumoli kislota (formic acid) suyuq.T. 8°C, qayn.T. 101°C, d=1.22, sanoatda is gazini suyuqlantirilgan natriy ishqori ustidan o'tkazish orqali olinadi:



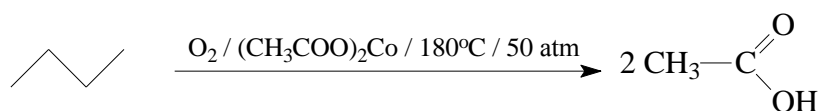
Chumoli kislotaning tuz va efirlari *formiatlar* (formate) deb ataladi. Chumoli kislota bir vaqtning o'zida aldegid va kislota xossalarini namoyon qiladi. U to'qimachilik sanoatida, terilarni oshlashda, tibbiyotda, polimerlar olishda, turli sintezlarda ishlatiladi. Sanoatda natriy formiatdan oksalat kislota olinadi:



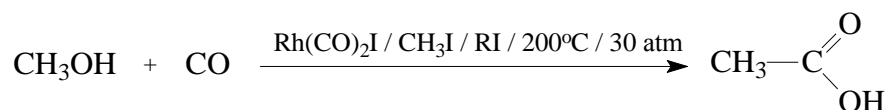
Sirka kislota (acetic acid) suyuq.T. 16°C, qayn.T. 118°C. Suv bilan aralashadi, d=1.05. Laboratoriyada suvsiz sirka kislota olish uchun quruq holdagi CH₃COONa ga kontsentrlangan H₂SO₄ qo'shib haydash usulidan foydalaniladi. U sanoatda sirka aldegidini katalitik oksidlash orqali olinadi:



Butanni katalitik oksidlash sirka kislota olishda samarli usuldir:

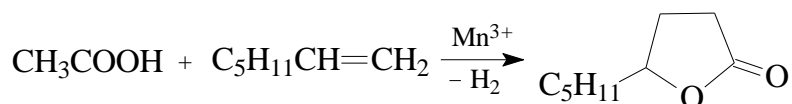


Metanolni Rh asosidagi katalizator ishtirokida karbonillashda 99% unum bilan sirka kislota sintez qilingan:



Sirka kislota suv va benzol bilan (qayn.T. 88°C), suv va butilatsetat bilan (qayn.T. 88°C) 3ta komponentli azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Tabiatda sirka kislota erkin holda va tuzlar, murakkab efirlar holatida o'simliklarning yashil bargida, hayvon chiqindilarida (peshob, o't suyuqligi), achish va bijg'ish jarayonlarida (qatiq, pishloq, musallas) hosil bo'ladi. Bijg'ish "sirka zamburug'i" bakteriyalari ta'sirida boradi. Sirka kislota tuzlari va efirlari *atsetatlar* deb ataladi. Uning etilen

bilan o'zaro ta'siri reaksiya sharoitiga bog'liq holda etilatsetat (kat. kislota), vinilatsetat $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ (kat. Pd-Li) va etilenglikol diatsetati $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2)_2$ (kat. TeO_2 va HBr) hosil bo'lishi bilan boradi. CH_3COOH ning biroz yuqori molekulyar massali olefinlar bilan Mn(III)tuzlari ishtirokidagi reaksiyalaridan alkilbutirolaktonlar olinadi. Masalan:

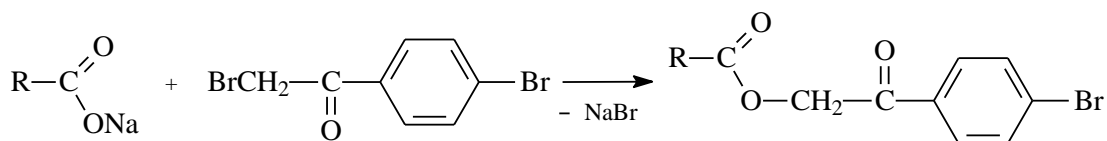


Sirka kislota atsetilen bilan Hg tuzlari ishtirokida vinilatsetat, uchl.butilperoksid ishtirokida adipin kislota hosil qiladi. Uning formaldegid bilan KOH/SiO₂ ishtirokida gaz fazadagi o'zaro ta'siridan akril kislota olinadi. Sirka kislotadan sirka anhidrid, atsetilxlorid, monoxlorsirka kislota, atsetatlar, bo'yoqlar, insektitsidlar, dorivor moddalar (aspirin, fenatsetin) olinadi. U oziq ovqat sanoatida, laklar erituvchisi, lateks koagulyanti, organik sintezda atsitillovchi agent sifatida ishlatiladi. Uning Fe, Al, Cr li tuzlari taqinchoqlar yasashda qo'llaniladi.

4. Kislotalar tuzilishini aniqlash

Karbon kislotalarning suvli spirtidagi eritmaları **lakmusni qizil** rangga bo'yaydi.

4-Bromfenatsilbromid ko'pgina kislotalarning tuzlari bilan aniq suyuq.T. ga ega bo'lgan kristall murakkab efirlar hosil qiladi. Bu efirlar orqali dastlabki kislota aniqlash mumkin bo'ladi.



Kislotalarning metil efirlarini gaz-xromatografiyasi usulida aniqlanadi.

IQ-spektrning 3000cm^{-1} sohasida vodorod bog'lar hisobiga assotsiatsiyalangan karboksilning OH guruhiga mos yutilish chiziqlari kuzatiladi. Shuningdek, CO guruhning yutilish chiziqlari $1700-1720\text{cm}^{-1}$ sohada namoyon bo'ladi.

Karboksil guruh UB-spektrning $\sim 200\text{nm}$ sohasida kuzatiladi, ammo bu usul karbon kislotalarni aniqlashda kam ishlatiladi. Karbon kislotalari hosilalarida

batoxrom siljish yuqori (210-240nm), ammo ularning intensivligi past ($\epsilon \approx 50$) bo'ladi.

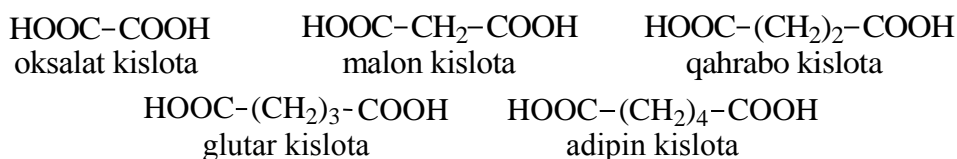
Karboksil guruh qo'shni alkil guruhlar protonlarining signallarini ^1H YaMR-spektrning kuchsiz maydoni tomon 1m.u. ga siljitadi. Karboksil guruh protoni esa juda kuchsiz maydonda ($\sim 12\text{m.u.}$) kuzatiladi.

Fenilsirka kislotaning ^1H YaMR spektrida 3 xil turdagi protonlar singlet shakllarda namoyon bo'ladi: 3.57m.u. ($-\text{CH}_2-$), 7.52m.u. (C_6H_5-) va 13.21m.u. ($-\text{COOH}$). Ayrim karbon kislotalarning ^1H YaMR spektridagi protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



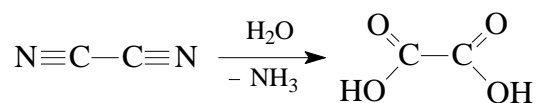
5. Dikarbon kislotalar

To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning gomologik qatori $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ formulaga ega. Ular qattiq kristall moddalardir:

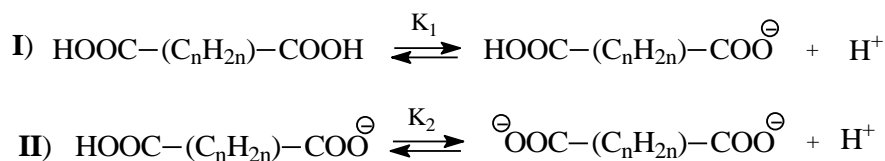


Toq uglerod atomlariga ega bo'lgan kislotalarning suvdagi eruvchanligi juft sondagi uglerod atomli kislotalarga nisbatan ancha yuqori. Shuningdek, uglerod atomlari soni ortishi bilan kislotalarning suvda eruvchanligi kamayadi.

Vyoler 1824y ditsianning gidrolizidan oksalat kislotani sintez qilgan:



Ikki asosli kislotalar bosqichli dissotsiatsiyalanadi. Molekulyar massa ortishi bilan ularning dissotsiatsiyalanish darajasi kamayadi.



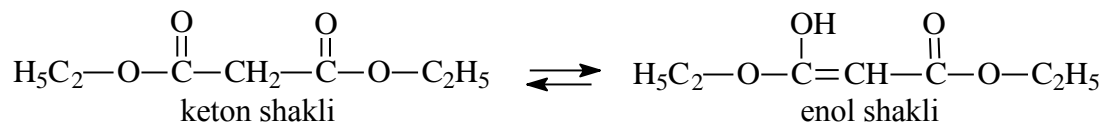
Kislotalik xossasi dikarbon kislotalarda monokarbon kislotalarga nisbatan yuqori. Ular nordon va o'rta tuz, shuningdek, ikki xil murakkab efirlar hosil qiladi:

NaOOCNa
(natriy oksalat)
oksalat kislotaning dinatriyli tuzi

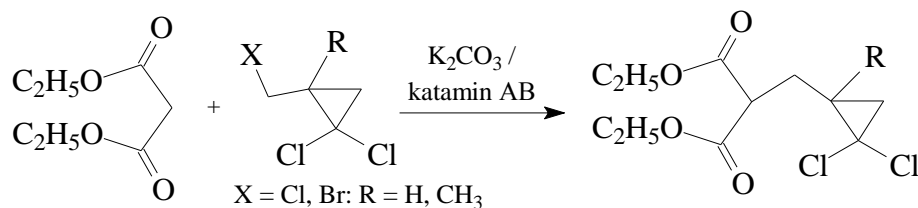
HOOCCH₂COOC₂H₅
malon kislotaning
monoetil efiri

H₇C₃OOCCH₂CH₂COOC₃H₇
qahrabo kislotaning
dipropil efiri

Malon kislotasining dietilefiri (malon efiri) keto-enol tautomer shakllarga ega, u organik birikmalar tarkibiga –CH₂COOH (karboksimetil) guruhini kiritishda keng qo'llaniladi:

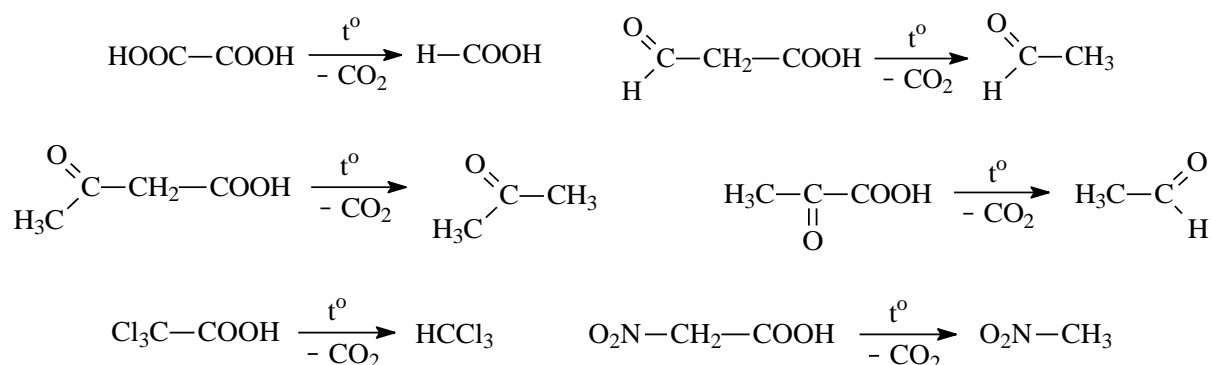


Dietilmalon efirini fazalararo katalizator (katamin AB) ishtirokida 2-xlorometil- va 2-xlor-2-xlorometil-*gem*-dixlorotsiklopropan bilan oddiy sharoitda va mikroto'lqin ta'sirida C-alkillash natijasida 60-70% unumlarda tegishli alkilmahsulotlar olingan. Mikroto'lqin qo'llanilganda reaksiya vaqtini sezilarli qisqartirishga erishilgan:

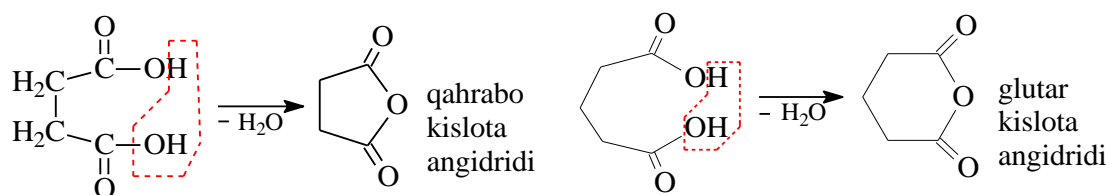


Bromli hosila bilan alkillash mikroto'lqin ishtirokida smolalanish sababli yaxshi natija bermagan. Yuqoridagi reaksiyalar klassik natriymalon efiri yordamida sintezlardan ko'ra yuqori unumda va qisqa vaqtda sodir bo'lishi kabi afzalliklarga ega.

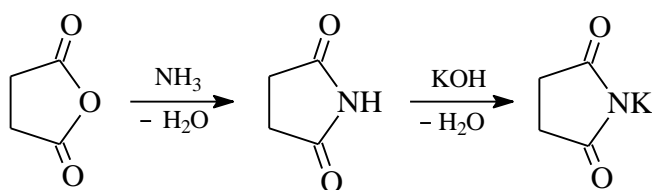
Dikarbon kislotalar ham qizdirilganda dekarboksillanadi. Dekarboksillanish elektronaktseptor guruhlar ta'sirida kuchli qutblangan C-COOH bog'ga ega monokarbon kislotalarda ham kuzatiladi.



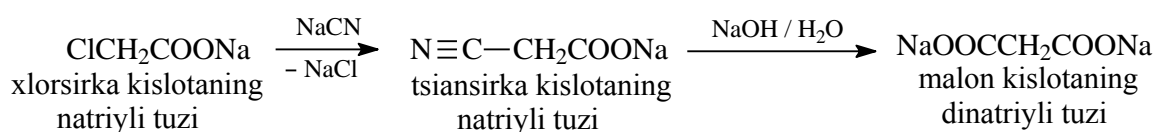
Qahrabo (янтарная, succinic) va glutar kislotalari qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanish natijasida tsiklik kislota angidridlarini hosil qiladi:



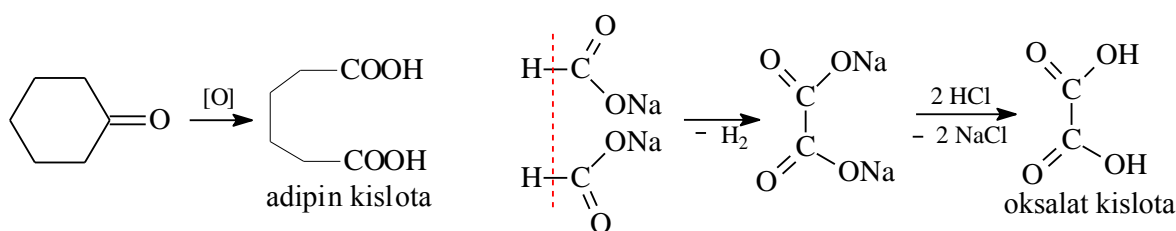
Tsiklik angidridlarning ammiak bilan o'zaro ta'siridan kislota xossaga ega bo'lgan *imidlar (tsiklik amidlar)* hosil bo'ladi. Ular ishqorlar bilan azot atomi bo'yicha oson tuz hosil qiladi.



Dikarbon kislotalarni olishning umumiy usullaridan biri monoxlorkarbon kislota va tsianid tuzlaridan hosil bo'lgan mahsulotlarni gidroliz qilishga asoslanadi:



Shuningdek, ularni tsiklik ketonlarning oksidlanishidan ham olish mumkin. Chumoli kislota natriyli tuzi qizdirilganda oksalat kislota hosil bo'ladi:

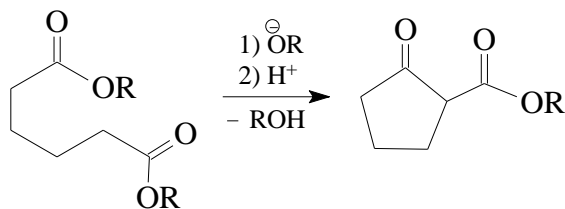


Oksalat kislota zaharli, u ba'zi o'simliklar tarkibida nordon tuz shaklida uchraydi.

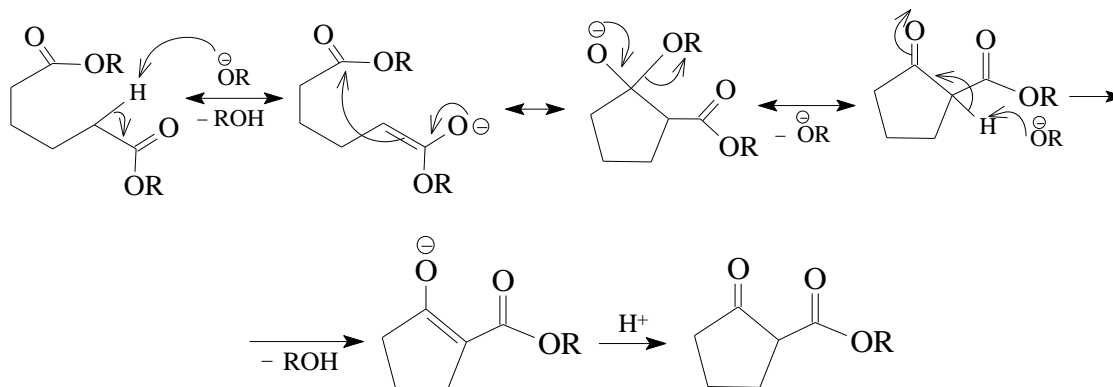
Quyida qahrabo kislota ba'zi hosilalarini nomlash keltirilgan:

- Monometilsuktsinat $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$; Dimetilsuktsinat $(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$;
 Dietilsuktsinat $(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; Dibutilsuktsinat $(\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$;
 Suktsinilxlorid $(\text{CH}_2\text{COCl})_2$; Malondinitril (suktsinonitril) $(\text{CH}_2\text{CN})_2$;

Dikarbon kislotasi efirlarining asos-katalizatorligida boradigan ichki molekulyar halqalanishi natijasida β -ketoefirlar hosil bo'ladi (Dikman kondensatsiyasi). Reaksiya molekulararo Klayzen kondensatsiyasiga o'xshaydi.

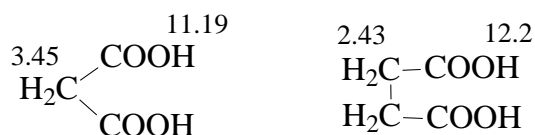


Ikkita karbonil guruh orasidagi H^+ 4-bosqichda deprotonlanadi (reaksiya tezligini belgilovchi bosqich). Brensted-Louri kislotasi (masalan, H_3O^+) ta'sirida qayta protonlanish natijasida β -ketoefir hosil bo'ladi.



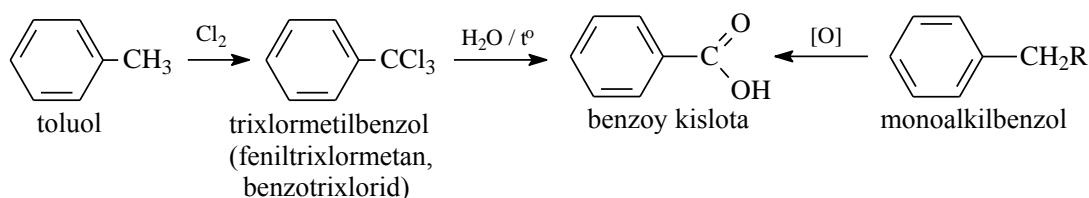
Besh va olti a'zoli halqalarning barqaror tuzilishi sababli 1,4- va 1,6-diefirlardan 5 a'zoli tsiklik β -ketoefirlar, 1,5- va 1,7-diefirlardan esa 6 a'zoli tsiklik β -ketoefirlar hosil bo'ladi. Ko'pgina kondensatsiya reaksiyalari nukleofil atsil almashinish yoki aldol kondensatsiyasi mexanizmidan sodir bo'ladi. Boshqalari esa, masalan, atsiloin kondensatsiyasi radikal yoki toq elektronning ko'chishi sharoitida boradi.

Dikarbon kislotalarning 1H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

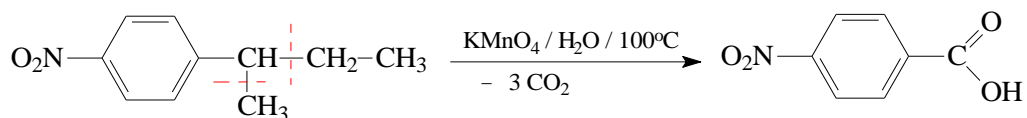


6. Aromatik kislotalar

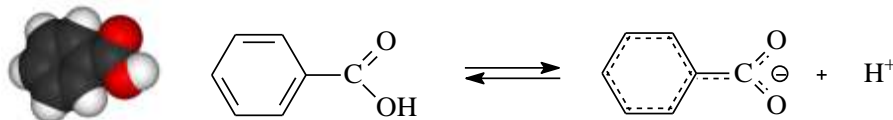
Aromatik kislotalarda karboksil guruh bevosita aromatik halqaga bog'langan. Ularning dastlabki vakili benzoy kislota odatda toluoldan olinadi. Boshqa monoalkilbenzollar oksidlanganda ham benzoy kislota hosil bo'ladi:



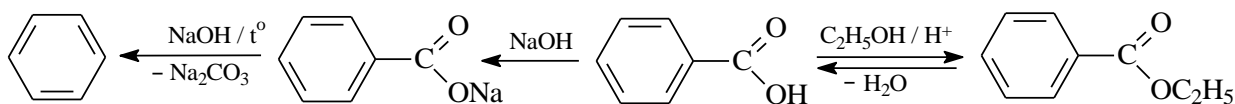
Oksidlovchilar sifatida suvli ishqor yoki neytral muhitdagi KMnO_4 , kislotali muhitda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yoki HNO_3 eritmasi ishlatiladi. Monoalkilbenzollarning oksidlanishi yon zanjirdagi radikalning C-C bog'i uzilishi bilan boradi:



Benzoy kislota 122°C da suyuqlanadigan kristall modda, qizdirilganda sublimatlanadi (suyuqlanmasdan bug'lanadi, bug'lari sovib kristall holatga o'tadi). Sovuq suvda kam, qizdirilganda yaxshi eriydi. Fenil guruhining elektronaktseptor ta'siri sababli u sirka kislotaga nisbatan kuchli kislotaadir.

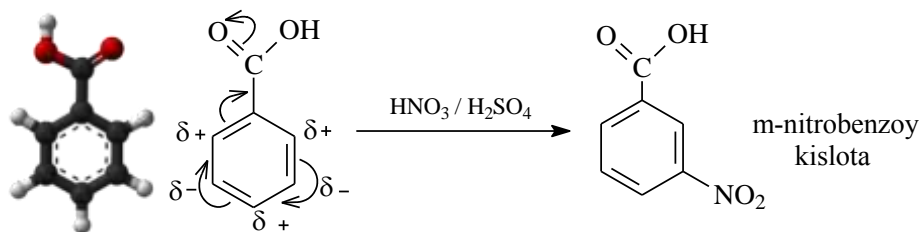


Uning kimyoviy xossalari alifatik kislotalarga o'xshaydi.

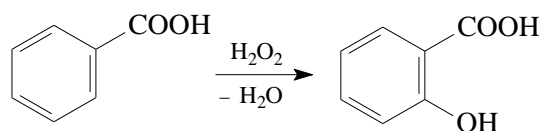


Benzoy kislota yaxshi antiseptik, uning natriyli tuzi past konsentratsiyalarda konservant sifatida ishlatiladi.

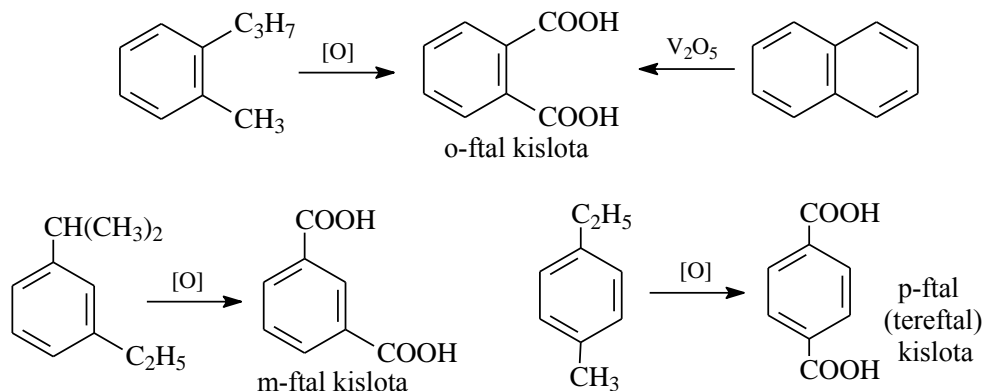
Karboksil guruhi benzol halqasi elektron zichligini kamaytirishi natijasida benzoy kislota meta-holatda elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi:



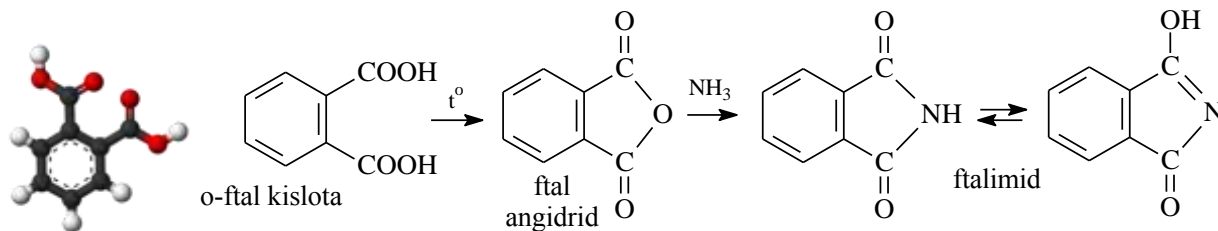
Benzoy kislotasiga vodorod peroksidi ta'sirida salitsil kislota hosil bo'lishi aromatik halqadagi vodorodning nukleofil almashinishiga misol bo'ladi:



Ikkita yon zanjirga ega bo'lgan benzol qatori aromatik uglevodorodlarni yoki naftalinni oksidlash natijasida olinadigan dikarbon kislotalar *ftal kislotalari* deb ataladi. Ftal (phthalic acids) kislotalari qattiq kristall moddalardir:

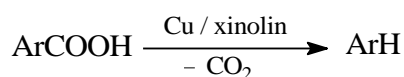


o-Ftal kislotasi qizdirilganda ichkimolekulyar degidratlanish natijasida uning anhidridi hosil bo'ladi. Anhidrididan kislota xossaga ega ftalimid olish mumkin; m- va p-ftal kislotalari ichkimolekulyar anhidridlar hosil qila olmaydi:

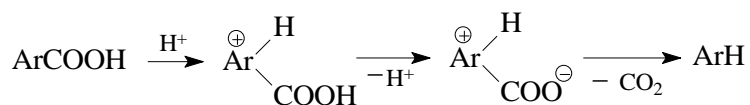


Bayer tereftal kislotani 1886y sintez qilgan. Tereftal kislota sintetik tolalar (lavsan) ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

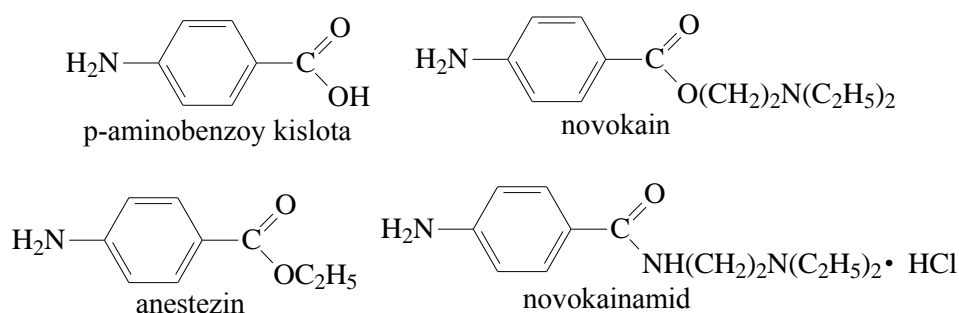
Aromatik kislotalar Cu va xinolin bilan yoki sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda dekarboksillanadi:



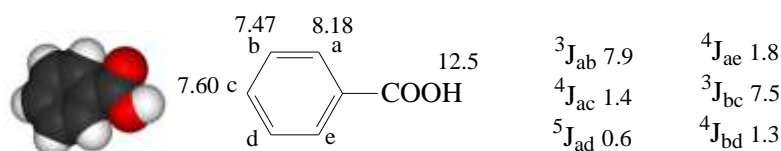
Reaksiya arenoniy ionlari hosil bo'lishi bilan boradi:



Aromatik karbon kislotalarning funktsional guruh saqlovchi hosilalari tibbiyotda keng ishlatiladi. Masalan, *para*-aminobenzoy kislotasining murakkab efirlari (anestezin, novokain va b.) mahalliy og'riq qoldiruvchi vositalardir:

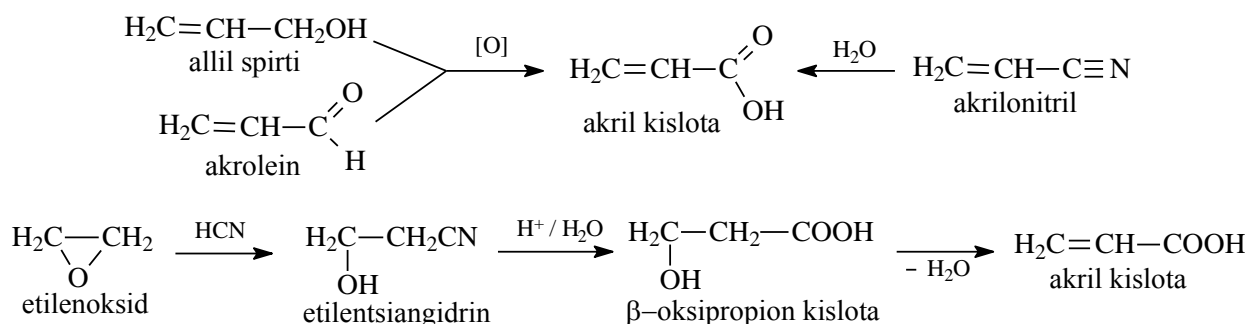


Benzoy (benzoic) kislotasining ^1H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida keltirilgan:



7. To'yinmagan karbon kislotalar. Karbon kislotalarning ayrim vakillari

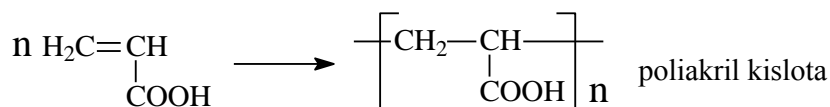
Tarkibida bitta qo'sh bog' bo'lgan bir asosli to'yinmagan karbon kislotalar umumiy $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ formulaga ega. Ular qo'sh bog' va karboksil guruhga xos reaksiyalarga kirishadi. Qo'sh bog'i karboksil guruhga qo'shni bo'lgan α,β -to'yinmagan kislotalar alifatik kislotalarga nisbatan kuchli kislotalik xossasini namoyon qiladi. Ularning dastlabki vakili *akril kislota* (suyuq.T.13°C, qayn.T.140°C) tegishli spirt, aldegid yoki nitrildan oson sintez qilinadi. Texnikada uni etilenoksiddan olinadi:



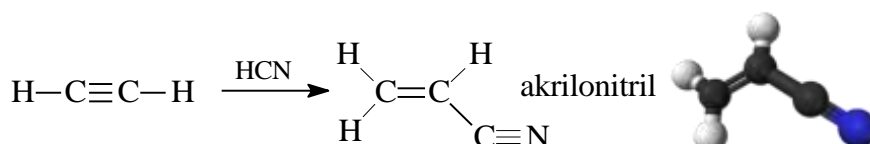
Akril kislotani oksosintez usulida atsetilendan ham sintez qilish mumkin:



Akril kislotasi oson polimerlanadi. Uning polimer efirlari plastmassalar va plenklar ishlab chiqarishda qo'llaniladi:

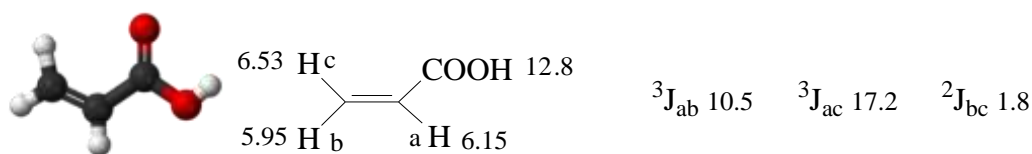


Akril kislotasining nitrili (*akrilonitril*) 78°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, uni atsetilendan sintez qilish mumkin:

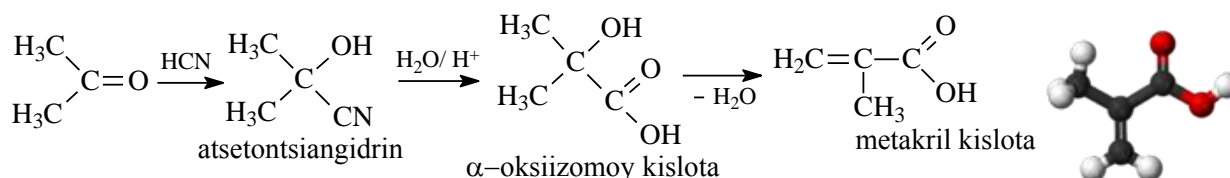


Uning polimerlanishi yoki boshqa moddalar (butadien, stiro) bilan sopolimerlanishi natijasida turli xossalarga ega sintetik tola va kauchuklar olinadi.

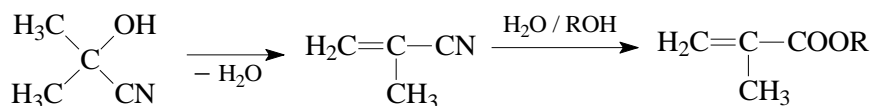
Akril kislotasining ¹H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida berilgan:



Metakril (2-metilpropen, methacrylic acid) kislotasi (suyuq.T.16°C, qayn.T.160°C) atsetondan 3 bosqichda sintez qilinadi:

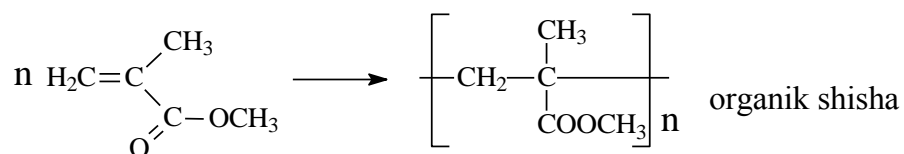


O'zbekistonda atsetontsiangidrin "Navoiy azot" korxonasi ishlab chiqariladi. Undan suv tortib olish va mahsulotli spirt ishtirokida alkogoliz qilib metakril kislotasi efirlarini olish mumkin.



Metakril kislotasining murakkab efirlari asosidagi (masalan, metilmetakrilat) polimerlardan shaffof shishasimon plastmassalar - organik shisha olinadi. Bunday shishalar UB-nurni yaxshi o'tkazadi. Polimetilmetakrilatda bu ko'rsatgich 73.5%

ni, oddiy silikat shishada atigi 0.6% ni, silikat ko'zguda 3% ni, kvarts shishada esa 100% ni tashkil etadi:

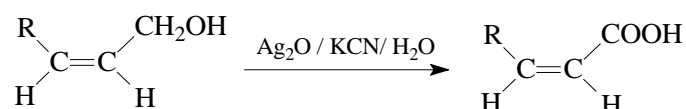


Zichligi kam bo'lgan organik shishaning zarba ta'siriga chidamliligi silikat shishadan 10 marotaba ustun bo'lib, unga mexanik ishlov berish ham oson.

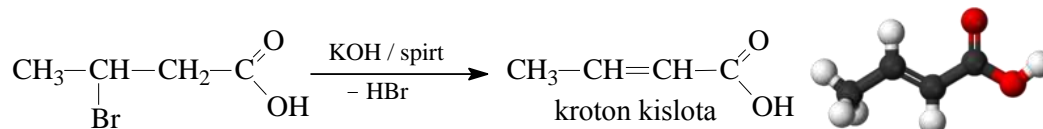
Akril va metakril kislotalar efirlarining polimerlari quruq haydalganda depolimerlanish natijasida dastlabki monomerlar hosil bo'ladi.

Yuqoridagi polimerlarning suvdagi emulsiyalaridan tibbiyotda plastirlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

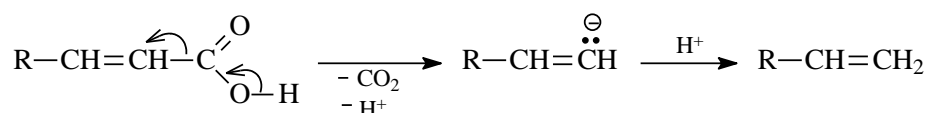
Allil spirtlarini Ag_2O va KCN aralashmasi ta'sirida oksidlab konfiguratsiyasi o'zgarmagan to'yinmagan kislotalar olinadi:



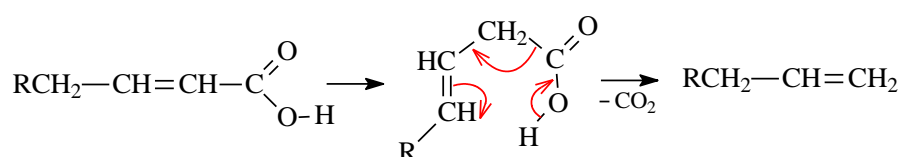
Galogenalmashgan kislotalardan galogenvodorodni tortib olish reaksiyalari yordamida ham to'yinmagan kislotalar sintez qilinadi. Masalan:



α,β -To'yinmagan kislotalarni dekarboksillash uchun 2 xil mexanizm taklif etilgan. Ulardan birinchisida oraliq karbanion hosil bo'ladi:



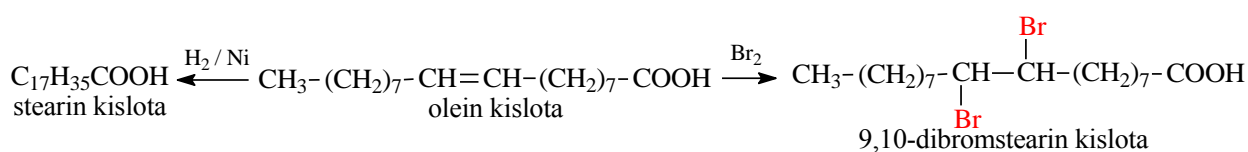
Ikkinchisida esa dastlab qo'sh bog' ko'chishi, so'ngra dekarboksillanish sodir bo'ladi:



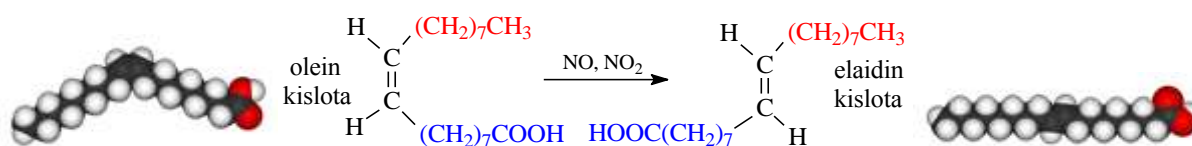
Qo'sh bog'ning ko'chishi cheklangan yoki izomerlanish mumkin bo'lmagan hollarda (masalan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$) bunday reaksiya sodir bo'lmaydi.

Qo'sh bog'(lar)i karboksil guruhdan uzoqda joylashgan to'yinmagan karbon kislotalarning muhim vakillari olein, linol va linolein kislotalardir.

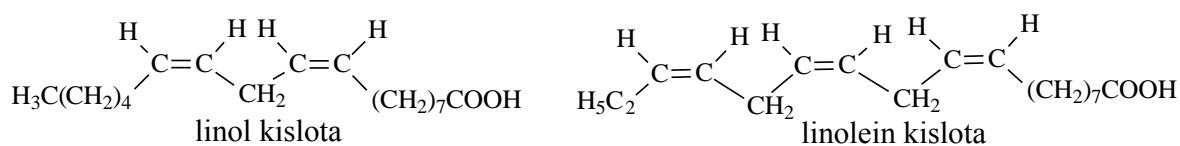
Olein kislota $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ glitserinning efirlari (glitseridlar, moylar) shaklida tabiatda keng tarqalgan. U suvdan engil, rangsiz moysimon suyuqlik, sovuqda ignasimon kristallar hosil qilib qotadi (suyuq.T. 14°C). Havo ta'sirida qo'sh bog' hisobiga tezda oksidlanib sariq tusga kiradi. Shuningdek, u qo'sh bog' hisobiga birikish (masalan, bromlash, gidrogenlash) reaksiyalariga kirishadi:



Barcha tabiiy yuqori molekulyar to'yinmagan kislotalar qatori olein kislota ham *trans*-izomer bo'lib, azot oksidlari ta'sirida *trans*-izomerga (elaidin kislota, qattiq modda) o'tadi:

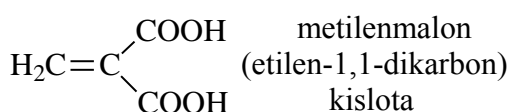


Linol $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ va *linolein* $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ kislotalarning glitseridlari ham suyuq yog'lar - moylar tarkibiga kiradi. Qo'shbog'lar bo'yicha birikish reaksiyalari ularga ham xos bo'ladi:

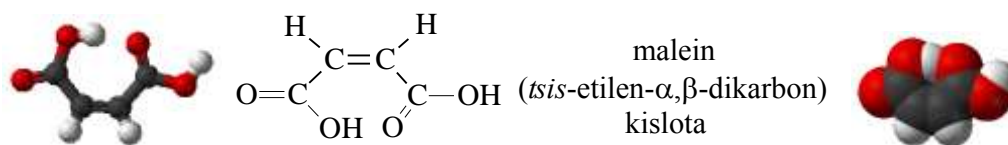


Sorbin kislota $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$ *trans*-konfiguratsiyaga ega bo'lib, oziq-ovqat (meva va sabzavot, baliq va go'sht) mahsulotlari uchun yaxshi konservant hisoblanadi.

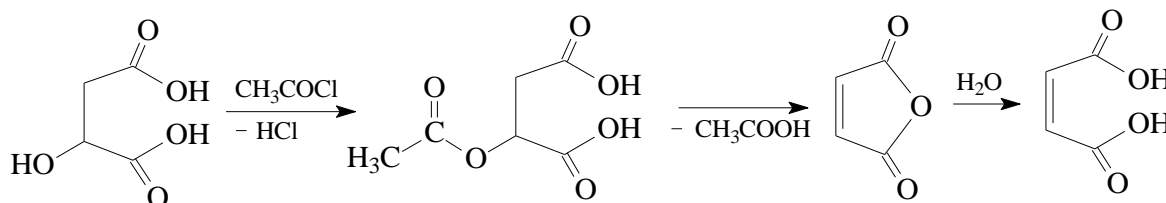
To'yinmagan dikarbon kislotalarning dastlabki vakili metilenmalon kislota quyidagi tuzilishga ega:



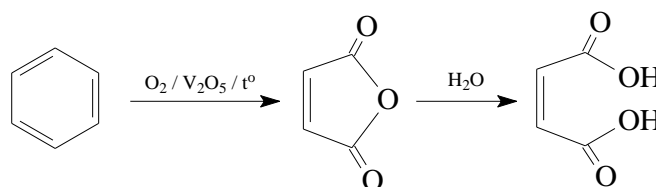
Metilenmalon kislotasining izomerlari malein va fumar kislotalardir. *Malein kislota* tabiatda erkin holda aniqlanmagan:



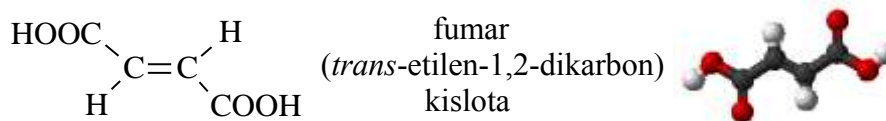
Malein kislota dastlab olma kislotasini haydash yo'li bilan olingan (Lassen, 1819y). Olma kislotasiga atsetilxlorid ta'sirida atsetil-olma anhidridi, uning parchalanishidan sirka kislota va malein anhidridi hosil bo'ladi (Perkin, 1881y). Malein anhidrid gidratlanganda kislotaga o'tadi. Jarayon quyidagicha boradi:



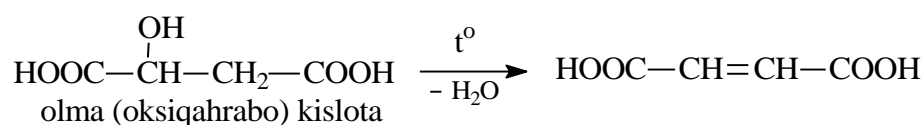
Sanoatda benzolni katalitik oksidlashda olingan malein anhidrididan malein kislota sintez qilinadi:



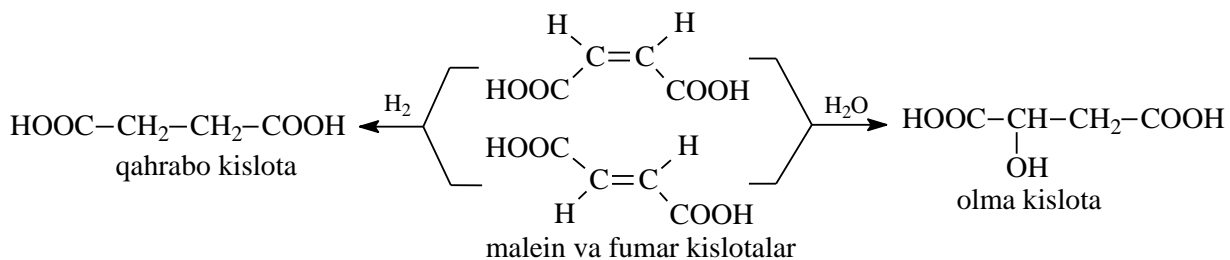
Ozonoliz qilinganida malein kislota gliksil kislotani, gidratlanganda olma kislotani, gidrogenlanganda qahrabo kislotani hosil qiladi. *Fumar kislota* malein kislotaning *trans*-izomer bo'lib, ko'pgina o'simliklar va zamburug'lar tarkibida uchraydi. Uni uglevodlarning *Aspergillus fumaricus* zamburug'i ta'sirida bijg'ishidan olinadi:



Fumar kislota dastlab qahrabo kislotadan, shuningdek, furfurolni vanadiyli katalizator ishtirokida NaClO_3 ta'sirida oksidlab sintez qilingan. Hozirda uni sanoatda malein kislotaning suvli eritmadagi katalitik izomerlanishidan olinadi. Olma kislota qizdirilganda *tsis*- va *trans*-etilen- α,β -dikarbon (malein va fumar) kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



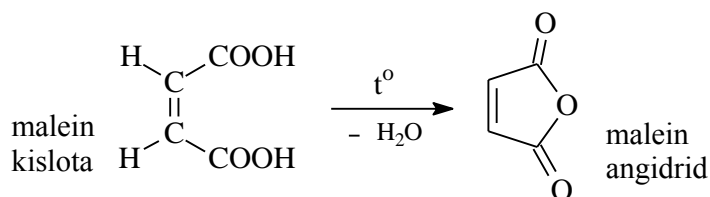
Fumar va malein kislotalari aralashmasi qaytarilishi (gidrogenlanish) va gidratlanishidan tegishli ravishda qahrabo va olma kislotalari hosil bo'ladi:



Fumar va malein kislotalarining fizik va kimyoviy xossalarida ham katta farq bor.

	Suyuq.T., °C	25°C, 1l suvda eruvchanligi, g	pK _{a,1}	pK _{a,2}	zaharliligi
Malein kislota	130	788	2	5.6	+
Fumar kislota	287	7	3	4.5	-

Malein kislota 130°Cdan yuqorida yoki P₂O₅, CH₃COCl kabi degidratlovchi agentlar ta'sirida osonlik bilan malein angidridini hosil qiladi, fumar kislotada bu jarayon qiyin kechadi:

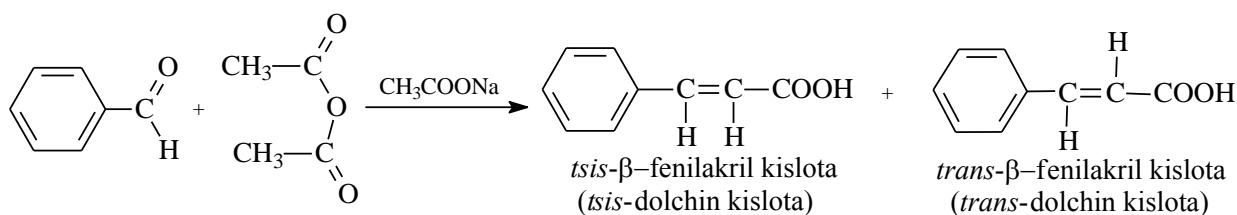


Malein kislota (*tsis*-izomer) fumar kislotaga nisbatan termodinamik beqarordir. Ularning yonish issiqliklari farqi 22.7kJ/molga teng. Malein kislota eruvchanligining yuqori va termodinamik beqaror bo'lishi ichkimolekulyar vodorod bog' hosil qilishi bilan tushuntiriladi. Bu izomerlar o'z-o'zidan bir-biriga o'ta olmaydi. Chunki buning uchun qo'sh bog'ni uzish talab etiladi. Malein kislota (vino, olma va) fumar kislotalari olishda ishlatiladi, u katalizator (tiomochevina, noorganik kislotalar) ishtirokida izomerlanadi. Eruvchanligi kam bo'lgan fumar kislota reaksiyaga kirishmagan malein kislotadan oson ajratiladi. Malein kislota yod, nitrit kislota yoki yorug'lik nuri ta'sirida ekzotermik ravishda ham fumar kislotaga o'tadi. Fumar kislota esa UB-nur ta'sirida malein kislotaga izomerlanadi. Birikmaning *tsis*- yoki *trans*-izomerga mansubligini ¹H YaMR-spektri asosida oson farqlanadi. Chunki *trans*-protonlar uchun J=13-21Gts, *tsis*-protonlarniki J=5-16Gts qiymatlarga ega.

Malein kislota xolin yoki Cu_2O ishtirokida qizdirilganda akril kislotagacha dekarboksillanadi. Malein kislotani elektrokimyoviy ftorlashda perftorqahrabo kislota hosil bo'radi.

Fumar kislota PCl_5 yoki SOCl_2 bilan qizdirilganda fumaroilxlorid olinadi.

Tsis- va *trans-* β -fenilakril kislotalari (dolchin yoki po'stloq kislotasi, korichnaya kislota, cinnonic acid) to'yinmagan aromatik kislotalarning birinchi vakillari bo'lib, benzaldegidning sirka anhidridi bilan suvsiz natriy atsetat ishtirokidagi kondensatsiyasi (Perkin reaksiyasi) natijasida hosil bo'ladi:



Fumar kislotasi efirlari psoriazni davolashda ishlatiladi. Fumar kislotasi oziq-ovqat sanoatida ichimlik va pishiriqlar tayyorlashda, uzum va limon kislotalari o'rnini bosuvchi kislota sifatida ham qo'llaniladi. Inson terisi quyosh nuri ta'sirida fumarat hosil qiladi.



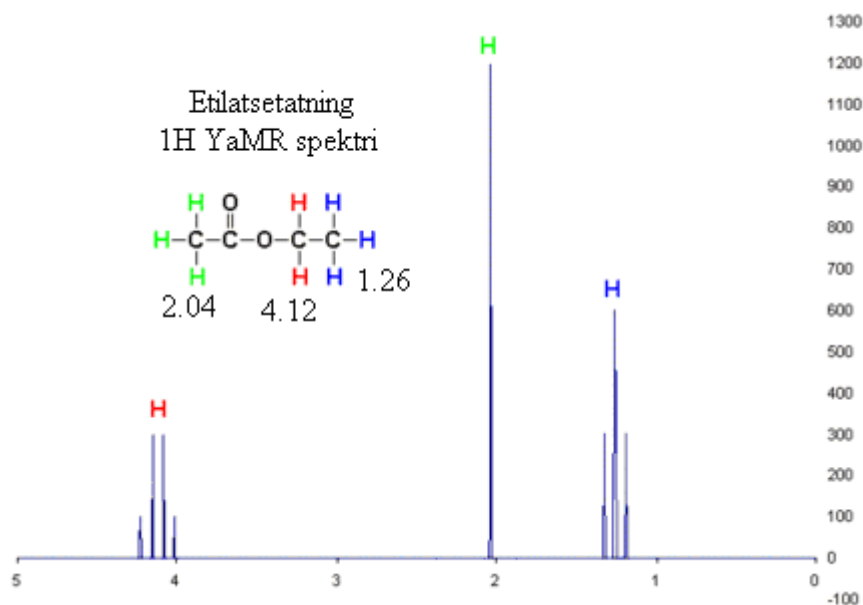
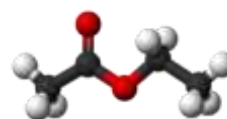
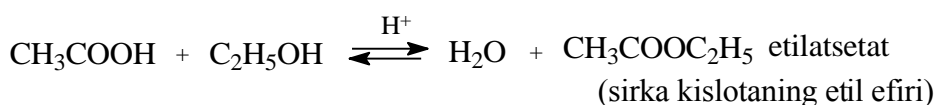
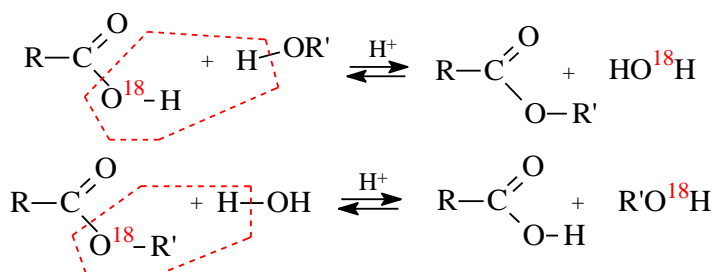
Savol va topshiriqlar:

1. Almashgan sirka kislotalarining qaysi birida dissotsiatsiya konstantasining qiymati eng katta bo'ladi? a) xlorisirka, b) gidroksisirka, d) fenilsirka, e) 4-gidroksifenilsirka.
2. Kislotalardan qaysi birining eterifikatsiya reaksiyasi eng katta tezlikda sodir bo'ladi: a) chumoli, b) sirka, d) izomoy, e) trimetilsirka.
3. Tarkibi $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ bo'lgan kislotalarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni nomlang. Xiral markazga ega bo'lgan kislotalarning *R*- va *S*-enantiomerlari uchun fazoviy tuzilish formulalarini keltiring.

17 Bob. KARBON KISLOTALARNING HOSILALARI

1. Karbon kislotalarning murakkab efirlari, laktonlar

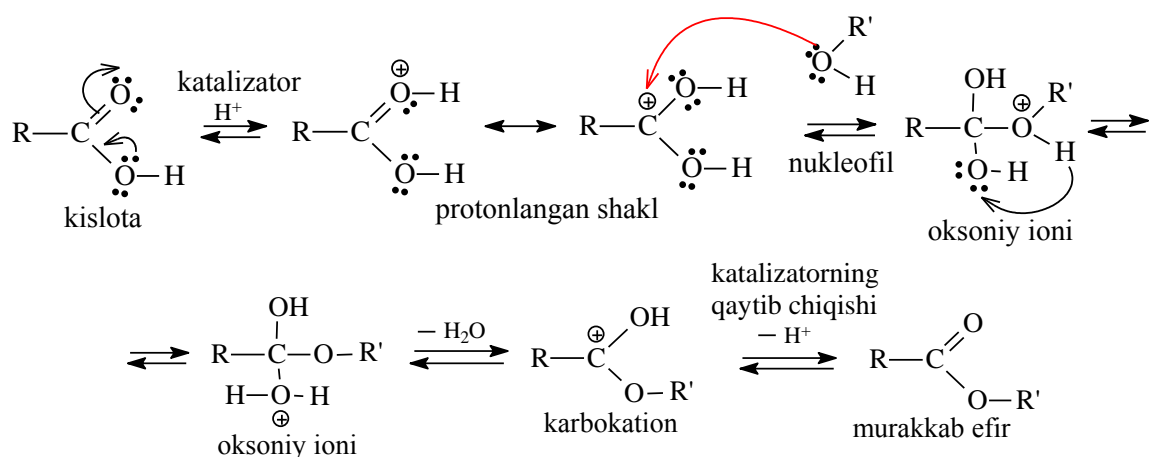
Kislota tarkibidagi OH guruhning spirt qoldig'iga (RO-) almashinish mahsulotlari *murakkab efirlar* (сложные эфиры, esters) deyiladi. Karbon kislotalarning spirtlar bilan reaksiyasi (eterifikatsiya, Fisher eterifikatsiyasi) qaytar jarayon, muvozanatni o'ng tomonga siljitish uchun hosil bo'ladigan suvni reaksiyon muhitdan chiqarib yuborish kerak. Kislorodning O¹⁸ izotopidan foydalanib olib borilgan maxsus tadqiqotlar natijasida jarayonlar kislotadan gidroksil guruhi, spirtidan vodorod ajralishi bilan borishi isbotlangan. Murakkab efirlarning gidrolizida ham bu qonuniyat saqlanadi:



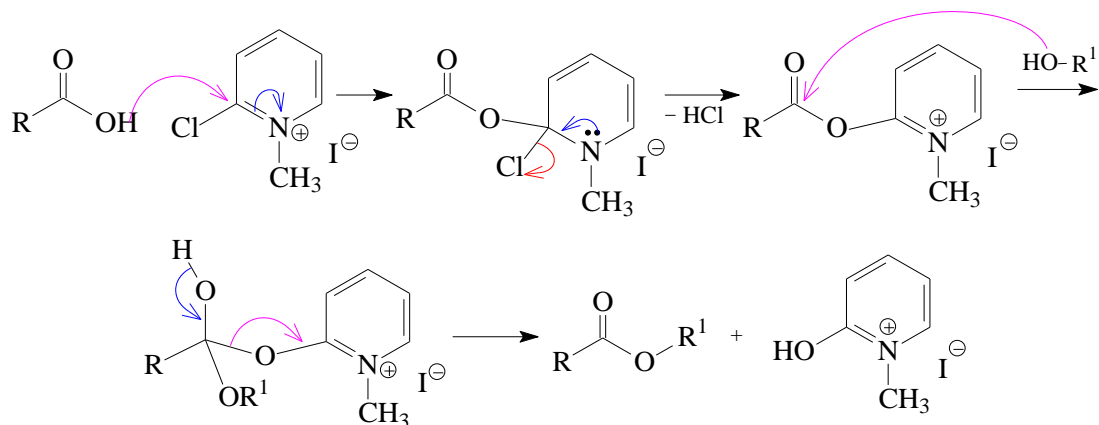
Eterifikatsiya reaksiyasi nukleofil almashinish bo'lib, kislotalar katalizatorligida boradi, uning mexanizmi quyidagicha:

1-bosqichda proton (H⁺) karbonil kislorodining elektron jufti bilan birikadi, natijada CO guruhi elektrofilligi yanada ortadi; 2-bosqichda nukleofil reagent

(spirt) kislorod atomidagi juft elektronlar hisobiga karbonil guruhi C atomiga hujum qiladi (birikadi), tetraedrik oraliq mahsulot – oksoniy ioni hosil bo’ladi; 3-bosqichda spirt qismi kislorod atomidagi proton boshqa O atomiga ko’chib o’tadi (migratsiya); 4-bosqichda termodinamik barqaror bo’lgan suv molekulasini ajraladi; 5-bosqichda 4-bosqichda hosil bo’lgan karbokation deprotonlanadi va murakkab efir hosil bo’ladi:



Eterifikatsiya reaksiyalarida 2-xlor-1-metilpiridiniy yodid ishlatilganda (Mukayama) yuqori unumlarga erishiladi:



Mukayama usuli aminokislotalar va peptidlar sinezida ishlatiladi.

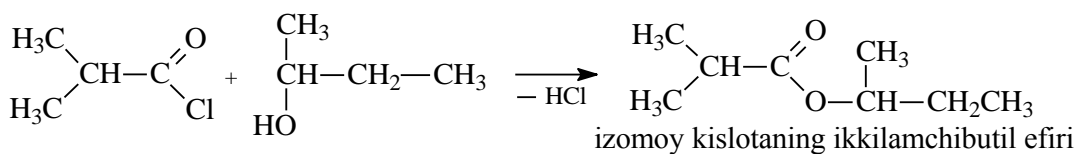
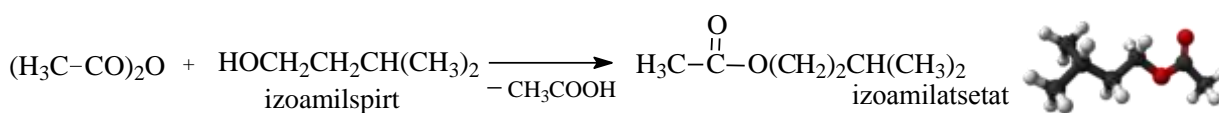
Kislotalar katalizatorligida boradigan eterifikatsiya reaksiyalari kislotada va spirt tarkibida sezgir (ta’sirchan) funktsional guruhlar bo’lmaganda juda qulay usul hisoblanadi. Katalizator sifatida sulfat kislotadan tashqari Lyuis yoki Brensted kislotalarini ham qo’llash mumkin. Erituvchi sifatida eterifikatsiyada qatnashayotgan spirt yoki toluol (ksilol) ishlatiladi.

Reaksiya unumini oshirish uchun hosil bo’ladigan suvni haydash yoki kimyoviy bog’lash usullari qo’llaniladi. Shuningdek, Din-Stark uskunasi ham shu maqsadda foydalaniladi.



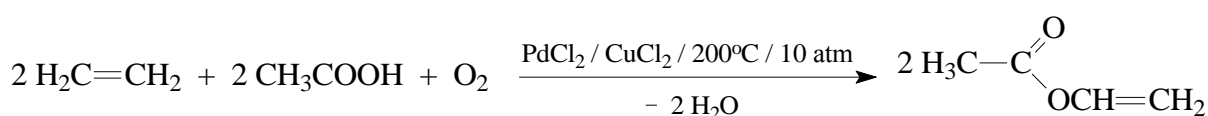
Din-Stark uskunasi

Kislota angidridlari va galogenangidridlari spirtlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va murakkab efirlar hosil qiladi:

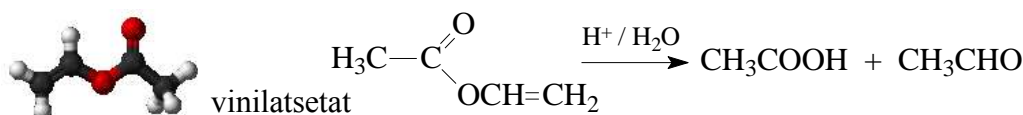


Keyingi reaksiya asos ishtirokida olib boriladi yoki spirt o'rniga uning alkogolyatlari ishlatiladi.

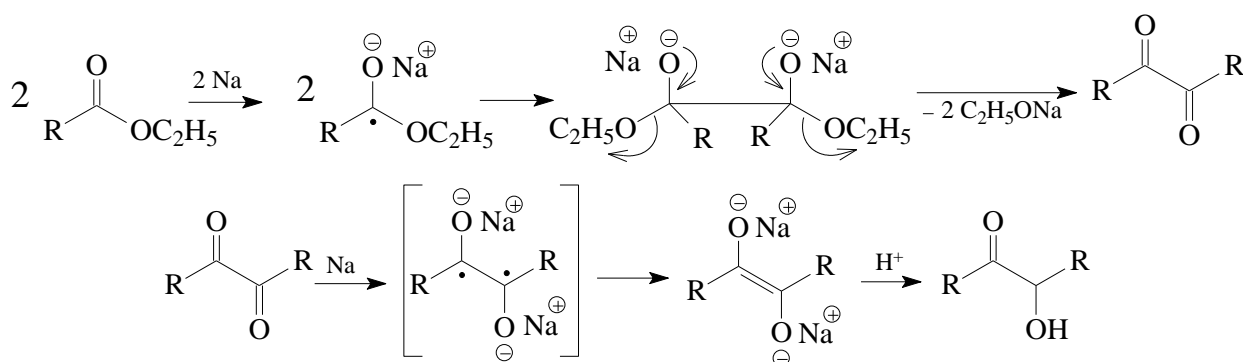
To'yinmagan murakkab efir – *vinilatsetat* – sirka kislotasining vinil efiri sanoatda Vaker-jarayoniga o'xshash usulda suv o'rnida sirka kislota ishlatib olinadi:



Vinilatsetat gidrolizlanganda sirka kislotasi va sirka aldegidi hosil bo'ladi:

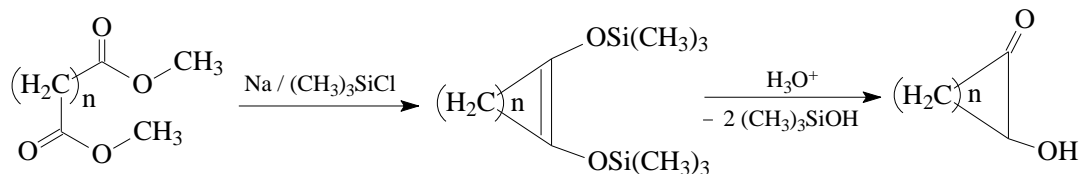


Mono- va dikarbon alifatik kislotalarning murakkab efirlarini inert atmosferada Na bilan qaytarilganda α -gidroksiketonlar (*atsiloinlar*) hosil bo'ladi (Buvo–Blank, Bouveault-Blanc, *atsiloin kondensatsiyasi*). Dastlab anion-radikal, undan anion hosil bo'ladi. Reaksiyaning so'ngi mahsuloti 1,2-keton-endiolyat protonlanganda α -oksiketon (atsiloin) sintez qilinadi:

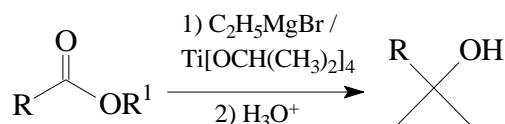


Bu reaksiyalar α,ω -dikarbon kislotalarning diefirlaridan o'rta va katta o'lchamli halqalarga ega karbotsiklik birikmalarni sintez qilishda qo'llanilgan (Shtolle, Prelog). Reaksiya ksilolda mayda dispergirlangan Na ni Ar oqimida (Na va oraliq anionlarning oksidlanmasligi uchun) qaynatish bilan olib boriladi. Unumni oshirish

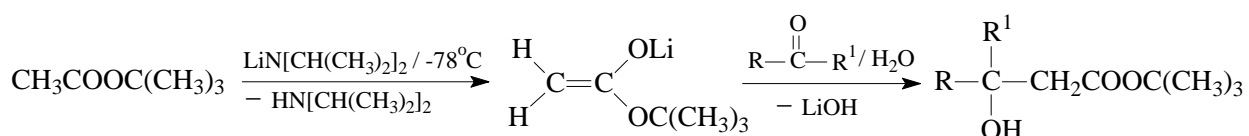
va qo'shimcha reaksiyalar oldini olish uchun trimetilxlorsilandan (Dikman kondensatsiyasini kamaytiradi) foydalaniladi. Bunda hosil bo'ladigan endiollarning bis-trimetilsilil efirlari oson ajratiladi va spirt bilan ta'sirlashganda atsiloin hosil qiladi.



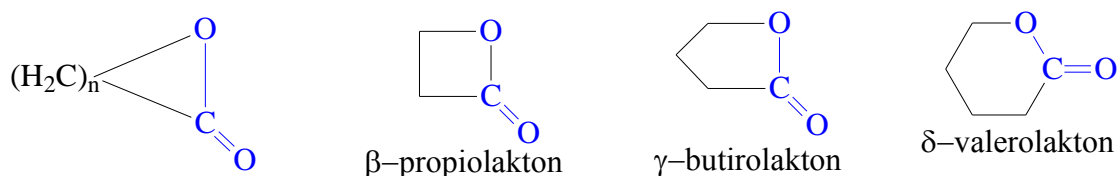
Kulinkovich (Kulinkovich) reaksiyasi - murakkab efirlarning β -holatida H atomi bo'lgan Grinyar reagentlari bilan Ti tetraizopropoksidi ishtirokida o'zaro ta'siridan tsiklopropanollar olish usulidir.



Uchl.butilatsetatni litiy diizopropilamidning geksandagi (-78°C) eritmasiga qo'shilganda uning Li li tuzi (oq qattiq modda) hosil bo'ladi. Reformatskiy reaksiyasidagi oraliq mahsulot tuzilishiga o'xshash bo'lgan bu birikmaning keton bilan o'zaro ta'siridan β -gidroksikarbon kislota efiri olinadi.



Laktonlar – ichki tsiklik murakkab efirlar bo'lib, tarkibida $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ guruhi tutadi. Laktonlarni hosil qiladigan oksikislotalar turiga ko'ra, β -, γ -, δ -, ϵ -laktonlar bo'ladi. Masalan: β -propiolakton, γ -butirolakton (qayn. T. $203\text{-}204^\circ\text{C}$), δ -valerolakton (qayn. T. $218\text{-}220^\circ\text{C}$):



Laktonlarni olishning asosiy usullari oksiyoki galogenkislotalarning halqalanishidir.

Laktonlar tsiklik bo'lmagan murakkab efirlarga xos ko'pgina reaksiyalarga ham kirishadi. Masalan, kislota yoki ishqorlar bilan qizdirilganda gidrolizlanib, tegishli

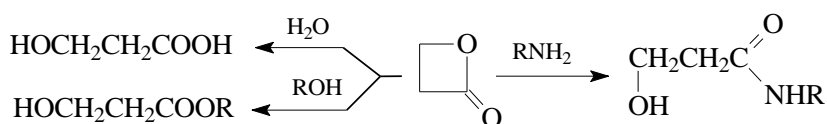
oksikislotalar, aminlar bilan reaksiyasida amidlar yoki laktamlar hosil qiladi. Shuningdek, ularning polimerlanishidan chiziqli polimerlar $[-(\text{CH}_2)_n\text{COO}-]_x$ olinadi (halqa ochilishi C-O bog'i uzilishi hisobiga boradi). β -Laktonlar qizdirilganda CO_2 va olefinga parchalanadi, yuqori molekulyar laktonlar esa to'yinmagan kislotalarga izomerlanadi.



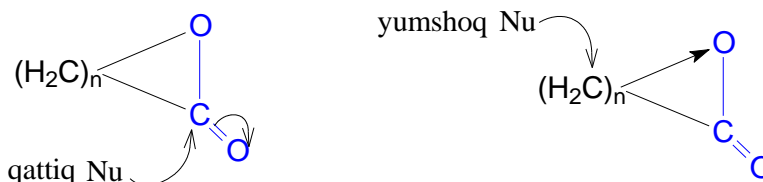
Propiolakton, β -propiolakton (2-oksetanon) – β -oksiopropion kislotasining ichki tsiklik efiri, o'tkir hidli, rangsiz, zaharli suyuqlik, qayn.T. 155°C . Organik erituvchilarda eriydi. To'rt a'zoli halqadagi kuchlanish sababli propiolakton yuqori reaksiya qobiliyatiga ega, unga halqaning ochilish reaksiyalari xarakterlidir.

Propiolaktonni formaldegidning keten ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) bilan katalitik ta'siridan olish mumkin.

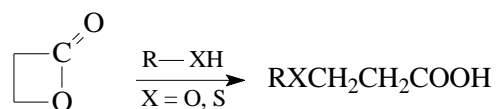
β -Propiolakton (β -gidroksiopropion kislotalaktoni) oson gidrolizga uchrab, β -gidroksiopropion kislotasi hosil qiladi. β -Propiolakton spirtlar va aminlar bilan ham halqa ochilishi hisobiga reaksiyalarga kirishadi:



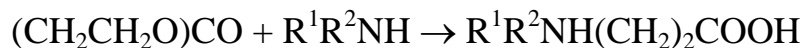
Propiolakton elektrofil tabiatga ega. Qattiq nukleofillar uning karbonil C atomiga, yumshoq nukleofillar esa oksimetilen C atomiga hujum qiladi:



Propiolakton gidrolizlanganda β -gidroksiopropion kislotasi hosil bo'ladi, neytral sharoitlarda va kislotasi ishtirokida spirtlar, fenol va tiofenollar bilan ta'sirlashib β -gidroksiopropion kislotaning efirlarini hosil qiladi:



Aminlarning (ammiak, etilamin, anilin) propiolakton bilan atsetonitrildagi o'zaro ta'siri β -aminopropion kislotasi hosilalariga olib keladi:



Shuningdek, β -gidroksiopropion kislotasi amidlari ham hosil bo'ladi:



Qizdirilganda propiolakton chiziqli poliefir $[-OCH_2CH_2C(O)-]_n$ hosil qilib polimerlanadi. Polimerlanish oddiy sharoitlarda katalizatorlar ishtirokida ham sodir bo'ladi. Uning gaz fazadagi pirolizi natijasida etilen va karbonat anhidrid ajralib chiqadi.

Propiolakton eritmasi va bug'lari kuchli bakteritsid xossaga ega bo'lib, tibbiyotda qon, vaktsina, fermentlar va boshqa biologik preparatlarni sterillashda, shuningdek, fumigant sifatida ishlatiladi.

γ -Valerolakton suyuqlik, qayn. T. 205°C, suyuq.T. -37°C, d=1.05. Suv va organik erituvchilar bilan aralashadi.

Bioorganik kimyo va tabiiy birikmalar kimyosi sohasidagi yirik O'zbekistonlik olim G.P. Sidyakin (1914-1985) rahbarligida *Artemiziya*, *Tanacetum*, *Axilleya*, *Tsentaurea*, *Yurineya*, *Saussureya* turlariga mansub o'simliklar tarkibidan seskviterpen laktonlar va kumarinlar ajratib olingan, ularning tuzilishi va biologik faolligi o'rganilgan.

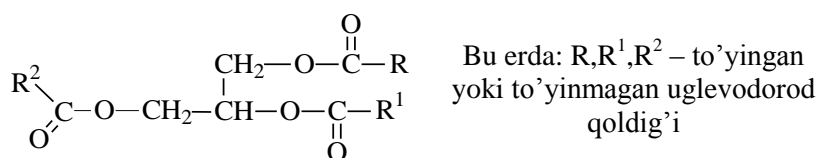
Laktonlar organik sintezda, farmatsevtikada va oshlovchi moddalar tayyorlashda, lak va elim erituvchilari, insektitsidlar sifatida ishlatiladi. Laktonlarning biologik faolligi (o'smaga qarshi, shamollashga qarshi, bakteritsid, kardiotonik, spazmolitik, og'riq qoldiruvchi) yuqoriligi sababli keyingi davrda ularning tibbiyotdagi ahamiyati ortib bormoqda.

2. Yog'lar va yog' kislotalari

O'simlik va hayvon organizmidagi yog' va yog'simon moddalar *lipidlar* deyiladi. Odatda ular ikki guruhga ajratiladi: *oddiy lipidlar* – yog'lar, *murakkab lipidlar* – fosfatidlar, tserebrozidlar va fosfosfingozidlar. Biokimyoda esa uzun zanjirli yog' kislotalari, sterinlar va mumlar ham lipidlar turkumiga kiritiladi. Tirik organizmlar faoliyati uchun zarur bo'lgan energiya yog'larning oksidlanishi bilan boradigan parchalanishi hisobiga ta'minlanadi. Yog'lar oqsil va uglevodlar bilan bir qatorda sut emizuvchilarning asosiy ozuqasi hisoblanadi. Hujayra membranasida oqsil va uglevodlardan tashqari 20-75% gacha qutbli va neytral lipidlar (fosfolipidlar, sfingolipidlar, xolesterin va yog' kislotalari) bo'ladi. Qutbli

guruhlarga ega bo'lgan lipidlar 5nm qalinlikdagi bimolekulyar qatlam hosil qiladi, uning ikki tomoniga oqsil subzarralari va tartiblangan suv molekulalari joylashadi. Bu qatlam membrananing ionlar, noelektrolitlar va suv o'tkazuvchanligini belgilaydi va hujayradagi modda almashinuvini boshqaradi.

Tabiiy o'simlik va hayvon yog'lari asosan *glitseridlardan* - glitserinning organik kislotalar (C₁₀-C₁₈) bilan hosil qilgan murakkab efirlaridan tashkil topgan. Suyuq o'simlik yog'lari tarkibida to'yinmagan kislota qoldiqlari bo'lib, ular *moylar* deyiladi. Yog'lar tarkibida asosan 2 yoki 3ta asosiy kislotalar bo'ladi, boshqa kislotalar esa kam miqdorda uchraydi. Barcha yog'lar tarkibidagi spirt qism glitserindan iborat bo'lganligi sababli ular faqat organik kislota tarkibi bilan bir-biridan farq qiladi. Yog'larning umumiy formulasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Tabiiy yog'lar tarkibiga to'g'ri zanjirli, juft sondagi uglerod atomlariga ega monokarbon kislotalarning qoldiqlari kiradi. Faqat izovalerian kislota va kam uchraydigan ba'zi tsiklik kislotalar bundan mustasno.

Yog'larni gidroliz qilishdan olingan kislotalarni bir-biridan ajratishning turli usullari mavjud. Past haroratda kristallash, tsiklik dekstrinlar va mochevina bilan komplekslar hosil qilish, oqimga qarshi ekstraktsiya, turli shakldagi xromatografiyalar (asosan qog'oz va suyuqlik xromatografiyasi) shular jumlasidandir.

Barcha yog'lar tarkibida to'yinmagan olein kislota borligi aniqlangan, ba'zan u yog'dagi kislotalar umumiy massasining yarmidan ko'pini tashkil etadi. Keyingi o'rinlarda linol va linolein kislotalar turadi. Ular asosan o'simlik yog'larida ko'p uchraydi. Linol va linolein kislotalar hayvon organizmi uchun *almashtirilmaydigan kislotalar* hisoblanadi. Tabiatda to'yinmagan kislotalar asosan *tsis*-shaklda bo'ladi.

Tabiiy yog'lardan ajratib olingan muhim kislotalar

To'yingan yog' kislotalari		To'yinmagan yog' kislotalari	
Butan kislota	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Olein kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Kapron kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Linol kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Kapril kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Linolein kislota	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Kaprin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$		
Laurin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Eleostearin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Miristin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$		
Palmitin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Eruk kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Stearin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$		
Araxin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$		

Laurin kislota $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ (lauric, n-dodecanoic acid) oq rangli, kuchsiz hidli kukun, suyuq. T. 43.2°C .



O'simlik moylari tarkibidagi triglitseridlarning komponenti sifatida: babassu (бабассу) moyida 50%, palmoyadroli moyda 47-51%, olxo'ri danagi (сливовых косточек) moyida 48%, tukuma palmasi (*Astrocaryum vulgare*) moyida 42.5-48.9%, *Astrocaryum murumuru* palmasi moyida 42.5%, kokos moyida 39-54%, *Virola surinamensis* moyida 15-17.6%, palma moyida 0.5% dan kam, kivi va passiflora moylarida 0.2% dan kam miqdorda uchraydi. Laurin kislota inson ko'krak sutida umumiy yog'larning 6.2%, qoramol sutining 2.9%, echki sutining 3.1% ini tashkil etadi. Laurin kislota laboratoriyada noma'lum birikmaning molekulyar massasini aniqlashda ishlatiladi. Laurin kislotaning Na^+ tuzi asosan sovun va kosmetika mahsulotlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Bu tuz asosan moylarni (masalan, kokos) sovunlash jarayonida hosil bo'ladi.

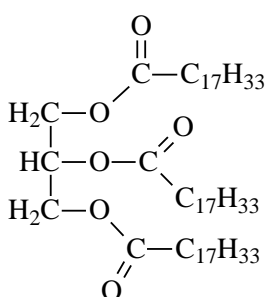
Palmitin kislota yog' tarkibidagi to'yingan kislotalar orasida eng ko'p tarqalganidir. U barcha yog'lar tarkibida bo'lib, umumiy kislotalar massasining 15-50%ini tashkil etadi. Keyingi o'rinlarni stearin va miristin kislotalar egallaydi.

Stearin kislota sut emizuvchilarning zahira yog'lari tarkibida (25% va undan ortiq) va ba'zi tropik o'simliklarda (kakao moyi) ko'p uchraydi.

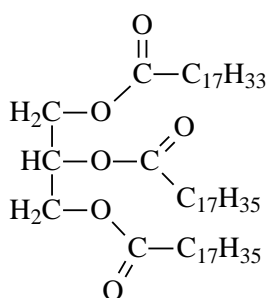
Yog'lar tarkibidagi kislota miqdori 10%dan ortiq bo'lsa *asosiy kislota*, undan kam bo'lganda esa *ikkinchi darajali kislota* deyiladi.

3. Glitseridlarning tuzilishi

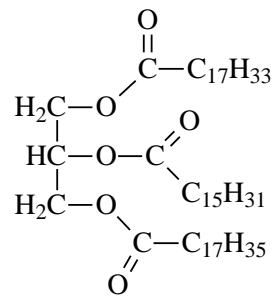
Glitseridlar tarkibidagi glitserinning gidroksil guruhlarini bir xil yoki har xil kislota qoldiqlari bilan almashinishi mumkin. Masalan:



triolein (**bitta atsilli** - bir xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



oleodistearin (**ikki atsilli** - ikki xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



oleopalmitostearin (**uch atsilli** - 3 xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



stearin
triglitsneridi
molekulasining
modellari

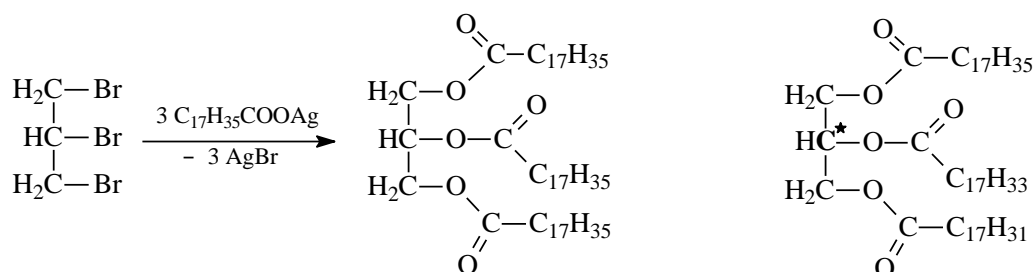


Tabiiy glitserid molekullari tarkibida ko'pincha har xil kislota qoldiqlari bo'ladi ("*tekis taqsimlanish printsipti*"). Masalan, kakao moyida asosiy kislotalar palmitin, stearin va olein kislotalar deyarli bir xil mol nisbatlarda bo'lib, oleopalmitostearin 55%ni tashkil qiladi. Undagi tripalmitin, tristearin va trioleinlar miqdori juda kam. Zaytun yog'i (оливковое масло, olive oil) tarkibida olein kislota umumiy kislotalar massasining 80%ni tashkil qiladi, unda 30% triolein, 45% diolein (palmitin va stearin kislotalar bilan) va 25% linoleodioleinlar mavjud.

Glitseridlar tarkibida kislotalarning notekis taqsimlanishi yog'larning fizikaviy xossalaridagi farqlarni keltirib chiqaradi. Masalan, kakao moyi va qo'y yog'i tarkibida asosan palmitin, stearin va olein kislotalar bo'lsada, ularning xossalari bir-biridan farq qiladi. Kakao moyi 34°Cda suyuqlanadi, qo'y yog'i esa 44-49°C da eriydi. Kakao moyi individual modda singari, qo'y yog'i esa murakkab aralashma kabi bo'ladi.

Toza glitseridlarni ajratib olish murakkab jarayon bo'lib, maxsus jihozlarni talab qiladi (masalan, past temperaturada kristallash).

Sintetik glitseridlar dastlab glitserinning yog' kislotalari bilan o'zaro ta'siridan (Bertlo) sintez qilingan. Vyurts glitseridlarni 1,2,3-tribrompentan va kislotalarning kumush tuzlaridan sintez qilgan.



Chetki kislota qoldiqlari har xil bo'lgan glitseridlarda asimmetrik C* atomi mavjud bo'lib, ular optik faollik namoyon qiladi.

4. Yog'larning fizik xossalari

Yog'lar past bosimda haydalganda ham parchalanadi. Ularning suyuq.T. tarkibidagi kislota tuzilishiga bog'liq. Suyuqlanish temperaturalari yuqori bo'lgan qattiq yog'lar asosan to'yingan kislotalarning (stearin, palmitin) glitseridlari, nisbatan past temperaturada suyuqlanadigan moylar esa quyuq suyuqliklar bo'lib, ularda to'yinmagan kislotalarning (olein, linol, linolein) glitseridlari miqdori ko'p bo'ladi.

Ko'pgina glitseridlar uchun *ikkinchi*, hatto *uchinchi suyuqlanish temperaturalari* bo'ladi. Bu ularda 2 yoki 3 xil polimorf kristall shakllarining borligi bilan tushuntiriladi. Masalan, tristearinning suyuq.T. 54.5°C (α -shakl), 65°C (β' -shakl) va 71.5°C (barqaror β -shakl) bo'lgan kristall shakllari bor. Tabiiy yog'lar aralash glitseridlarning murakkab aralashmasi bo'lganligi sababli biror aniq suyuq.T.ga ega emas. Qizdirilganda dastlab ular yumshaydi. Yog'lar uchun suyuq.T.dan birmuncha past bo'lgan *qotish temperaturasi* (qotish T.) ishlatiladi. Uning qiymati qanchalik katta bo'lsa, yog'dagi to'yingan kislotalar miqdori shunchalik ko'p bo'ladi.

Yog'lar efirda, poligalogenli hosilalarda, aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol) va benzinda eriydi. Qattiq yog'lar petroley efirda qiyin eriydi, sovuq

spirtida erimaydi. Yog'lar suvda erimaydi, ammo sirt faol moddalar (emulgatorlar) yordamida barqaror bo'ladigan emulsiyalar hosil qiladi. Emulgatorlar sifatida asosan ishqoriy muhitda oqsillar, sovun va ayrim sulfokislotalar ishlatiladi. Sut - stabilizatori oqsil bo'lgan yog' emulsiyasidir.

5. Yog'larning analitik xususiyatlari

Suyuq.T. va qotish T. lardan tashqari yog'lar *kislota soni*, *sovunlanish soni*, *yod soni* kabi kattaliklar bilan tavsiflanadi.

Tabiiy yog'lar neytral bo'lsa ham, uzoq vaqt saqlanganda gidroliz yoki oksidlanish natijasida miqdori o'zgaruvchan erkin kislotalar hosil qiladi. Yog'ning 1grami tarkibidagi erkin kislotalarni neytrallash uchun zarur bo'lgan KOH ning *mg* lardagi miqdori *kislota soni* deb ataladi.

Yog'larning ishqorlar ta'siridagi gidrolizi *sovunlanish* deb ataladi. Chunki shu yo'l bilan tristearin glitserididan (yog') sovun olinadi.

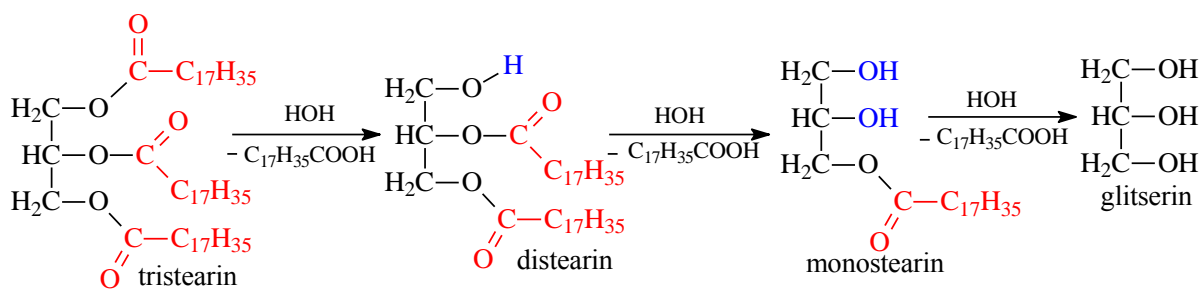
Ishqorning spirtidagi eritmasi bilan 1g yog'ni qaynatib sovunlanishi uchun sarflanadigan KOH *mg*lari soni *sovunlanish soni* (S.s.) deyiladi. Triolein uchun S.s.=192. S.s. qiymati katta bo'lsa, kislotalar molekulasi kichik, S.s. kichik qiymatlari kislotalarning yuqori molekulyar massaga ega ekanligini yoki sovunlanmaydigan qismlar mavjudligini ko'rsatadi.

100g yog' tarkibidagi qo'sh bog'larga birikishi mumkin bo'lgan I₂ yodning grammlari soni *yod soni* deyiladi. Uni aniqlash uchun yodga nisbatan faol bo'lgan yod xloridi ICl, yod bromidi IBr yoki I₂/HgCl₂ eritmaları ishlatiladi. *Yod soni* yog' kislotalarining to'yinmaganlik o'lchami bo'lib, qurib qoluvchi moylar sifatini baholashda ishlatiladi.

6. Yog'larning kimyoviy xossalari

Yog'lar ishqoriy yoki kislotali muhitda gidrolizga uchraydi.

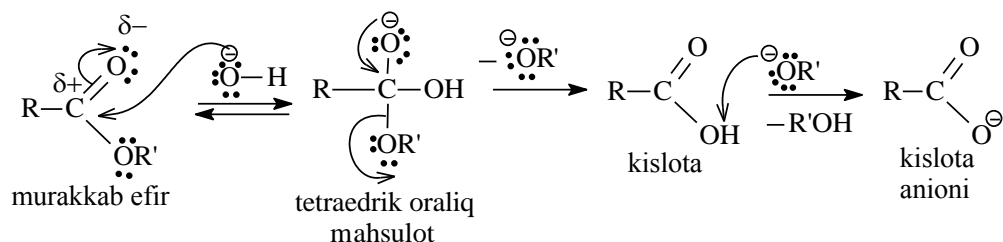
1. Gidroliz jarayoni bosqichli amalga oshadi. Masalan, tristearinning gidrolizidan dastlab distearin, so'ngra monostearin va oxirgi bosqichda glitserin va stearin kislota hosil bo'ladi:



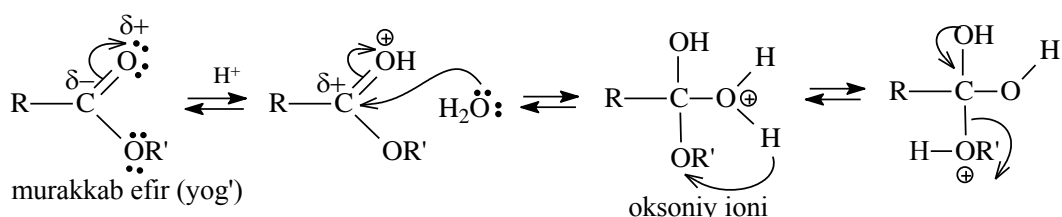
Gidroliz o'ta qizitilgan suv bug'i ta'sirida yoki kislota (ishqor) ishtirokida qizdirish bilan olib boriladi. Texnikada yog'larni katalitik gidroliz qilish jarayonida lipaza fermenti ishlatiladi.

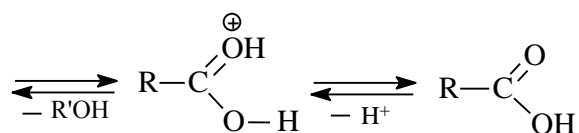
Yog'larning ishqoriy sharoitdagi gidrolizi quyidagi mexanizmدا boradi:

1-bosqichda nukleofil OH^- guruhi CO guruhning elektrofil uglerod atomiga hujum qiladi, bunda π -bog' uziladi va tetraedrik oraliq mahsulot hosil bo'ladi; 2-bosqichda alkoksi guruh ajralishidan kislota hosil bo'ladi; tez sodir bo'ladigan 3-bosqichda esa kuchli asos bo'lgan alkoksi guruhi RO^- kislotadan protonni tortib oladi va kislota ning tuzi hosil bo'ladi:



Kislotali sharoitda boradigan yog'lar gidrolizining mexanizmi esa quyidagicha: 1-bosqichda H^+ karbonil kislorodining elektron jufti bilan birikadi, natijada CO guruhining elektrofilligi yanada ortadi; 2-bosqichda nukleofil reagent (suv) efirning karbonil C atomiga hujum qiladi (birikadi), tetraedrik oraliq mahsulot – oksoniy ioni hosil bo'ladi; 3-bosqichda oksoniy ionidagi H^+ alkoksi guruh O atomiga ko'chib o'tadi (migratsiya); 4-bosqichda spirt (glitserin) ajraladi; 5-bosqichda karbokation deprotonlanadi (katalizator qaytib chiqadi) va kislota hosil bo'ladi:

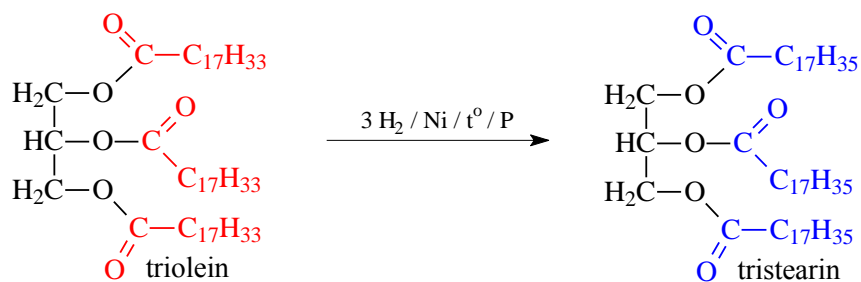




Murakkab efirlarning (yog'larning) ishqoriy gidrolizi qaytmas, kislotali gidrolizi esa qaytar jarayondir.

2. Tarkibidagi to'yinmagan kislota qoldiqlari hisobiga yog'lar katalitik gidrogenlash, brom va yodni biriktirish reaksiyalariga kirishadi.

Oziq-ovqat sanoati va texnikada qattiq yog'lar tanqisligi nisbatan arzon bo'lgan suyuq yog'larning qattiq holatga o'tkazilishi hisobiga qoplanadi. Yog' tarkibidagi to'yinmagan kislotalarni gidrogenlash natijasida suyuq yog'lar qotadi. Xom-ashyo sifatida paxta, kungaboqar va boshqa o'simlik moylari, dengiz sutemizuvchilari yog'lari ishlatiladi. Gidrogenlash suyuq fazada 160-200°C va 2-15atm. bosimda Ni katalizatori ishtirokida amalga oshiriladi:



Yeryong'oq, paxta, soya kabi o'simlik moylaridan oziq-ovqat yog'lari olinadi. Masalan, sun'iy moy yoki *margarin* gidrogenlangan o'simlik moyining sutdagi emulsiyasidan iborat. Uning barqarorligini oshirish uchun tabiiy emulgator (tuxum sarig'i yoki letsitin) qo'shiladi.

3. Yog'lar uzoq vaqt saqlanganda achiydi – noxush hid va ta'mga ega bo'lib qoladi. Achishning gidrolitik va oksidlanish bilan boradigan turlari bo'ladi. *Gidrolitik achish* fermentlar yoki mikroorganizmlar ta'sirida borib, erkin yog' kislotalari hosil qiladi. Bu kislotalar moy kislota C₃H₇COOH kabi qisqa zanjirli bo'lsa, noxush hid va ta'm beradi (qoramol moyi). Yog' molekularining *oksidlanib achishidan* esa qisqa zanjirli aldegid va ketonlar hosil bo'ladi, ular ham noxush hid va ta'mga ega. Bunday jarayon uchun havo kislorodi zarur, harorat ortishi, yorug'lik, namlik ta'sirida u tezlashadi. Oksidlanib achishning oldini olish

uchun mahsulotlarga antioksidantlar (polifenollar, xinonlar, katexinlar) qoʻshiladi va qadoqlanadi.

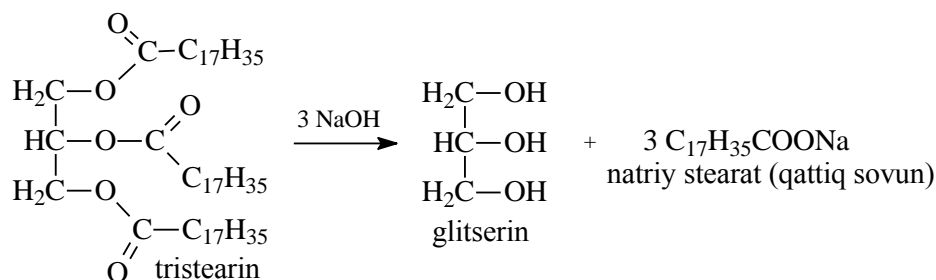
4. Toʻyinmagan yogʻ kislotalari va ularning glitseridlari havoda oksidlanishi va polimerlanishi (qoʻsh bogʻlar hisobiga) mumkin. Oksidlanishda peroksobirikmalar hosil boʻlib, ular oksi- va ketokislotalarga parchalanadi.

Qurib qoluvchi moylar havoda oksidlanib organik erituvchilarda erimaydigan, tashqi taʼsirlarga chidamli elastik, yaltiroq, egiluvchan va mustahkam yupqa qatlam (plenka)lar hosil qiladi. Ularning bu xossalaridan lak va boʻyoqlar tayyorlashda foydalaniladi. Qurib qoluvchi moylarning *yod soni* 160-200 atrofida boʻladi. Ular *olifalar* tayyorlashda ishlatiladi.

Yarim qurib qoluvchi moylar (paxta, kungaboqar) qurib qoluvchi moylardan tarkibidagi toʻyinmagan kislotalarning kam boʻlishi bilan farq qiladi (*yod soni* 127-136). *Qurib qolmaydigan moylarning* (zaytun, mindal) *yod soni* 90 dan kichik boʻladi.

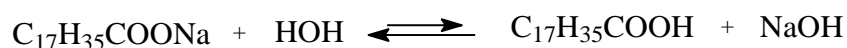
7. Sovunlar va detergentlar

Yogʻlarning NaOH yoki KOH taʼsiridagi gidrolizidan foydalanib sovun olinadi. Sovun ishlab chiqarish xom-ashyosi paxta, palma, kokos moylari, hayvon yogʻlari va gidrogenlangan yogʻlardir. Ularni NaOH eritmasi bilan qoʻshib qizdirilganda tarkibida glitserin va yogʻ kislotalarining tuzi boʻlgan quyruq eritma (“sovun elimi”) hosil boʻladi:



Ushbu qaynoq eritmaga NaCl qoʻshib “tuzlanadi”. Soʻngra tindirilganda qattiq sovun olinadi. Past sifatli yogʻlardan olinadigan kaliyli sovunlar odatda yumshoq va suyuq boʻladi.

Sovun suvda gidrolizlanadi, uning eritmasi ishqoriy muhitga ega.



“Qattiq suv”ga sovun qo’shilganda suvdagi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari Na^+ bilan almashinadi, hosil bo’lgan kaltsiy va magniy stearatlar suvda erimaydi.

Natijada sovunning yuvish xususiyati birmuncha kamayadi.

Detergentlar (sovun o’rinbosarlari) yuqori molekulyar spirtlarning H_2SO_4 bilan hosil qilgan efirlarining natriyli tuzlari (ROSO_3Na , $\text{R}=\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$) va yuqori spirtlar (lauril va tsetil) aralashmasi yoki alkansulfonatlardan RSO_3Na iborat. Detergentlar Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan erimaydigan tuzlar hosil qilmasligi sababli qattiq suvda ham ishlatiladi. Shuningdek, ular kuchli ishqoriy muhit hosil qilmaydi - matolarga shikast etkazmaydi. Detergentlar rudalarni boyitishda (*flotatsiyada*) ko’p miqdorda ishlatiladi.

Sovun va detergentlar sirt faol moddalar sinfiga kiradi. Ular emulgatorlar bo’lib, moy va suv aralashmasini barqaror emulsiya holatiga keltiradi. Sovun va detergentlarning yuvish xususiyati emulgatorlik va sirt tarangligini kamaytirish xossalriga bog’liq. Teri yoki kiyimdagi kirlarni o’ziga yutgan yog’ va moylar emulgirlangandan so’ng suv bilan yuviladi. Moy-suv emulsiyalarining sovun va detergentlar ta’sirida barqaror yoki beqaror holatga kelishi *detergentsiya* deyiladi.

Sovun molekulasining uglevodorod qismi (“dum”) moy tomchilarida eriydi (gidrofob), karboksil guruh (“bosh”) esa suvli fazaga intiladi (gidrofil). Natijada moyning har bir tomchisi yuzasida manfiy zaryad to’planadi va boshqa shunday moy tomchilaridan uzoqlashadi, bu barqaror emulsiya hosil bo’lishiga olib keladi. Gidrofil guruh tabiati va zaryadiga bog’liq holda *anion va kation detergentlar* bo’ladi. Hozirda detergentlar ishlab chiqarish kengayib, yuvish va tozalash vositalari sanoatida sovun ishlab chiqarish nisbatan kamayib bormoqda.

8. Mumlar

Mumlar (voski, wax) asosan yuqori molekulyar to’yingan va to’yinmagan karbon kislotalarining yuqori molekulyar spirtlar ($\text{C}_{16}\text{-C}_{36}$) bilan hosil qilgan murakkab efirlaridir. Shu bilan birga ularning tarkibida erkin holdagi kislotalar, spirtlar va uglevodorodlar ham bo’ladi.

Mumlarning fizik xossalari yog’larnikiga o’xshasa ham ularni farqlashning oson usuli mavjud. **Kuchli qizridilganda yog’lardan o’tkir yoqimsiz akrolein hidi**

ajraladi, mumlardan esa yoqimli hid chiqadi. Mumlar ko'pgina kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli bo'lib, uzoq saqlanganda ham o'zgarmaydi.

Glitseridlardan farqli o'laroq mumlar tarkibidagi murakkab efirlarning gidrolizlanishi (sovunlanishi) qiyin. Ular yog'larga xos bo'lgan erituvchilarda yomon eriydi, suvda erimaydi.

O'simlik va hayvon mumlari bo'ladi. O'simlikning bargi, mevasi, poyalarini qoplagan yupqa mum qatlamlari uni zararkunanda va kasalliklardan, ortiqcha suv bug'lanishidan himoya qiladi.

Kashalotning (kit) bosh suyagi yuzasidan hayvon mumi – spermatset olinadi. Uning tarkibida palmitin kislotasi tsetil efirining $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ (suyuq.T. 40-50°C) miqdori ko'p. U kosmetik vositalar asosi sifatida ishlatiladi. Asalari mumi (beeswax) yuqori molekulyar (C_{24} - C_{34}) spirtlarning murakkab efirlari (masalan, palmitin kislotaning miritsil efiri $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$, suyuq.T. 60-65°C), tserotin kislotasi $C_{25}H_{51}COOH$ va uglevodorodlardan (12-17%) iborat. Hasharotlardan olinadigan xitoy mumi tarkibida boshqa efirlar bilan bir qatorda tserotin kislotasining tseril efiri $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$ bo'ladi. Qo'y junining yog'i - lanolin mumining tarkibi yuqori yog' kislotalari (C_{18} - C_{24}) va ikki atomli spirtlar hosil qilgan diefirlar aralashmasidan iborat.

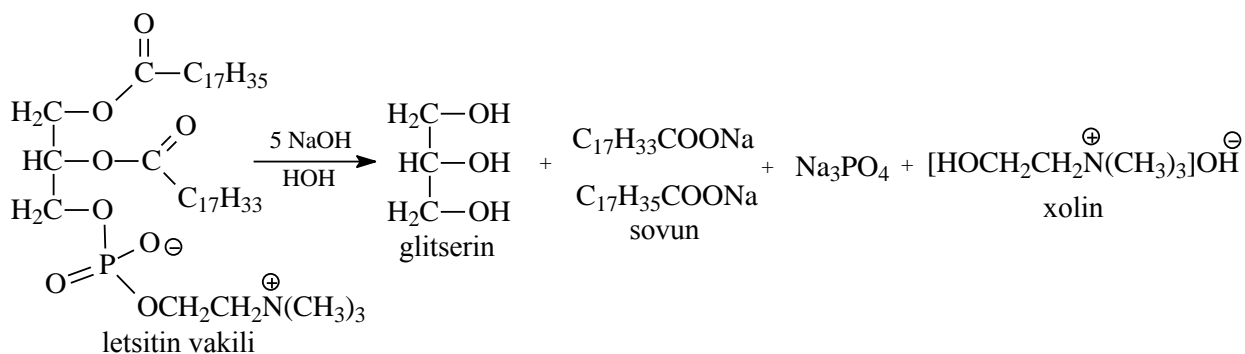
Mumlar litografiya, galvanoplastikada, krem va malham (maz)lar tayyorlashda, sovun, plastir, lab bo'yoqlariga qo'shimchalar sifatida keng ishlatiladi.

9. Murakkab lipidlar

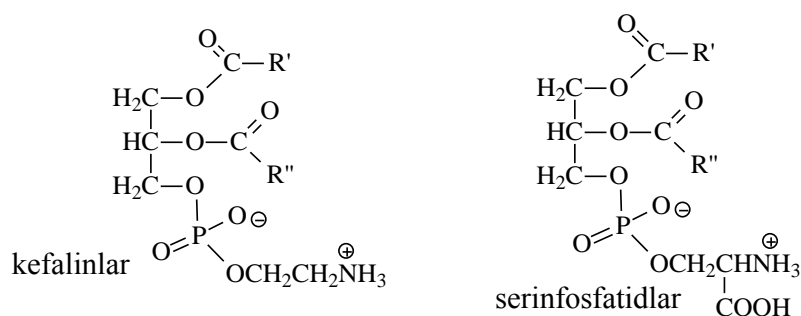
Bosh va orqa miya to'qimalarida oqsil, xolesterin va fosfolipid (fosfatid)lardan iborat murakkab tuzilishdagi birikmalar bo'ladi. Gidroliz natijasida glitserin va yuqori monokarbon kislotalardan tashqari fosfat kislota va aminospirtlar yoki boshqa murakkab spirtlar hosil qiluvchi birikmalar *fosfatidlar* deyiladi.

Fosfatid vakili bo'lgan *letsitin* (lecithine)lar dastlab tuxum oqsilida aniqlangan. Ular glitseridlar sinfiga mansub bo'lib, tarkibidagi glitserinning 2ta spirt guruhi turli yog' kislotalari bilan efir hosil qilgan va fosfoxolin guruhiga ega.

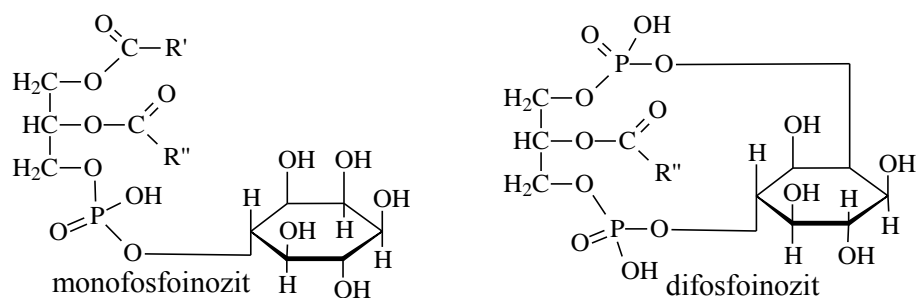
Fosfoxolin guruh gidrolizlanganda H_3PO_4 kislota tuzi va to'rtlamchi ammoniy asosi - *xolinni* hosil qiladi:



Xolin o'rnida kolamin (etanolamin) bo'lgan glitserinning murakkab efirlari *kefalinlar* deyiladi. Bosh miya to'qimalaridan ajratilgan kefalinlar tarkibida asosan palmitin, stearin va olein kislotalar bo'ladi. *Serinfofatid*larning asos qismi serin aminokislotasidan iborat:



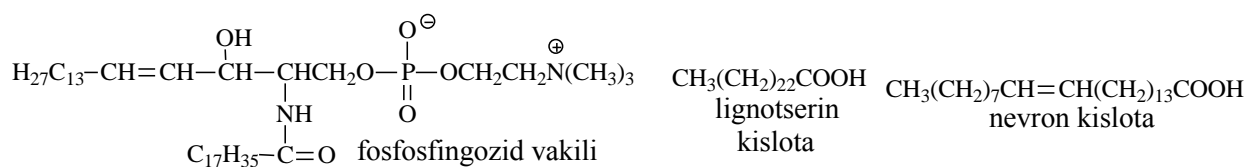
Inozitfosfatidlar tarkibida olti atomli spirt - *inozit* mavjud:



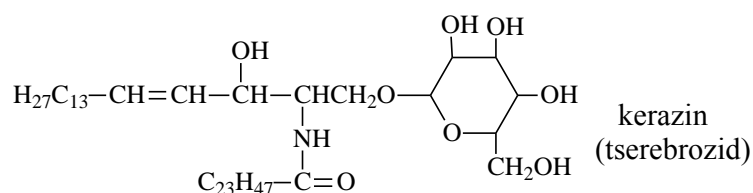
Fosfatidlar oq rangli gigroskopik birikmalardir. Ular suv va boshqa suyuqlik chegarasida to'planadigan sirt faol moddalardir.

Ba'zi yog'simon birikmalar: fosfosfingozidlar va tserebrozidlar ham murakkab lipidlar sinfiga kiradi.

Fosfosfingozidlar (sfingomielinlar) yog' kislotalari, fosfat kislotalari va ikkita asos: xolin va sfingozinlardan tashkil topadi. Ularning gidrolizidan faqat 4ta kislota olingan: palmitin, stearin, lignotserin va nervon (selaxol):



Tserebrozidlar (glikosfingozidlar) murakkab lipidlardan tashqari glikozidlar sinfiga ham kiritiladi. Ular tarkibida sfingozin, yog' kislotalari va uglevod (D-glyukoza yoki D-galaktoza) bo'ladi, ammo fosfat kislota bo'lmaydi. Tserebrozidlar tarkibida lignotserin, α -oksilignotserin (tserebron), nervon va α -oksinervon kislotalari bo'lishi aniqlangan:

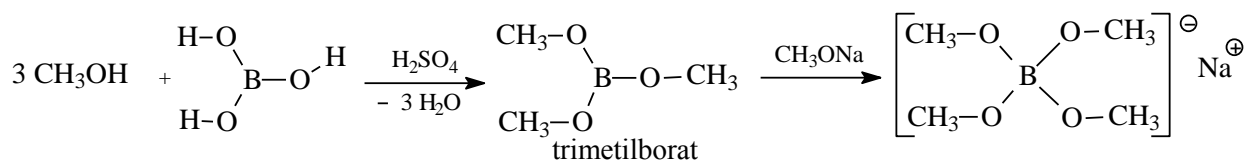


Lipidlar, yog'lar kimyosi va texnologiyasi sohasida ko'zga ko'ringan olim, akademik A.I. Glushenkova (1926y)dir. Uning ilmiy izlanishlari chigitdan paxta yog'i, shrot va gossipol ajratib olish, paxta yog'ini gidrogenlash, o'simlik lipidlari kimyosini o'rganishga bag'ishlangan. Uning rahbarligida paxta yog'ini gidrogenlashning yangi usuli, yaralarni tez tiklovchi "Lipazol" vositasi ishlab chiqilgan. Juda ko'p yovvoyi o'simliklar tarkibidagi yog'lar, mumlar, fosfatidlar va glyukolipidlarning tarkibi, kimyoviy xossalari tadqiq etilgan.

10. Ayrim anorganik kislotalarning murakkab efirlari

10.1. Bor va silikat kislotalarining efirlari

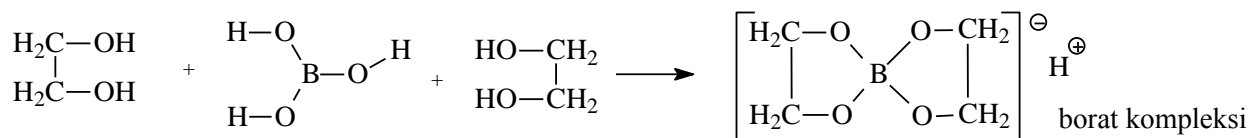
Bor kislotalari efirlari – trialkilboratlar spirt va borat kislota aralashmasini H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganda hosil bo'ladi:



Bor atomida mavjud bo'sh orbital hisobiga trialkilboratlarga (Lyuis kislotasiga) to'rtinchi alkoksi-anioni birikishidan barqaror tuzlar hosil bo'ladi. Trimetilborat 60°Cda, trietilborat 119°Cda qaynaydigan suyuqliklardir.

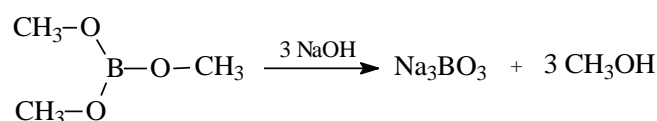
Ko'p atomli spirtlar bor kislotalari bilan sovuqda H_2SO_4 ishtirokisiz eterifikatsiya reaksiyalariga kirishadi. Etilenglikol, glitserin va *tsis*-holatidagi

gidroksil guruhlarga ega poligidroksibirikmalar ham borat komplekslarini hosil qiladi:



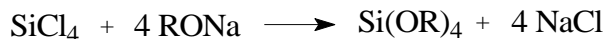
Bunday komplekslar kuchli kislotali xossaga ega. Ushbu reaksiya ko'p atomli spirtlar va uglevodlar konfiguratsiyasini aniqlashda qo'llaniladi.

Barcha noorganik kislota efirlari kabi borat kislota efirlari ham ishqorning suvli eritmasi ta'sirida gidrolizga uchraydi.

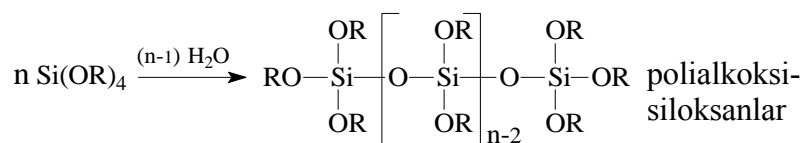


Trialkilboratlar oson qaynovchi, uchuvchan suyuqliklar bo'lib, **yashil** alanga berib yonadi. Shuning uchun bu reaksiya alkilboratlarga sifat reaksiyadir.

Kremniy(IV)xlordining spirtlar yoki alkogolyatlar bilan asoslar ishtirokidagi reaksiyalaridan silikat kislota efirlari olinadi.

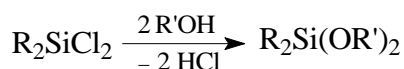


Kremniy kislotasining metil efiri 122°Cda, etil efiri 156°Cda qaynaydigan suyuqliklardir. Kremniy kislotasining efirlari suv ta'sirida oson gidrolizga uchraydi. Qisman gidroliz natijasida Si-O (siloksan) guruhi tutgan *polialkoxisiloksanlar* hosil bo'ladi:

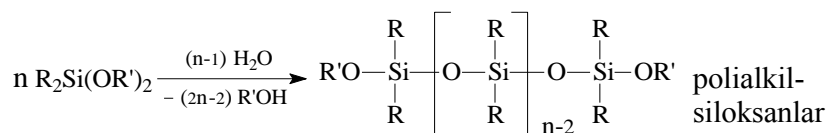


Bu yuqori molekulyar birikmalar yuqori haroratga chidamli elimlar sifatida ishlatiladi.

Dialkildixlorsilanlar spirtlar bilan dialkoxsimahsulotlarni hosil qiladi:



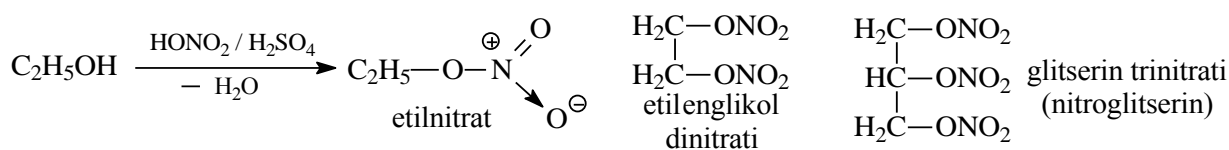
Ularning qisman gidrolizlanishi natijasida *polialkilsiloksanlar* sintez qilinadi:



Polialkilsiloksanlar qovushqoq suyuqliklar bo'lib, issiqbardosh elimlar, elektrdan himoyalovchi smola va kauchuklar sifatida ishlatiladi.

10.2. Nitrat va nitrit kislota efirlari

Spirtlar nitrolovchi aralashma ta'sirida nitratlar, ya'ni HNO_3 efirlarini hosil qiladi. Bunday efirlar, ayniqsa, ko'p atomli spirtlarning efirlari kuchli portlovchi moddalardir. Masalan:



Metilnitrat (qayn.T. 60°C) va etilnitrat (qayn.T. 87°C) ohista qizdirib haydaladi. Ular qaynash temperaturasidan yuqori darajada qizdirilganda portlaydi. Nitroglitserin asosida dinamit ixtiro qilingan (A.Nobel, 1866y.). Nitroglitserin tibbiyotda yurak xastaliklarini davolashda (1%li spirtli eritmasi) keng qo'llaniladi.

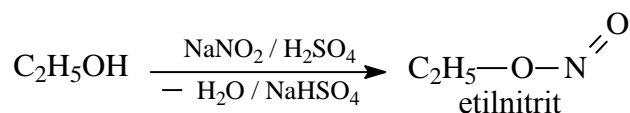


A.B. Nobel
(1833-1896)

A.B. Nobel shved kimyogari, muhandis, kashfiyotchi. Uning sharafiga sintetik kimyoviy elementga Nobeliy (Nb) deb nom berilgan. Xavfsiz portlovchi moddalar va nitroglitserinning ishlatilishi bilan shug'ullangan. Dinamitga (nitroglitserin va uni yutadigan moddalar (kizelgur) aralashmasi) patent olgan va keyinchalik katta daromad topgan. O'limi haqida noto'g'ri xabar tarqalganida, uning haqida "qonli millioner", "portlovchi o'lim sotuvchisi", "dinamit qiroli" deb yozishgan. Bu unga kuchli ta'sir qiladi. Insoniyat tarixida shu nomlar bilan qolib ketmaslik uchun Nobel mukofotini ta'sis etishni vasiyat qilib qoldirgan (1895y). Keyinchalik nitroglitserin asosida boshqa portlovchi vositalarni ixtiro qilgan. Nobel mukofoti Fondi dastlab 31 million kron bo'lgan. Mukofot fizika, kimyo, adabiyot, fiziologiya va tibbiyot, tinchlikni mustahkamlashga qo'shilgan

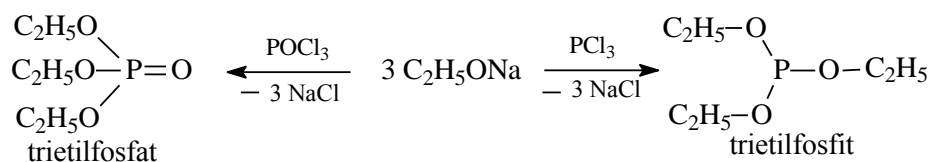
katta hissa uchun ta'sis etilgan (1969yildan iqtisod ham qo'shilgan). Hozirgi davrda Nobel mukofoti miqdori 10 mln shved kronini (taxminan 1.05 mln evro yoki 1.5 mln \$) tashkil etadi.

Nitrit kislota efirlari *nitritlar* deyiladi, ular kuchli zaharlar bo'lib, yurak urishini tezlashtiruvchi va qon bosimini tushiruvchi xossalarga ega:

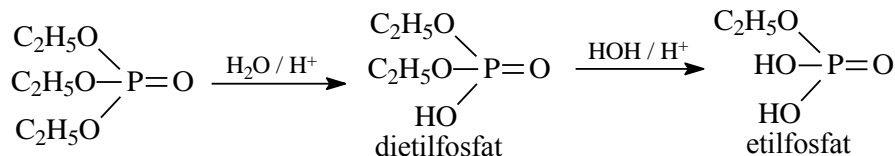


10.3. Fosfor kislotalarining efirlari

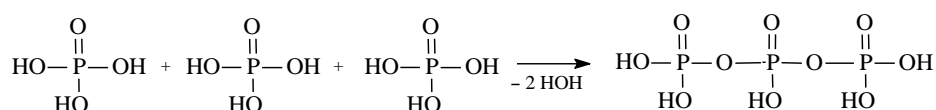
Alkogolyatlarga PCl_3 ta'sirida H_3PO_3 efirlari – fosfitlar, POCl_3 ta'sirida esa H_3PO_4 efirlari – *fosfatlar* hosil bo'ladi. Masalan:



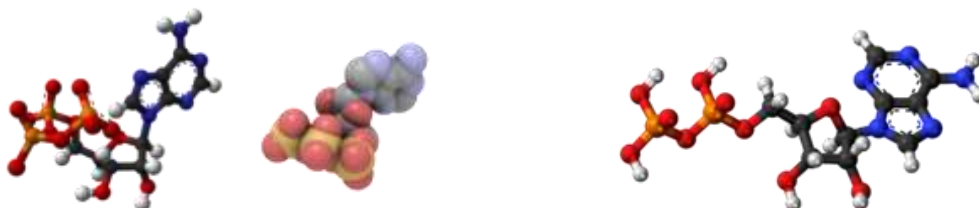
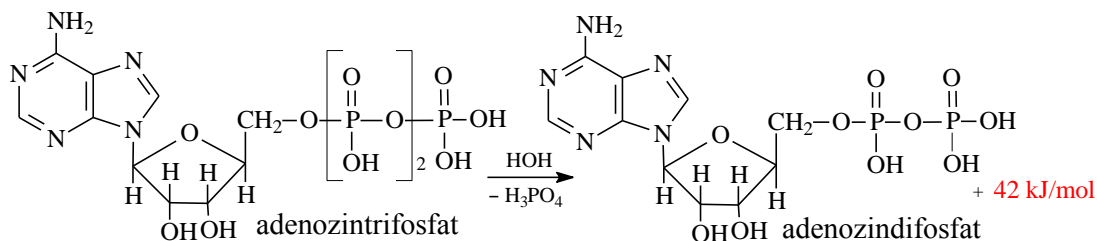
Fosfatlarni bosqichli gidroliz qilib ularning nordon vakillarini olish mumkin:



Ma'lumki H_3PO_4 molekulasi molekulalararo degidratlanish natijasida polifosfat kislotasini hosil qiladi:

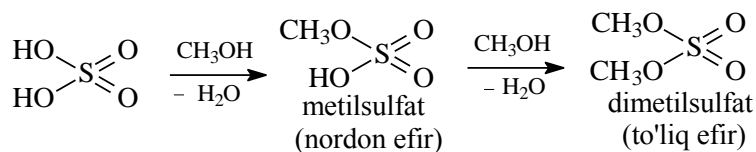


Fosfat va polifosfat kislota qoldiqlari tutgan murakkab organik asoslar biokimyoviy jarayonlarda muhim ahamiyat kasb etadi. Ulardagi -R-O-R- bog'larning (*makroenergetik bog'lar*) reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lib, har qaysi H_3PO_4 molekulasi ko'chishida (masalan adenzintrifosfatdan boshqa molekulaga) katta miqdorda energiya ajraladi:



10.4. Sulfat kislota efirlari

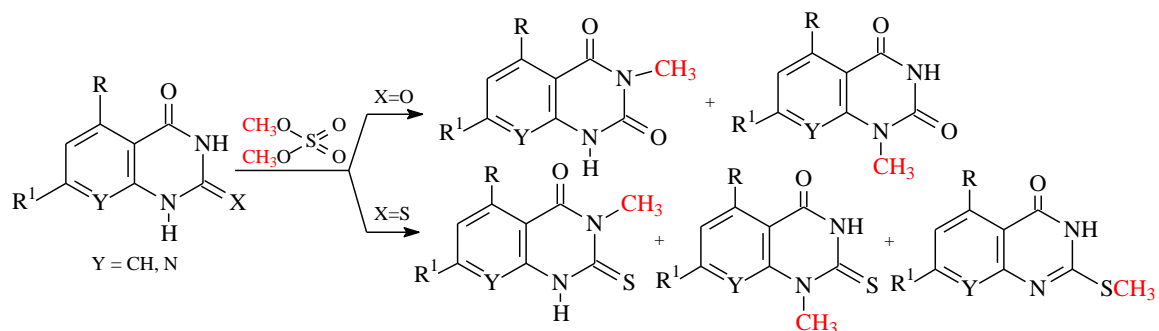
Konsentrlangan H_2SO_4 spirtlar bilan 2 xil: nordon va to'liq efirlar hosil qiladi:



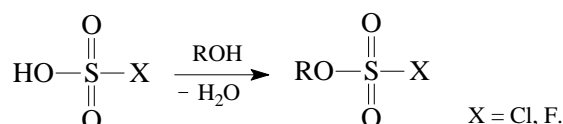
Dimetilsulfat og'ir moysimon suyuqlik bo'lib, kuchli zahar, qayn.T. 188°C . Uning molekulasi tarkibidagi CH_3-O bog'ining reaksiya qobiliyati yuqori (labil)

bo'lganligi sababli uni metillovchi agent sifatida keng ishlatiladi (alkillashda 1ta metil guruhi sarflanadi). Uning teriga tushishidan saqlanish zarur.

Ko'p reaksiyon markazli molekullarni (masalan, pirido[2,3-d]-pirimidin, tieno[2,3-d]pirimidin va xinazolinlar) dimetilsulfat ta'sirida metillash bir nechta bir-biriga izomer bo'lgan mahsulotlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

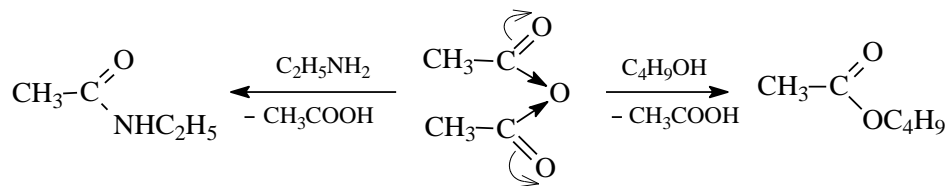


Sulfat kislotasining galoid anhidridlari hisoblanuvchi xlor- va ftorsulfon kislotalari spirtlar bilan eterifikatsiya reaksiyasida efirlar hosil qiladi.

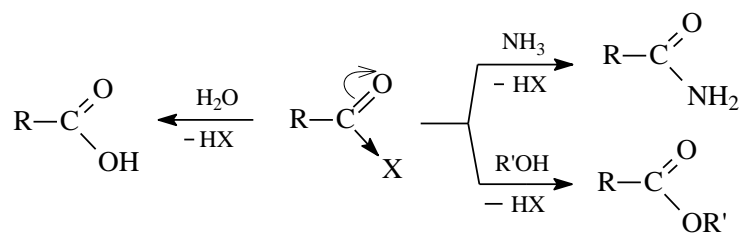


11. Karbon kislotalarning anhidridlari va galogenangidridlari

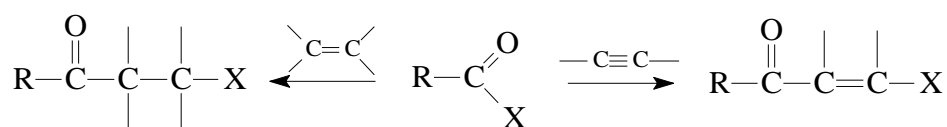
Kislotalarning anhidrid va galogenangidridlarining olinishi oldingi bo'limlarda keltirilgan. Karbon kislota anhidridlaridagi C-O bog'i kuchli qutblangan, ular nukleofil zarrachalar bilan (suv, ammiak, tiollar, fenollar) faol reaksiyaga kirishadi.



Karboksil guruhi tarkibidagi OH guruhning galogenlarga almashinish mahsulotlari *karbon kislotalarning galogenangidridlari* deb ataladi. Galogenangidridlar faol atsillovchi agentlardir. Uglerod-galogen bog'ining kuchli qutblanganligi sababli galogenangidridlar ham nukleofil reagentlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi.



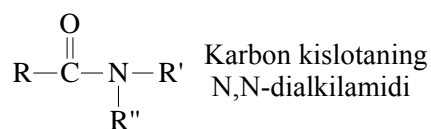
Galogenangidridlarning Lyuis kislotalari katalizatorligida alken va alkinlarga birikishidan tegishli β -galogenketonlar va β -galogenvinilketonlar hosil bo'ladi (Kondakov reaksiyasi):



Ushbu reaksiyaga atsiklik va alitsiklik olefinlar, terpen va seskviterpen uglevodorodlari, galogenalmashgan alkenlar, atsetilen, fenilatsetilen, mono- va dialkilatsetilenlar kirishadi. β -Galogenketon molekulasida CO guruhga nisbatan α -CH mavjud bo'lganida mahsulotdan HX ajralib α,β -to'yinmagan keton hosil bo'ladi. Kondakov reaksiyasi atsiliy kationi hosil bo'lishi bilan boradi.

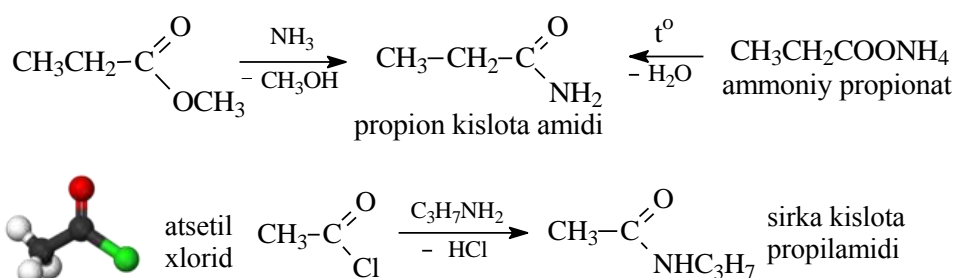
12. Karbon kislota amidlari, imidlari va uretanlar

Karbon kislota amidlari - ammiak yoki aminlarning atsil hosilalaridir $\text{RC}(\text{O})\text{NR}'\text{R}''$. Azot atomida almashinish bo'lmagan amidlar RCONH_2 birlamchi, boshqalari esa mono- RCONHR' (ikkilamchi) va dialmashgan $\text{RCONR}'\text{R}''$ (uchlamchi) amidlar deyiladi. N atomida 2ta atsil guruh bo'lgan birikmalar $\text{RCON}(\text{R}')\text{COR}''$ *imidlar*, 3ta atsil guruh bo'lganida esa $\text{RCON}(\text{COR}')\text{COR}''$ – *triatsilaminlar* deyiladi. Atsil guruhlar soniga ko'ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi amidlar bo'ladi. Sulfokislotalarning amidlari *sulfamidlar* deb ataladi. Boshqacha aytganda aminoguruh NH_2 - va almashgan $\text{RNH}-$, R_2N -aminoguruhlarning kislota tarkibidagi OH guruhga almashinish mahsulotlari *kislota amidlari* deyiladi. Birlamchi amidlarni nomlashda tegishli kislota nomidan foydalaniladi: masalan, HCONH_2 formamid yoki chumoli kislota amidi, CH_3CONH_2 atsetamid yoki sirka kislota amidi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ benzamid yoki benzoy kislota amidi. N-Almashgan amidlarda o'rinbosarlar almashmagan amid nomidan oldin aytiladi. Masalan, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ – N,N-dimetilformamid.

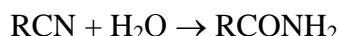


Formamid va N-metilformamidlar suyuq, boshqa birlamchi va ikkilamchi amidlar kristall moddalar, ko'pgina uchlamchi amidlar esa suyuqliklardir. Dastlabki alifatik amidlar suvda yaxshi eriydi, dastlabki sodda aromatik amidlar qaynoq suvda oz eriydi. N-H bog'iga ega amidlarda molekulalararo vodorod bog'i yuzaga keladi.

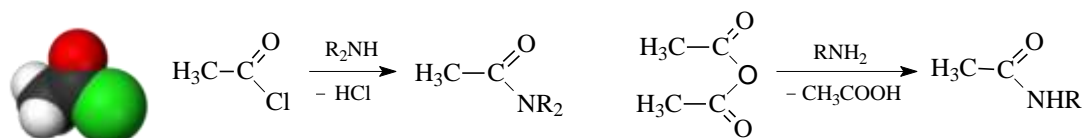
Amidlar atsillovchi agentlarning ammiak yoki aminlar bilan o'zaro ta'siridan, shuningdek, ammoniy tuzlarining parchalanishidan hosil bo'ladi. Masalan:



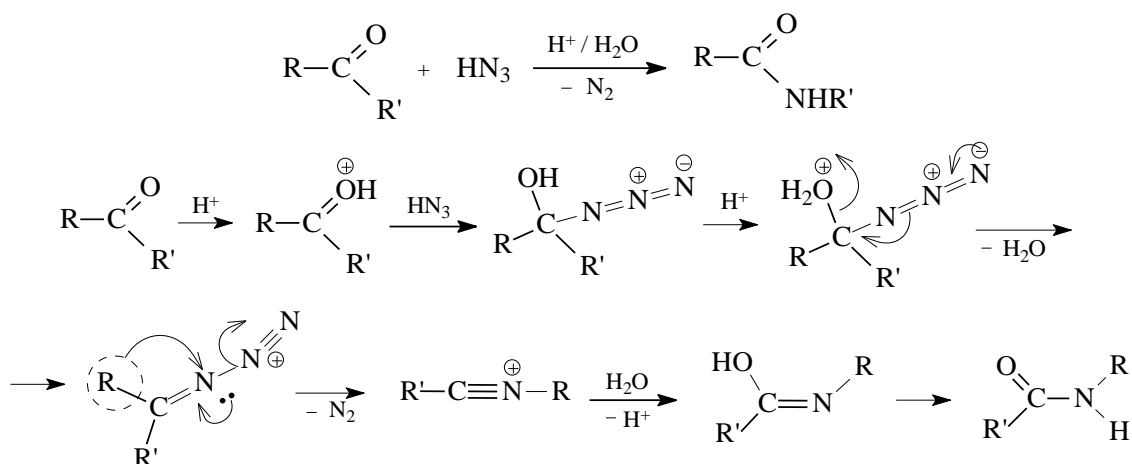
Sanoatda amidlar kislotasi yoki ularning xlorangidridlari, efirlariga NH_3 (*ammonoliz*) yoki aminlar (*aminoliz*) ta'sir ettirib olinadi. Shuningdek, nitrillarning H_2SO_4 yoki Cu ishgtirokidagi to'liq bo'lmagan gidrolizidan ham amidlar sintez qilinadi:



Kislotalarning uzluksiz kontakt-katalitik ammonoliz va aminoliz usullari (200-280°C, katalizatorlar Al_2O_3 , SiO_2 va b.) ma'lum bo'lib, reaksiyalar unumi 95-98%ga etadi. Laboratoriya sharoitida amidlarni ketenlar, kislotasi angidridlari va xlorangidridlarining NH_3 yoki aminlar bilan reaksiyalari natijasida olish mumkin:



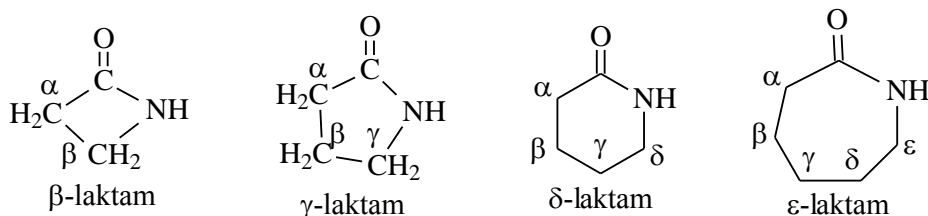
Amidlarning alkilgalogenidlar bilan ta'sirida N-alkilalmashgan amidlar, *Bekman* yoki *Shmidt qayta guruhlanishlaridan* esa N-alkil- va N-arilalmashgan amidlar olinadi:



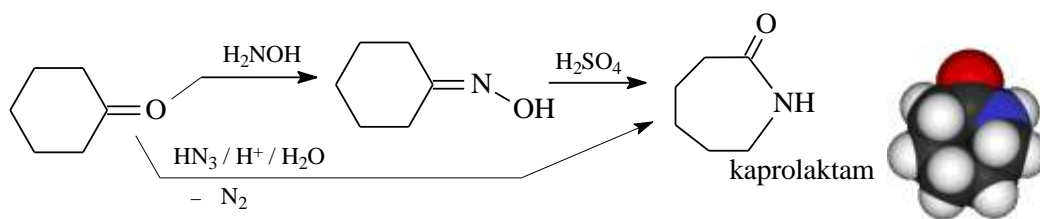
G. Shtaudinger
(1881-1965)

1953y Nobel mukofoti sohibi G. Shtaudinger (Staudinger)ning ilmiy izlanishlari YuMB kimyosiga bag'ishlangan, ketenlarni kashf qilgan, trifenilfosfiniminlar yordamida CO guruhi kislorodini iminoguruhga almashtirishni (Shtaudinger reaksiyasi) taklif qilgan, makromolekula tushunchasini fanga kiritgan. Makromolekulalarning zanjirli tuzilishi nazariyasini ilgari surgan. Keyinchalik uni tarmoqlangan makromolekula va uch o'lchamli polimer to'ri tushunchalari bilan boyitgan. Uning polimerlar molekulyar massasi va eritma qovushqoqligi orasidagi bog'lanishni ko'rsatib berishi natijasida molekulyar massani viskozimertik usulda aniqlash usuli kashf etilgan. 1947y "Die makromolekulare Chemie" jurnaliga asos solgan.

Tsiklik amidlar *laktamlar* deyiladi. Halqadagi atomlar soniga ko'ra: β -laktam (4-a'zoli), γ -laktam (5-a'zoli), δ -laktamlar (6-a'zoli), ϵ -laktam (7-a'zoli) va b. bo'ladi. Shuningdek, ularning ba'zilari tarixiy nomlarga ega: γ -laktam - pirrolidon, ϵ -laktam-kaprolaktam:



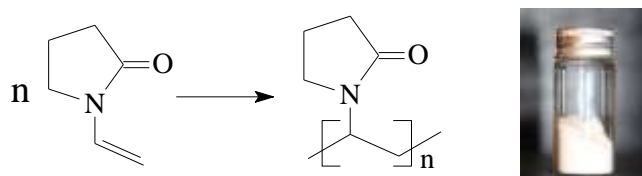
Ularning sintezi aminokislotalar va ular hosilalarining halqalanishiga asoslanadi. Laktamlarni tsiklik keton oksimlarining *Bekman qayta guruhlanishi* natijasida olish mumkin:



Shmidt reaksiyasi bo'yicha tsiklik ketonlardan ham laktamlar olinadi.

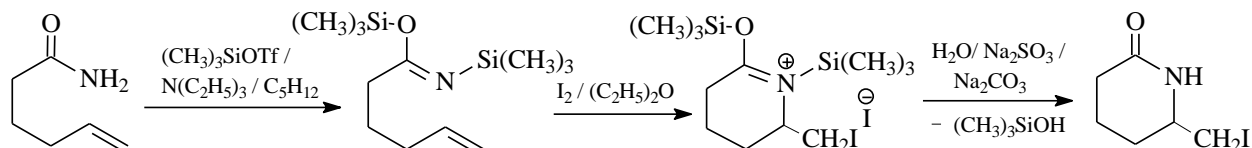
Kaprolaktam (geksagidro-2H-azepin-2-on) - ϵ -aminokapron kislotaning tsiklik amidi (laktam), rangsiz kristall; qayn.T. 262.5°C, suyuq.T. 68-69°C.

Polivinilpirrolidon (PVP, poli[1-(2-okso-1-pirrolidinil)etilen], 1-etenil-2-pirrolidon gomopolimeri, 1-vinil-2-pirrolidinon polimeri, Polyvinylpyrrolidone) suv va boshqa qutbli erituvchilarda eriydigan polimer. Uni N-vinilpirrolidonning radikal polimerlanishidan olinadi.

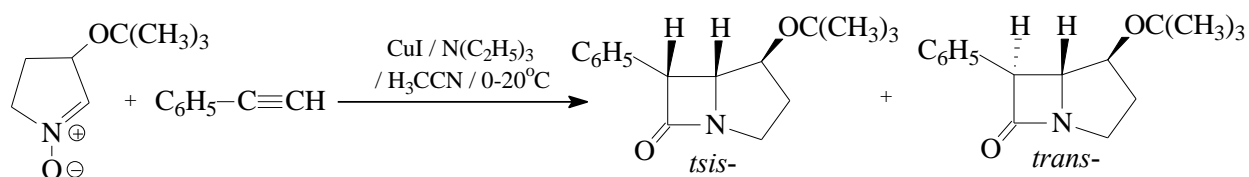


PVP massasiga nisbatan 40% gacha atmosferadagi suvni (havodagi namni) absorbttsiya qilishi mumkin bo'lgan gigroskopik kukun. Eritmada yupqa qatlam hosil qiladi. U tarmoqlangan polimer bo'lib dezintoksikatsiyalovchi vosita (zaharlarni bog'laydi va olib chiqadi), qon plazmasining suyultiruvchisi sifatida ishlatiladi. Soch laki (polidimetilsiloksan qo'shib), tish pastalari tayyorlashda qo'llaniladi. PVPning 6%li suv-tuzli Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- ionlari tutgan eritmasi sintetik qon almashtiruvchi – *gemodez* sifatida ishlatiladi.

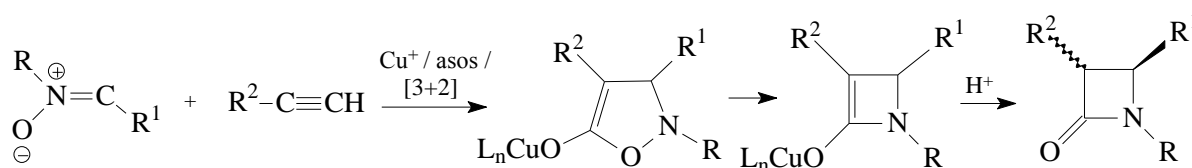
Laktamlar olishning yana bir usuli yodlaktamlashdir:



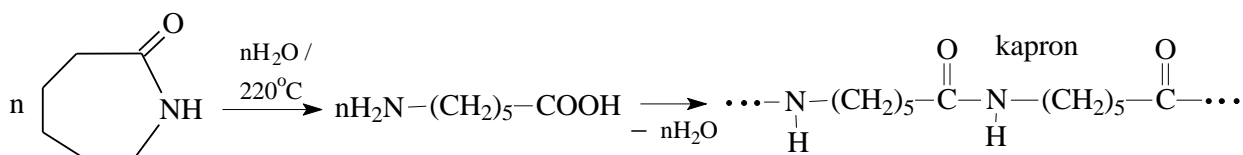
Nitronlarning mis atsetilenidlari bilan o'zaro ta'siridan β -laktamlarni diastereoselektiv usulda olish mumkin (Kinugaza reaksiyasi). Bu usulda *tsis*-izomer miqdorini 85-95% gacha oshirishga erishilgan:



Reaksiya 1,3-dipolyar tsiklobirikish va izoksazolin oraliq mahsulotining qayta guruhlanishi bilan boradi.

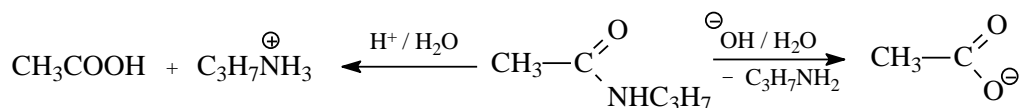


Laktamlar halqa ochilishi hisobiga polimerlanadi, bunda *poliamidlar* hosil bo'ladi. Kaprolaktamdan *kapron tola* olish shunga misol bo'ladi:

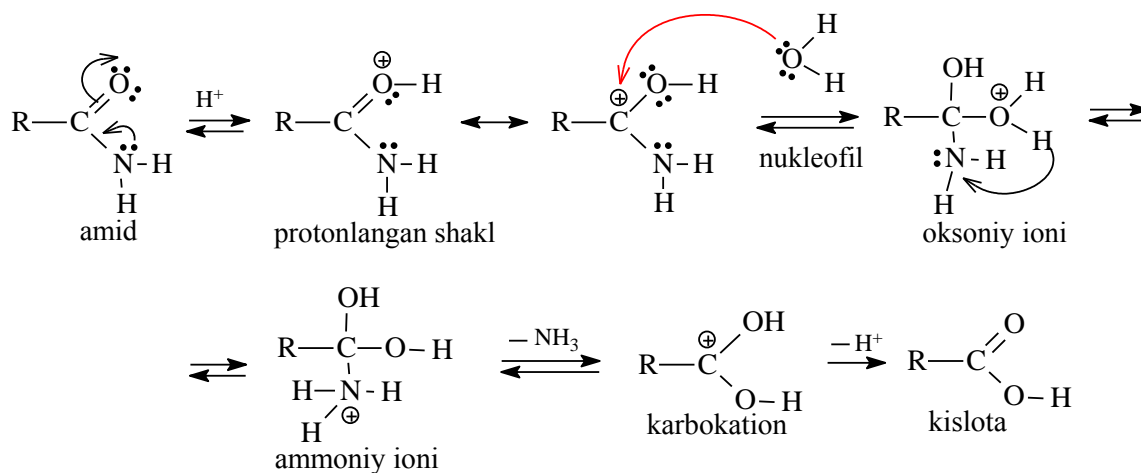


Amidlar hosil bo'lishi aminoguruhni himoyalashda (peptidlar sintezi) va birlamchi, ikkilamchi aminlarni (asosan atsetamidlar va benzamidlar shaklida), shuningdek, karbon kislotalarni (almashmagan amidlar, anilidlar, benzilamidlar shaklida) identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

Qaynoq suv yoki suv bug'lari ta'sirida amidlar gidrolizga uchraydi. Amidlar kuchli kislota yoki kuchli ishqor eritmasi ta'sirida qizdirilganda oson gidrolizlanadi, bunda tegishli kislota va aminlar hosil bo'ladi.

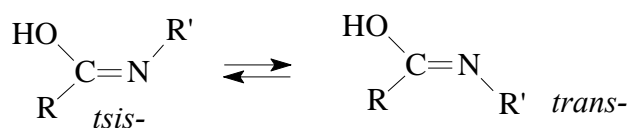


Kislotali gidroliz mexanizmi quyidagicha: suv kuchsiz nukleofil va amidning elektrofilligi ham kamligi sababli dastlab amidni faollashtirish kerak. 1-Bosqichda amidning karbonil guruhi protonlanadi (amiddagi azot atomi emas!) va uning elektrofilligi ortadi; 2-bosqichda suvning (nukleofil) O atomi karbonil guruhi C atomiga (elektrofil) hujum qiladi, tetraedrik oraliq mahsulot – oksoniy ioni hosil bo'ladi; 3-bosqichda spirt qismi O atomidagi proton N atomiga ko'chib o'tadi; 4-bosqichda oson chiqib ketuvchi guruhga aylangan NH₃ ajraladi; 5-bosqichda deprotonlanish natijasida karbon kislota hosil bo'ladi:



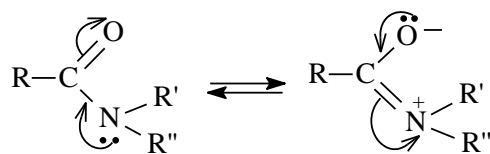
Amidlarda kislotalik va asoslilik xossalari juda sust ifodalangan. Ularning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari suv ta'sirida parchalanadi. Ba'zi tuzlarigina barqaror (atsetamidning simobli tuzi urug'larga ishlov berishda ishlatiladi). Amidlar kuchli kislotalar ta'sirida protonlanib, tuz hosil qiladi, ya'ni amid asos sifatida qatnashadi.

Amidlarda qisman N=C qo'sh bog'i yuzaga kelishi, natijada C(O)-N bog'i atrofida erkin aylanish qiyinlashishi sababli ular *tsis-* va *trans-* shakllarga ega bo'ladi:

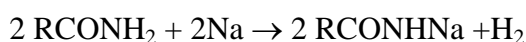


Ammo bu izomerlar *tautomeriya* tufayli bir-biriga tez o'tib turadi.

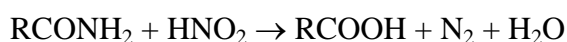
Amidlarning suvli eritmadagi neytral tabiati azot atomidagi juft elektronlarning karbonil guruhi qo'sh bog'i bilan tutashishi sabablidir.



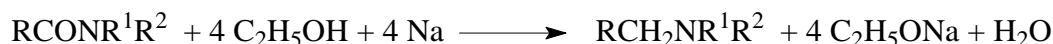
Birlamchi va ikkilamchi amidlar kuchsiz asos xossaga ega. Shuning uchun ular kuchli mineral kislotalar bilan oson gidrolizlanadigan tuzlar hosil qiladi. N-Alkilalmashgan amidlarda almashmagan amidlarga nisbatan asoslilik xossalari kuchliroq ifodalangan. Masalan, N,N-dimetilatsetamidning HCl bilan hosil qilgan tuzi kontsentrlangan suvli eritmalarda barqaror, uning HClO₄ va H₂PtCl₆ bilan hosil qilgan tuzlari esa yaxshi kristallanadigan barqaror tuzlardir. Sirka angidridi muhitida amidlarni HClO₄ eritmasi bilan miqdoriy titrlash mumkin. Ishqoriy metallar ta'sirida birlamchi va ikkilamchi amidlarning H atomi metalga almashinadi, masalan:



Mineral kislotalar yoki ishqorlarning kontsentrlangan eritmaları bilan qizdirilganda amidlar kislotalargacha gidrolizlanadi. Nitrit kislota HNO₂ ta'sirida sovuqda almashmagan amidlar amino guruhini yo'qotadi (dezaminlanadi):

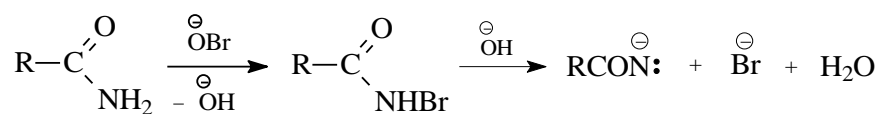


Spirтли eritmada natriy metali ta'sirida amidlar aminlargacha qaytariladi:

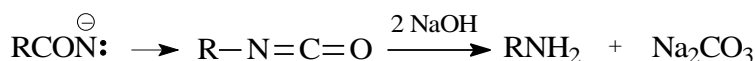


Reaksiyada qaytaruvchi sifatida LiAlH_4 yoki mis-xromli katalizator ishtirokidagi H_2 ham ishlatiladi.

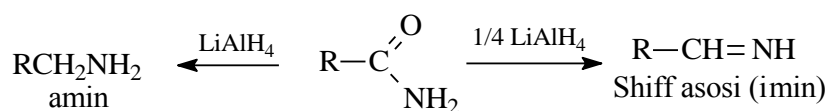
Birlamchi amidlar P_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , H_3PO_4 va b. ta'sirida degidratlanib, nitrillar hosil qiladi. Ular ishqoriy muhitda gipobromitlar yoki gipoxloritlar ta'sirida birlamchi aminlarga aylanadi (*Gofman qayta guruhlanishi*). Reaksiya bir necha bosqichlarda boradi:



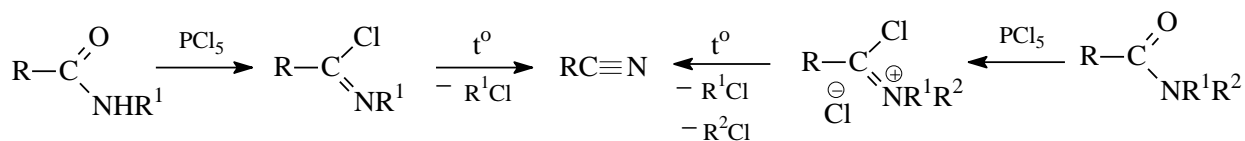
(beqaror $\text{RCON}^{\ominus}: \ominus$ tezda izotsianatga qayta guruhlanadi):



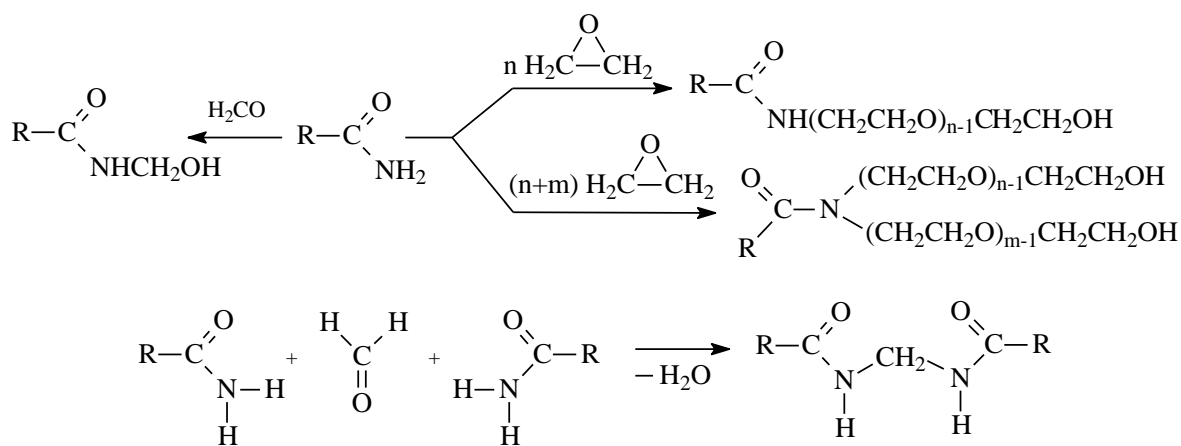
Amidlar shuningdek, aminlar yoki Shiff asoslarigacha qaytarilishi mumkin:



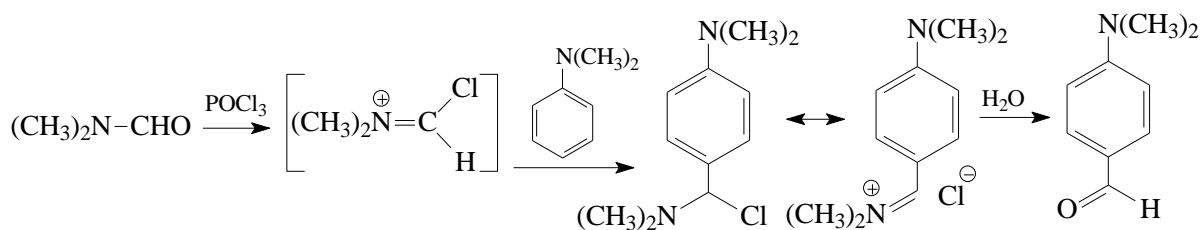
Ikkilamchi va uchlamchi amidlarning PCl_5 , SOCl_2 lar bilan ta'siri natijasida imidoilxloridlar $\text{RCCl}=\text{NR}'$ yoki xlorimmoniy tuzlari $\text{RCCl}=\text{N}^+\text{R}'\text{R}''\text{Cl}^-$ hosil bo'ladi, ular qizdirilganda nitrillar RCN va alkilgalogenidlarga parchalanadi (Braun reaksiyasi):



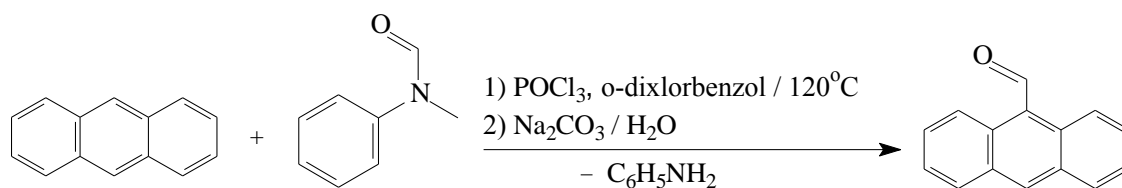
Amidlar brom va xlor ta'sirida tegishli N-brom- va N-xloramidlar, formaldegid va etilen oksidi ta'sirida esa N-metil(etil)olamidlar, N,N'-metilen-bis-atsilamidlar va N-oksietilhosilalarni hosil qiladi (ular sanoat ahamiyatiga ega):



Almashgan amidlar fosforoksloridi POCl_3 va elektronga boy aren bilan o'zaro ta'sirlashganida aromatik aldegid yoki keton hosil bo'ladi (Vilsmeier-Xaak). Amidning fosforoksloridi bilan ta'siridan xloriminiiy ionini (*Vilsmeier reagenti*) hosil bo'ladi. Reaksiya so'ngida iminiy ionini gidrolizidan aromatik aldegid yoki keton ajraladi. Masalan, benzanilid va dimetilanilin POCl_3 bilan o'zaro ta'sirlashganida nosimmetrik diarilketon olinadi.



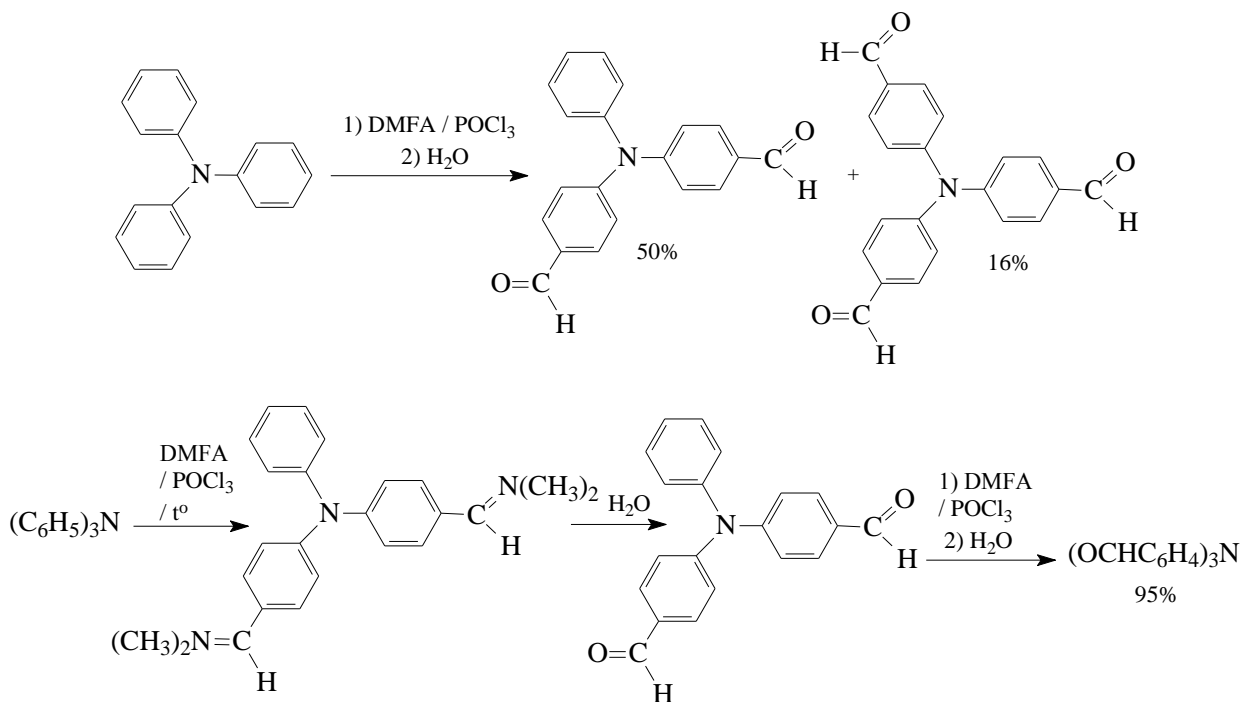
Antratsen shu usulda 9-holatiga formillanadi. Quyida antratsenning p-metilformanilid bilan POCl_3 ishtirokidagi reaksiyasi keltirilgan:



Ushbu reaksiya aromatik va geteroaromatik birikmalarga keng qo'llanilgan. Birikma tarkibida faol metilen guruhi mavjud bo'lsa, reaksiya shu guruhga ketadi. Reaksiyada amid va POCl_3 elektrofil iminiy kationini hosil qiladi. Iminiy ionining gidrolizidan tegishli arilketon yoki arilaldegid olinadi.

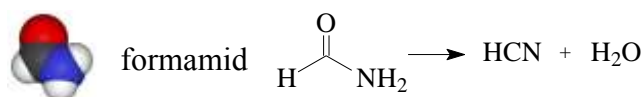
Vilsmeier-Xaak usulida trifenilamindan tris(4-formilfenil)amin olingan. To'g'ridan to'g'ri olib borilgan reaksiyada unum 16%dan oshmaydi. Ammo

o'zgartirilgan usulda diimin gidrolizidan diformil hosil bo'ladi, so'ngra uni formillash yuqori unumda mahsulot olish imkonini beradi:



Amidlarning ayrim vakillari

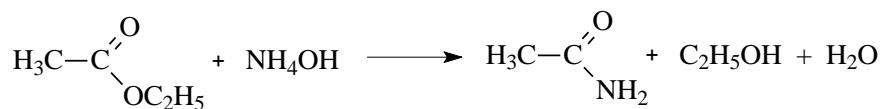
Formamid HCONH₂ chumoli kislota amidi, karbon kislota amidlarining dastlabki vakili. Rangsiz, oquvchan suyuqlik, qayn.T. 210°C, suyuq.T. 2-3°C, d = 1.13 g/ml.



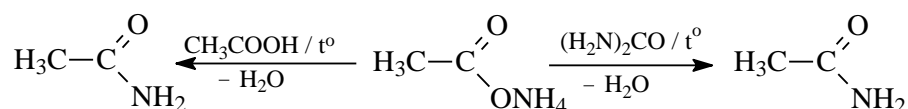
Suv tortib oluvchi agentlar ta'sirida (P₂O₅ va b.) formamidning degidratlanishidan tsianid kislota hosil bo'ladi.

Atsetamid CH₃CONH₂ sirka kislota amidi. Sichqon hidli, ignasimon kristallar. Suvda va qaynoq spirtida yaxshi eriydi, benzol va efirda amalda erimaydi. Atsetamid olish usullari:

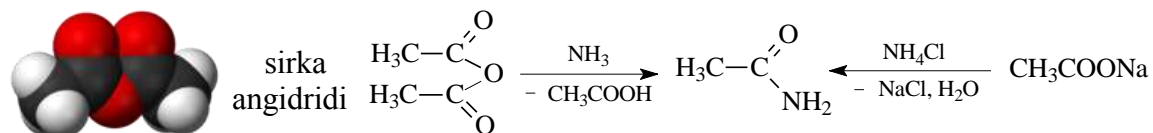
1. Etilatsetatning past haroratda ammiakli suv bilan ta'siri:



2. Quruq ammoniy atsetatni parchalash (katalizator 100%-li sirka kislota) va uning mochevina bilan aralashmasini suyuqlantirish:

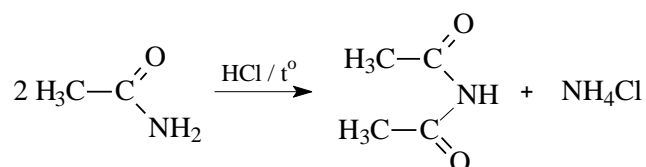


3. Qaynoq sirka anhidrid orqali ammiak o'tkazish va suvsiz natriy atsetat va ammoniy xloridlar aralashmasini qizdirish:

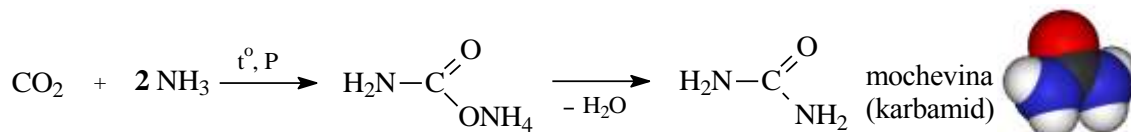


Atsetamid barqaror birikma bo'lib, normal bosimda qaynash haroratigacha (221.5°C) qizdirilganda ham o'zgarmaydi, past haroratda kislota va ishqorlar ta'sirida sekin parchalanadi. Qaynoq ishqor ta'sirida tegishli atsetat tuzi va ammiak, kislota eritmasida qaynatilganda esa sirka kislota va tegishli ammoniyli tuz hosil qiladi. Qizdirilgan suv bug'i ta'sirida atsetamidni CH₃COOH va NH₃ ga parchalash mumkin.

Atsetamidni quruq HCl oqimida qizdirilganda ammoniy xlorid va diatsetamid (CH₃CO)₂NH hosil bo'ladi:

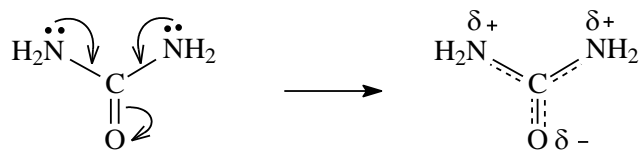


Mochevina (karbamid) (NH₂)₂CO - karbonat kislota diamidi. U sanoatda karbonat anhidridning ammiak bilan o'zaro ta'siridan olinadi:

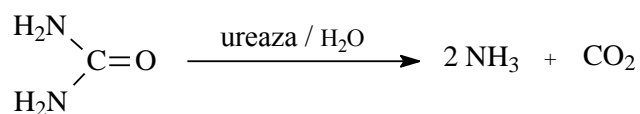


Mochevina qutbli erituvchilarda yaxshi eriydigan va qutbsiz erituvchilarda erimaydigan kristall modda (suyuq.T. 133°C). Uning nitrat va oksalat kislota bilan hosil qilgan tuzlari suvda kam eriydi va mochevinani aniqlashda ishlatiladi. Mochevina molekulasi tekislikda yotishi mumkin, bog'lararo burchaklar 120° ga yaqin, C=O (0.126nm) va C-N (0.133nm) bog'lari uzunliklari elektronlarda kuchli tutashish borligini ko'rsatadi. Tarkibida 2ta aminoguruh bo'lishiga qaramasdan,

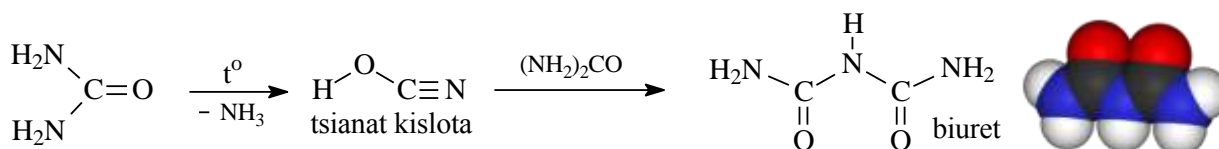
amino va karbonil guruhlarning o'zaro mezomer ta'siri natijasida mochevina molekulasi asoslik xossasi kamayadi:



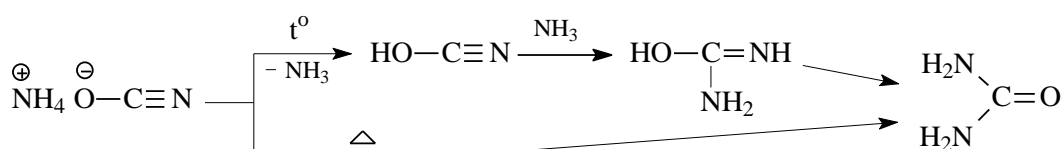
Mochevina suv bilan qizdirilganda asta sekin gidrolizlanadi, kislota va asoslar ishtirokida gidroliz kuchayadi. Shuningdek, ureaza fermenti ta'sirida u fermentativ gidrolizga uchraydi:



Mochevina 140°C gacha qizdirilganda tsianat kislotaga parchalanadi, tsianat kislotasi esa boshqa mochevina molekulasi bilan *biuret* hosil qiladi:

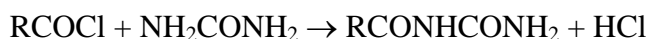


Azotli birikmalarning hayvon organizmidagi dezassimilyatsiyasidan asosiy mahsulot sifatida mochevina hosil bo'ladi. U tarkibida azot eng ko'p bo'lgan o'g'it hisoblanadi. Mochevina *qutbli erituvchilarda* (suv, etanol, suyuq ammiak va sulfid angidrid) eriydigan oq (yoki rangsiz) kristall. U tetragonal kristall panjara hosil qiladi, polimofr shakllari ham mavjud. Qutbsiz erituvchilarda (alkanlar, xloroform) erimaydi. Suvda eruvchanligi 20°C da 51.8g. Uni Vyoler (F. Wöhler) 1828y noorganik moddadan sintez qilgan.

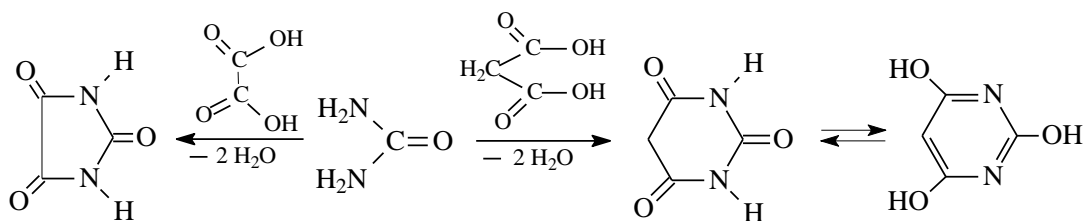


Mochevina molekulasidagi 2ta azot atomi ham nuklefil xossaga ega, shuning uchun u kuchli kislotalar bilan tuzlar, nitrolanganda N-nitromochevina, galogenlar ta'sirida N-galogenhosilalar hosil qiladi. Shuningdek, mochevina alkilanganda N-alkilmochevinalar RNHCONH₂, aldegidlar bilan ta'siridan N-metilolmochevinalar RC(OH)NHCONH₂ hosil bo'ladi.

Mochevina karbon kislota xlorangidridlari ta'sirida qizdirilganda atsillanib *ureidlar* (N-atsilmochevinalar)ni hosil qiladi:

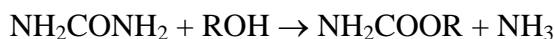


Mochevinaning dikarbon kislotalar va ularning hosilalari (murakkab efirlar va b.) bilan reaksiyasidan tsiklik ureidlar hosil bo'ladi, ular esa geterotsiklik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Masalan, mochevinaning oksalat kislota bilan reaksiyasidan paraban kislota, almashgan malon kislota efirlari bilan ta'siridan esa 2,4,6-triokspirimidinlar - barbitur kislotasi hosilalari olinadi.

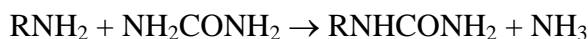


Mochevinaning mineral o'g'it sifatida ishlatilishi uning suvli eritmada gidrolizga uchrab, ammiak va karbonat anhidrid hosil qilishiga asoslanadi.

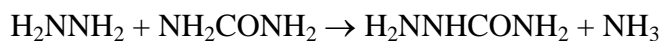
Mochevina tarkibidagi karbonil guruhi C atomi kuchsiz elektrofil bo'lsada, spirtlar undan ammiakni siqib chiqaradi, bunda *uretanlar* hosil bo'ladi:



Mochevinaning aminlar bilan ta'siridan monoalkilmochevinalar hosil qilishi ham shunday reaksiyalar jumlasiga kiradi:



Mochevinaga gidrazin ta'sir ettirilganda *semikarbazid* hosil bo'ladi:



Mochevina ko'pgina birikmalar bilan komplekslar (klatratlar) hosil qiladi, masalan, vodorod peroksid bilan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ kompleksi – *gidroperit*, vodorod peroksidining “quruq” va xavfsiz shakli sifatida ishlatiladi. Mochevina sut emizuvchilar va ayrim baliqlardagi oqsillar metabolizmi jarayonining so'nggi mahsulotidir. Nitrozomochevina hosilalari farmakologiyada o'smaga qarshi preparatlar sifatida ishlatiladi. Dunyo miqyosida mochevina ishlab chiqarish miqdori yiliga 100 mln. tonnani tashkil etadi. Sanoatda uni Bazarov reaksiyasi bo'yicha NH_3 va CO_2 gazlaridan (yuqori bosim va temperaturada) sintez qilinadi:



Mochevina asosan azot miqdori yuqori o'g'it (46% N) sifatida ishlatiladi. Shuningdek, undan yog'och-tola plitalari (DVP) va mebel sanoatida adgezivlar sifatida ishlatiladigan mochevina-aldegid (mochevina-formaldegid) smolalar tayyorlashda ishlatiladi. Mochevina hosilalari orasida samarali gerbitsidlar ham topilgan.

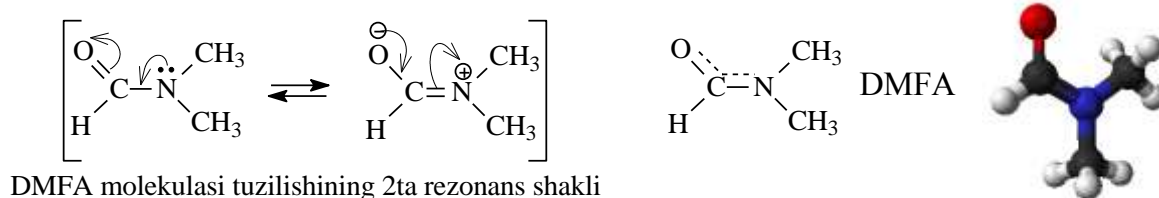
Mochevina issiqlik elektrostantsiyalarining chiqindi gazlarini NO gazidan tozalashda ham qo'llaniladi:



Karbamid oziq-ovqat qo'shimchasi sifatida hamda chaynaladigan rezina (saqich) olishda ishlatiladi.

p-Dimetilaminobenzaldegidning xlorid kislotasi ishtirokida mochevina bilan sariq-yashil rang hosil qilish reaksiyasi mochevinani aniqlovchi (2 mg/l miqdorgacha) reagent hisoblanadi.

N,N-Dimetilformamid (dimetilformamid, DMFA) $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ o'ziga xos "baliq" hidli (parchalanish mahsuloti tarkibida $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ dimetilamin borligi sababli), rangsiz, oquvchan suyuqlik, toza holda hidsiz. DMFA molekulasida 2ta rezonans shakl mavjudligi sababli $\text{C}=\text{O}$ qo'sh bog' tartibi kamaygan, $\text{C}-\text{N}$ bog' tartibi esa ortgan bo'ladi. IQ-spektrida uning CO guruhiga mos tebranish chastotasi 1675cm^{-1} sohada kuzatiladi. Azot-uglerod bog'ining qisman qo'sh bog' tabiatiga egaligi sababli xona haroratida bu bog' atrofida aylanish ^1H YaMR vaqti o'lchamida tormozlangan bo'ladi. Bunda 6ta proton singleti o'rniga metil guruhlar protonlarining 2ta singleti kuzatiladi (intensivligi 3, δ 2.97 va 2.88).

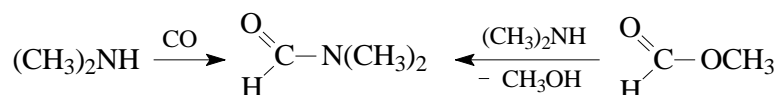


DMFA molekulasini tuzilishining 2ta rezonans shakli

DMFA uglevodorodlardan tashqari barcha organik erituvchilar bilan aralashadi. Undan kimyoviy reaksiyalar o'tkazishda erituvchi sifatida, qayta kristallab moddalarni tozalashda ko'p foydalaniladi. Organik birikmalarni va qisman noorganik tuzlarni ham eritish xususiyatiga ega. DMFA qaynash temperaturasi yuqori (153°C) bo'lgan qutbli aprotion erituvchi. U reaksiyalarning qutbli

mexanizmda, masalan, S_N2 mexanizmda borishiga sababchi bo'ladi. Yuqori temperaturalarda kuchli kislota va ishqorlar ta'sirida gidrolizga uchraydi. DMFAning olinishi quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:

1. Dimetilamin va is gazining metanoldagi ($100-150^{\circ}\text{C}$, $2.5-20\text{MPa}$) CH_3ONa yoki metall karbonillari ishtirokidagi reaksiyasi. Metilformatning dimetilamin bilan ta'siri ($80-120^{\circ}\text{C}$, $0.1-0.4\text{MPa}$):

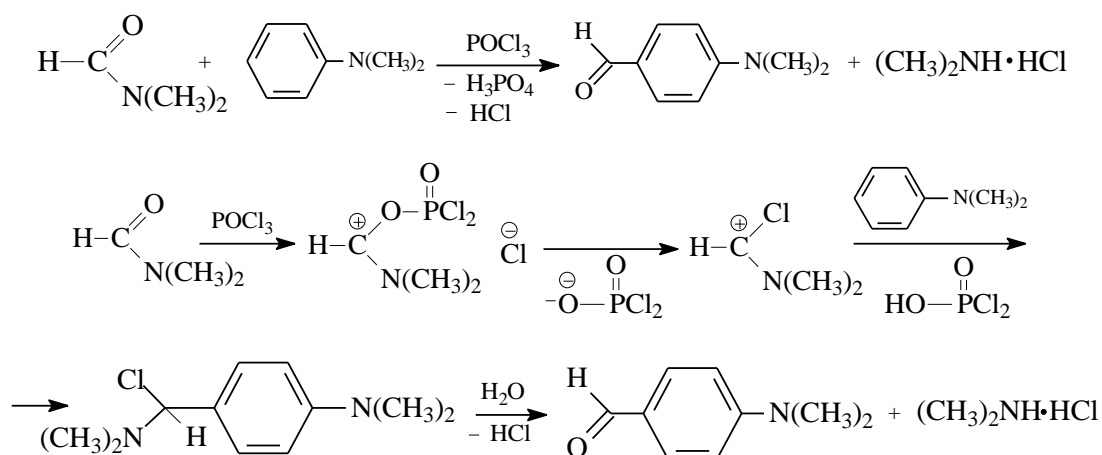


2. Chumoli kislotaning dimetilamin bilan reaksiyalari:

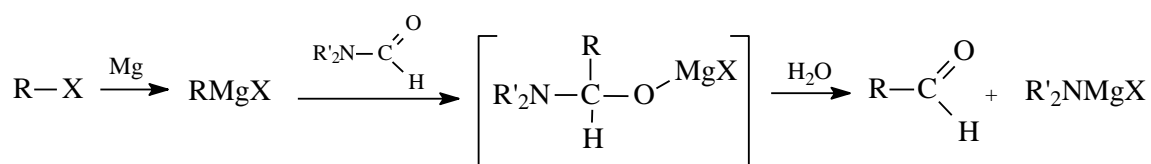


Oz miqdordagi suv va chumoli kislota aralashgan DMFA KOH bilan chayqatish va so'ngra BaO yoki CaO ustida haydash yo'li bilan tozalanadi.

DMFA poliakrilonitril tola (*nitron*) va boshqa polimerlar ishlab chiqarishda erituvchi, teri, qog'oz, yog'och, viskozani bo'yashda bo'yoq erituvchisi sifatida, kislota tabiatli gazlarni (HCl , SO_2) absorbttsiyalashda (atsetonitril bilan birga), shuningdek, EPR spektroskopiyasida erituvchi sifatida ishlatiladi. DMFAdan Vilsmeyer reaksiyasi bo'yicha aldegidlar quyidagi sxema bo'yicha olinadi:



DMFAdan Buvo reaksiyasi bo'yicha magniy organik birikmalar orqali aldegidlar olish quyidagicha amalga oshiriladi:



DMFA shuningdek IQ sohada spektroskopik tadqiqotlar olib borishda ham ishlatiladi. U kantserogen, ko'zning shilliq pardalarini zararlantiradi. Uning o'rniga ko'pgina reaksiyalarda DMSO ishlatish mumkin.

Birlamchi amidlarning IQ-spektrida ozod NH₂ guruhiga xos 2ta yutilish chiziqlari 3500 va 3400cm⁻¹ sohada, shuningdek, karbonil guruhiga mos 2ta yutilish chiziqlari 1690-1630cm⁻¹ (amid chizig'i I) va 1620-1590cm⁻¹ (amid chizig'i II) sohalarda kuzatiladi.

Ikkilamchi amidlardagi NH-guruhiga mos 1ta yutilish chizig'i 3460-3420cm⁻¹ sohada, karbonil guruh yutilish chiziqlari esa 1690-1630 va 1550-1510cm⁻¹ sohalarda namoyon bo'ladi.

Uchlamchi amidlarda C=O guruhning yutilish chizig'i ("amid I") 1670-1630cm⁻¹ sohada kuzatiladi.

¹H YaMR spektrida NH₂-guruh protonlari 5-8m.u. sohada kuzatiladi.

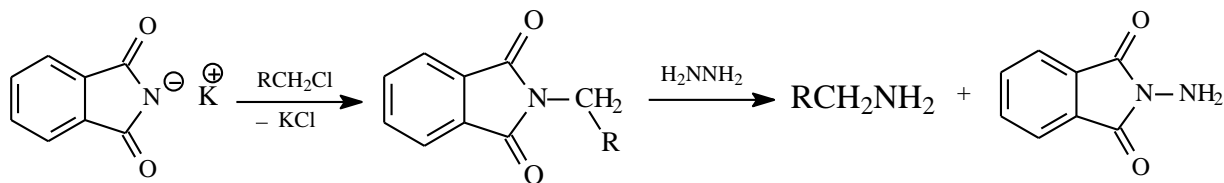
Amidlar qog'oz, sun'iy teri, PVX plastifikatorlari, ayrim radioaktiv metallar ekstragentlari, polimerlar ishlab chiqarishda xom-ashyo, bo'yoqlar va sulfamid vositalari ishlab chiqarishda oraliq mahsulotlar sifatida qo'llaniladi.

Karbon kislota imidlari tarkibida -CO-NR-CO- guruhini tutadigan ammiak yoki aminlarning diatsil hosilalaridir. Atsiklik imidlar - monokarbon kislota hosilalari bo'lib, diatsilamidlar ham deyiladi. Sintetik organik kimyoda dikarbon kislotalarning tsiklik imidlari katta ahamiyatga ega.

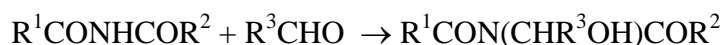
Imidlarning xossalari karbon kislota amidlarinikiga o'xshash. Azot atomidagi 2ta atsil guruhining induktiv ta'siri tufayli NH-guruhi kislota xossaga ega bo'ladi, bunda N atomlari va CO guruhi kislorodlarida nukleofillik kamaygan, amidlarga nisbatan atsil guruhlardagi C atomining elektrofilligi yuqori bo'ladi.

Imidlar ishqoriy metallar bilan spirt eritmalarida barqaror bo'lgan tuzlar hosil qiladi. O'z navbatida ular alkilgalogenidlar ta'sirida N atomi bo'yicha oson alkilalanadi. Yuqorida aytib o'tilganidek, ftalimidning kaliyli tuzini

alkilgalogenidlar ta'sirida alkillab, olingan N-alkilftalimidni gidroliz yoki gidrazinoliz qilish orqali birlamchi aminlar sintez qilinadi (Gabriel usuli):



Imidlarning aldegid va ketonlar bilan ta'siridan tegishli metilolimidlar olinadi:



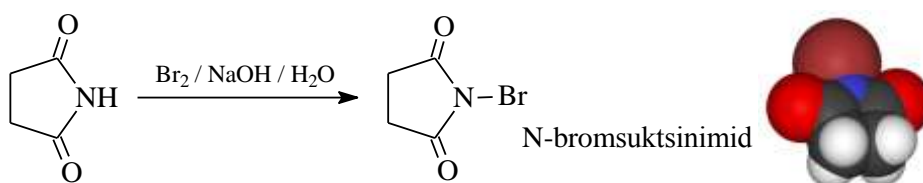
Imidlar aminlar ishtirokida Mannix reaksiyasiga kirishadi:



Imidlarning galogenlar yoki gipogalogenitlar bilan reaksiyasidan N-galogenimidlar hosil bo'ladi. Ular N-galogenamidlarga nisbatan barqaror birikmalardir. Tsiklik N-galogenimidlar yanada barqaror bo'lib, ularning ayrimlari (masalan, N-bromsuktsinimid) organik sintezda galogenlovchi agent sifatida ishlatiladi. N-Galogenimidlarning ishqorlar ta'siridagi qayta guruhlanishidan (Gofman) izotsianatlar hosil bo'ladi. Masalan, ftalimidning ishqoriy muhitda NaOCl bilan ta'siridan geterotsikllar sintezida zarur bo'lgan xom ashyo - antranil kislotasi olinadi.

Kislota imidlari geterotsiklik birikmalar, aminlar, aminokislotalar, peptidlar sintezida keng ishlatiladi.

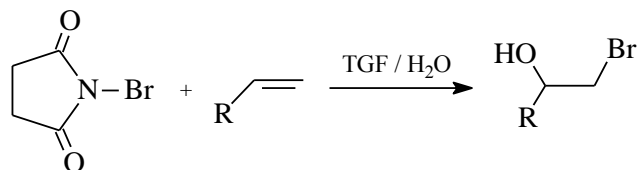
Imidlar vakili *N*-bromsuktsinimid (BSI, NBS) kuchsiz brom hidli oq kukun yoki kristall, suv va sirka kislotada kam eriydi, atseton, TGF, DMFA, DMSO, atsetonitrilda yaxshi eriydi. Dietilefir, geksan, CCl₄ da erimaydi. Sintetik organik kimyoda bromlovchi reagent sifatida ishlatiladi. Uni brom radikali manbai sifatida qarash mumkin. BSI suktsinimidning ishqor ishtirokida brom bilan ta'siridan olinadi:



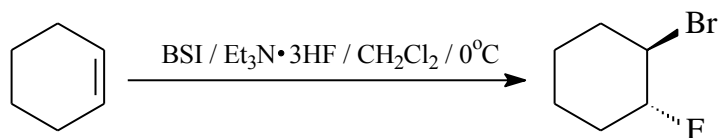
U suktsinimid va NaBr ning suvli eritmalarini elektriz qilishda ham hosil bo'ladi.

BSI saqlanganda o'zidan brom ajratib turadi. Uni suvdan yoki sirka kislotadan qayta kristallash mumkin. BSI muzlatgichda, suvsiz holda saqlanadi. Uni saqlash molekulyar bromga nisbatan xavfsiz. U bilan tajribalar mo'rili shkaf tagida olib boriladi.

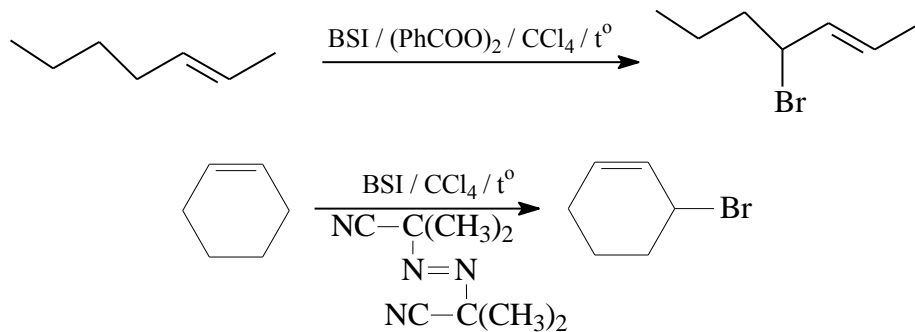
BSI suvli eritmada alkenlar bilan ta'sirlashib bromgidrinlar hosil qiladi. Bromoniy ioni hosil bo'lishi va oraliq mahsulotga suvning hujumi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, reaksiya *anti*-stereokimyoviy tanlanishga ega.



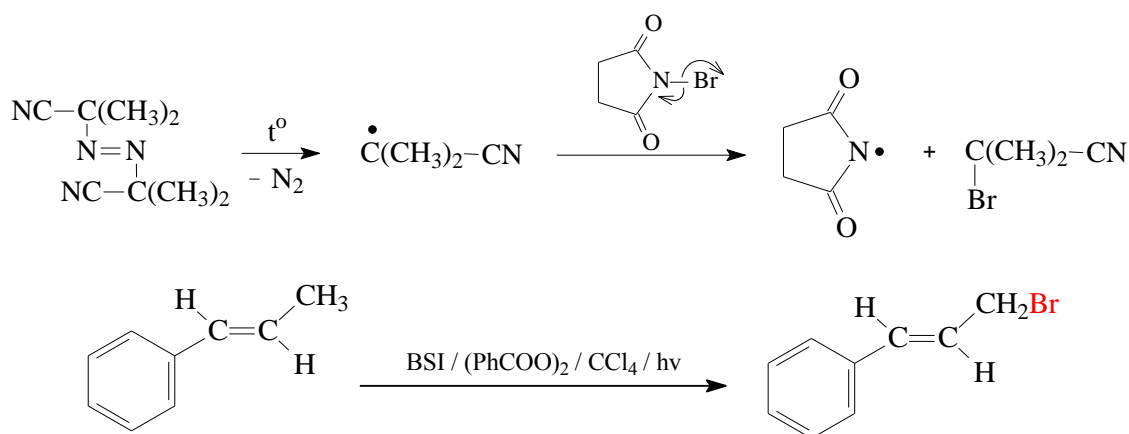
Qo'shimcha mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan birikmalar, yangi qayta kristallangan BSI ishlatilganda sezilarli darajada kamayadi. Suv o'rnida boshqa nukleofillar ishlatib boshqa bifunksional alkanlar sintez qilish mumkin.



Allil va benzil holatlarga bromlash. BSI ta'sirida allil va benzil holatga bromlash suvsiz CCl_4 eritmasida radikal initsiatorlar (azo-bis-izobutironitril yoki benzoil peroksid, nur ta'siri) ishtirokida boradi. Reaksiyada oraliq mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan allil va benzil radikallari boshqa uglerod radikallariga nisbatan barqaror, shuning uchun asosiy mahsulotlar sifatida allil yoki benzil bromidlar hosil bo'ladi.

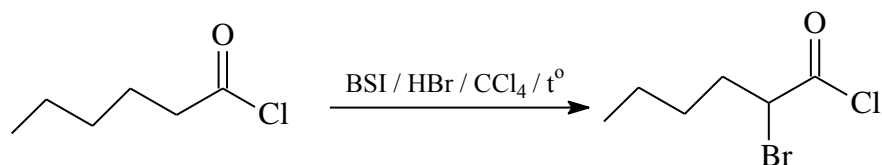


Reaksiya radikal mexanizmida boradi:



Oz miqdordagi suvning ishtiroki kerakli mahsulotning gidrolizlanishiga olib keladi. Odatda reaksiyaning “quruq” sharoiti va neytralligini saqlab turish uchun BaCO_3 qo’shiladi.

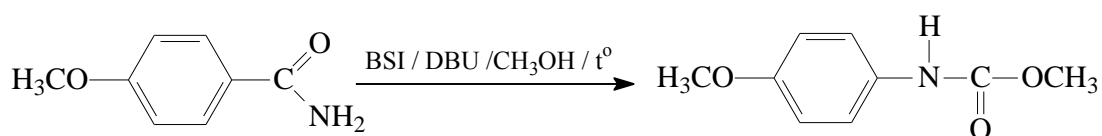
Karbonil birikmalarni bromlash. BSI α -metilen guruhi saqlovchi karbonil birikmalarni α -holatiga bromlaydi. Ushbu reaksiyalar ham radikal mexanizmda boradi. Reaksiyaning kislota katalizatorligida borishiga geksanoil xlorid HBr ishtirokida BSI ta’sirida α -holatda bromlanishini misol qilib keltirish mumkin.



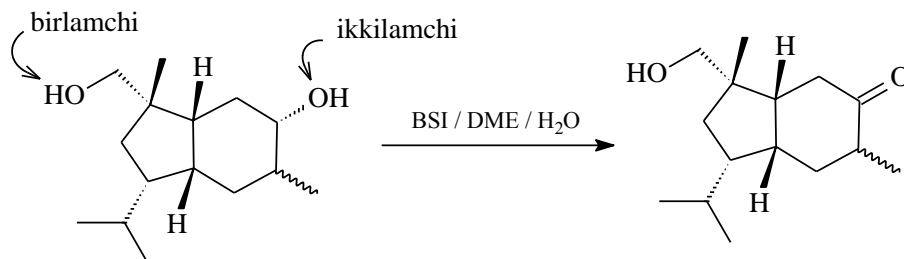
Enolyatlarni, enolefirlarini BSI ta’sirida bromlashda yuqori unumda α -brommahsulotlar hosil bo’ladi.

Aromatik birikmalarni bromlash. Elektrondonor guruhli aromatik birikmalar (fenollar, anilinlar va elektronga boy geterotsiklik birikmalar) BSI ta’sirida bromlanadi. Bunda erituvchi sifatida DMFA ishlatilsa, reaksiya yuqori unumda *para*-holatga (selektiv) boradi.

Gofman qayta guruhlanishi. BSI kuchli ishqorlar ishtirokida (1,8-diazobitsiklo[5.4.0]undetsen-7 - DBU) Gofman qayta guruhlanishi reaksiyasiga kirishib, tegishli *karbamatlar* hosil qiladi.



Spirtlarni tanlab oksidlash. Spirtni BSI bilan oksidlash mumkin. Masalan, Kori (Corey) birlamchi spirt guruhi bo'lgan molekuladagi ikkilamchi spirt guruhini tanlab oksidlash mumkinligini topgan. Buning uchun BSI suvli dimetoksietan (DME) eritmasida ta'sir qilinadi:



Uretanlar (karbamatlar), umumiy formulasi $R^1RNC(O)OR$ (R^1 va $R = H, Alk, Ar; R = Alk, Ar$) bo'lgan beqaror *karbamin kislotasi* H_2NCOOH va uning N-almashgan hosilalarining murakkab efirlaridir. Ko'pincha etilkarbamat $H_2NCOOC_2H_5$ hosilalari uretanlar deb ataladi. Uretanlar rangsiz kristall moddalardir. Dastlabki vakillari (C_6 gacha) suvda eriydi.

Metilkarbamat (uretilan) $H_2NCOOCH_3$ suyuq.T. $56-58^\circ C$, qayn.T. $177^\circ C$

Etilkarbamat (uretan) $H_2NCOOC_2H_5$ suyuq.T. $48-50^\circ C$, qayn.T. $185^\circ C$

Propilkarbamat $H_2NCOOC_3H_7$ suyuq.T. $60^\circ C$, qayn.T. $196^\circ C$

Izopropilkarbamat $H_2NCOOCH(CH_3)_2$ suyuq.T. $92-94^\circ C$, qayn.T. $181^\circ C$

Izobutilkarbamat $H_2NCOOCH_2CH(CH_3)_2$

Etil-N-metilkarbamat (metiluretan) $CH_3NHCOOC_2H_5$

Etil-N-etilkarbamat (etiluretan) $C_2H_5NHCOOC_2H_5$

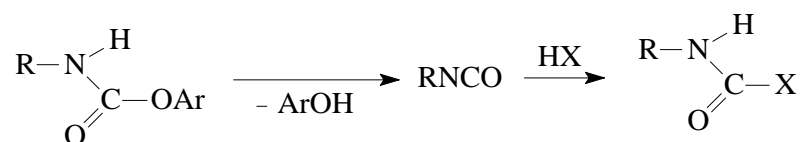
Etiltionkarbamat (tiouretan) $H_2NC(S)OC_2H_5$

Uretanlar olishning asosiy usullari: - izotsianatlarga spirtlar yoki fenollarning birikishi; - xlorchumoli kislotasi efirlarining ammiak yoki birlamchi aminlar bilan ta'siri; - spirtlarning mochevina, NH_2COCl yoki tsianat kislotasi bilan ta'siri; - uretanlar karbon kislotasi azidlari amidlaridan ham hosil bo'ladi (Kurtsius va Gofman reaksiyalariga qarang); - diizotsianatlarning glikollar bilan ta'siridan poliuretanlar olinadi.

Uretanlar nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, masalan:



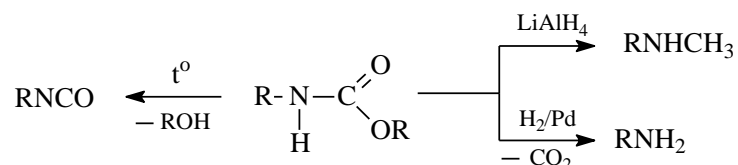
Oson chiqib ketuvchi guruhlar bo'lganda reaksiya ajralish – birikish mexanizmidan sodir bo'ladi:



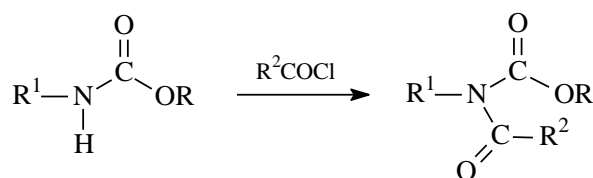
Uretanlarning kislotali va ishqoriy gidrolizi natijasida tegishli spirt, NH_3 (yoki amin) va CO_2 hosil bo'ladi.

Ularning NH_3 bilan reaksiyasi tegishli mochevina hosilalariga, nitrozirlash va nitrolash N-nitrozo- va N-nitrouretanlarga olib keladi (N-nitrozo-metiluretan – diazometan olishda dastlabki moddadir).

Uretanlar pirolizida izotsianatlar, LiAlH_4 bilan qaytarilishidan - N-metilaminlar, katalitik gidrogenlash yoki suyuq ammiakdagi Na bilan ishlanganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:

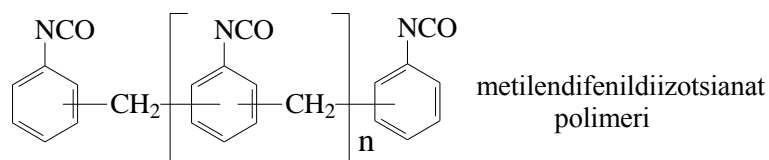


Uretanlarni alkillash yoki atsillash mumkin (ba'zan reaksiya borishiga OAlk guruhning tez chiqib ketishi halaqit beradi):



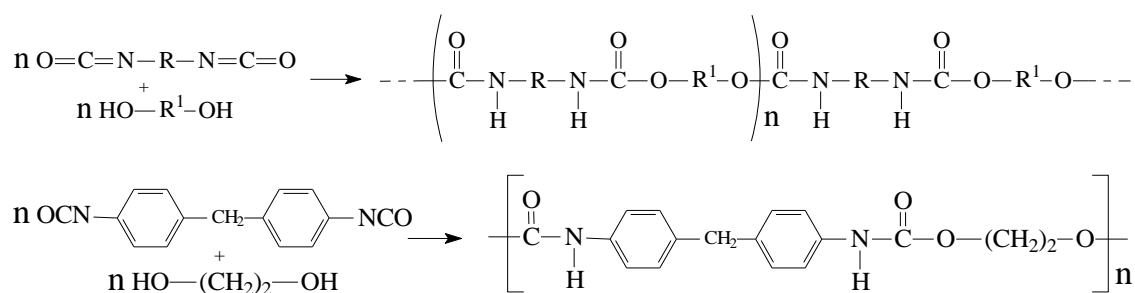
Uretanlar insektitsidlar, gerbitsidlar, dori vositalari ishlab chiqarish, diazoalkanlar sintez qilishda ishlatiladi.

Poliuretanlar (полиуретаны, polyurethanes) – geterozanjirli polimerlar bo'lib, makromolekulasi tarkibida almashmagan va/yoki almashgan *uretan* $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ guruhi bo'ladi ($\text{R} = \text{H}$, alkil, aril yoki atsil). Poliuretanlar makromolekulasi tarkibida oddiy va murakkab efir guruhlari, mochevina, amid va boshqa guruhlar bo'lib, ular polimerning kompleks xossalarini belgilaydi. Poliuretanlar izotsianat guruhi tutgan birikmalarning bi- va polifunksional gidroksil-tutgan hosilalar bilan reaksiyasidan olinadi. Toluilendiizotsianatlar (2,4- va 2,6-izomerlari va ularning 2:1 nisbatdagi aralashmasi), 4,4'-difenilmetandiizotsianat, 1,5-naftilen-, geksametilen-diizotsianatlar, poliizotsianatlar, trifenilmetantriizotsianat, biuretizotsianat, izotsianuratizotsianatlar, 2,4-toluilendiizotsianat dimeri, bloklangan izotsianatlar asosida ko'plab poliuretanlar olingan. Masalan:

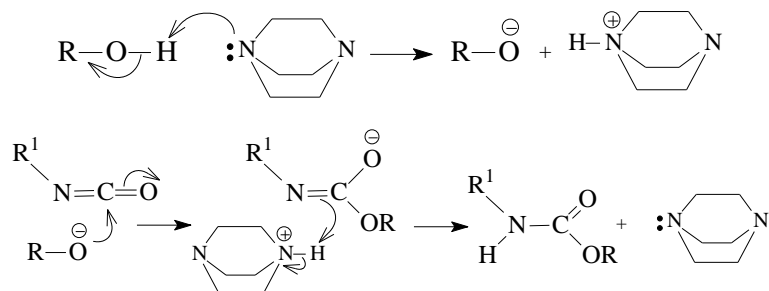


Dastlabki izotsianatning tuzilishi uretan hosil bo'lish tezligi, mustahkamlik ko'rsatkichlari, yorug'lik va radiatsiyaga nisbatan barqarorligi, qattiqligi kabi xossalarini belgilaydi. Poliuretanlar olishda quyidagi gidroksil-guruhi tutgan birikmalar ishlatiladi: 1. *Oligolikollar* – tetragidrofuran, propilen va etilenoksidlarning, divinil, izoprenlarning gomo- va sopolimerlanishi mahsulotlari; 2. Terminal –OH guruhiga ega bo'lgan *murakkab efirlar* – adipin, ftal va boshqa dikarbon kislotalarning etilen-, propilen-, butilen- yoki boshqa kichik molekulyar glikollar bilan polikondensatsiyasining chiziqli mahsulotlari; 3. Yuqorida sanab o'tilgan kislota va glikollar polikondensatsiyasining tarmoqlangan mahsulotlari triollar (glitserin, trimetilol-propan) qo'shgan holda, ϵ -kaprolaktonning polimerlanish mahsulotlari. Gidroksil-guruhli komponentlar poliuretanlarning fizikaviy-mexanik xossalarini belgilaydi. Poliuretan zanjiri uzunligini oshirish va uni shakllantirishda suv, glikollar, glitserinning monoallil efiri, kastor moyi va diaminlar (4,4'-metilen-bis-(o-xloranilin), fenilen-diaminlar) ishlatiladi. Bu agentlar chiziqli poliuretanlarning molekulyar massasini, vulkanlash to'rining quyug'ligini, bo'ylama kimyoviy bog'lar tuzilishini belgilaydi. Uretan hosil bo'lish jarayonida katalizatorlar sifatida uchlamchi aminlar, Fe, Cu, Be, V larning xelat birikmalari, Pb va Sn naftenatlari, Sn oktanoat va laurinatlari ishlatiladi. Tsiklotrimerlanishda noorganik asoslar va uchlamchi aminlarning epoksidlar bilan komplekslari katalizatorlik qiladi.

Quyida diizotsianat va polioldning o'zaro ta'siridan poliuretan polimerining hosil bo'lish sxemasi berilgan:



Poliuretan hosil bo'lishining uchlamchi amin katalizatorligida amalga oshishi:



Alifatik va tsikloalifatik izotsianatlar poliuretan olishda kam miqdordalarda ishlatiladi. Ularning muhim vakillari 1,6-geksametilendiizotsianat, 1-izotsianat-3-izotsianatmetil-3,5,5-trimetilsiklogeksan va ditsiklogeksilmetan-4,4'-diizotsianatdir. Poliuretanlar qovushqoq suyuqliklar, amorf yoki kristall holatdagi qattiq moddalar bo'lib, ulardan yumshoq rezinalardan qattiq plastikalargacha tayyorlanadi. Poliuretanlar konstruksion material bo'lib, ularning mexanik xossalari mashina qismlari va mexanizmlarini tayyorlashga ($-60^{\circ}\text{C} \dots +80^{\circ}\text{C}$) imkon beradi. *Poliuretan tola* yoki elastomer poliuretan ipi – poliuretan kauchuklari asosida olinadigan sintetik ipdir.

Spandeks
yoki
elastan
(elastane)
tolasi



Bunday iplarning zichligi 1.1-1.3g/ml; yumshash harorati $175-200^{\circ}\text{C}$. Shishalanish T. $-40 \dots -60^{\circ}\text{C}$, suyuq.T. $160-230^{\circ}\text{C}$. Yuqori deformatsion xossaga ega. Elastomer ip allergen hisoblanadi. Elastik iplar trikotaj, sport, galantereya va tibbiyot buyumlari tayyorlashda ishlatiladi. Poliuretan tolalarning savdo nomlari: laykra, vayrin (AQSh), espa, neolan (Yaponiya), spantsel (Britaniya), vorin (Italiya) va b.

Poliuretan tolalar 4 xil usulda ishlab chiqariladi: - polimer suyuqlanmasidan ekstruziya; - kimyoviy shakllantirish; - eritmada quruq shakllantirish; - eritmada nam shakllantirish. Dastlab poliefirdiol va diizotsianatlarning (ortiqcha miqdorda) 60°C quruq N_2 muhitidagi o'zaro ta'siridan makrodiizotsianat sintez qilinadi. Makrodiizotsianatning diamin bilan o'zaro ta'siri (zanjir o'sishi) turli usullarda boradi. Etilenglikol yoki butilenglikol ishlatib termoplastik poliuretan olinadi.



Qora
porolonli
mikrofon

Oq
porolon
(o'ngda)



Porolon – elastik po'kak - poliuretanning savdodagi nomi. U yumshoq poliuretan po'kagi bo'lib, uning 90% havodan iborat. Mayda yacheykali tuzilishi sababli porolon elastik va havo o'tkazish xususiyatiga ega. Porolon olish uchun polioliol, izotsianat, katalizatorlar, penostabilizatorlar va suv zarur. Porolon o'rov matolari, amortizatsiya, to'ldirgichlar, shovqin izolyatorlari sifatida ishlatiladi. Poliuretan asosida almashinadigan protez tishlar, chiroyli va mustahkam sun'iy ko'zlar yasaladi.



Beton uchun poliuretan lak
“Polimerdekor-Lak”



Sirpanishga qarshi poliuretan tasmasi

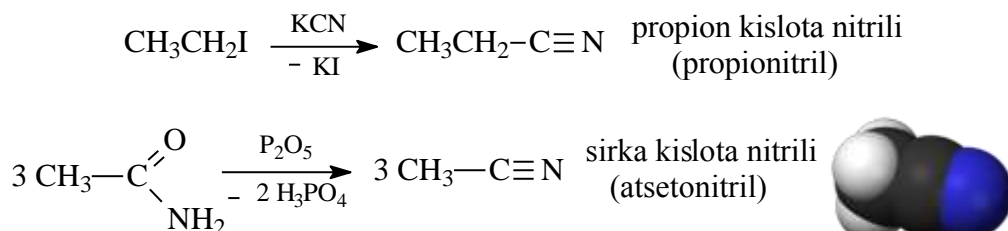


Poliuretan qo'g'irchoq

Poliuretan materiallar kimyoviy reagentlar, korroziya va mikroorganizmlar, atmosfera ta'siriga chidamli, issiqbordosh va zarbaga chidamli bo'ladi. Ularning metall materiallarga nisbatan zichligi kam.

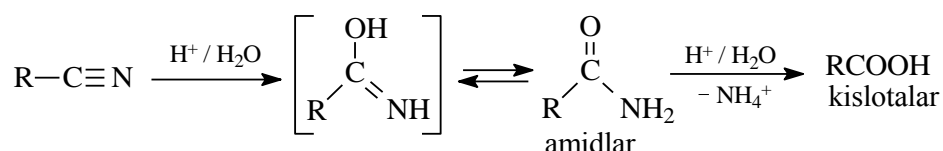
13. Nitrillar

Alkilgalogenidlarning tsianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siridan nitrillar (nitriles) hosil bo'ladi. Ularni almashmagan amidlarga suv tortib oluvchi moddalar ta'sir ettirib ham olish mumkin. Masalan:

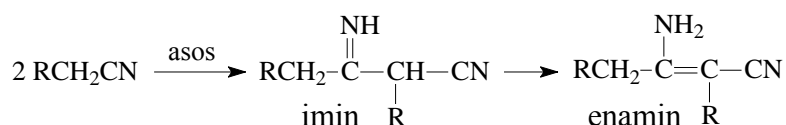


Nitrillar amidlarga nisbatan ham asosligi kam birikmalardir. Bu sp gibridlangan azot atomiga proton birikishi qiyinligi bilan tushuntiriladi (s-orbital hissi 50%).

Nitrillar bosqichli gidrolizga uchraydi:

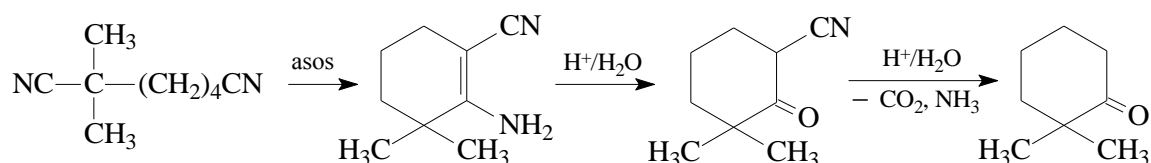


Alifatik va aromatik nitrillarning asos katalizatorlari ishtirokida o'zaro kondensatsiyasidan tegishli *enaminlar* hosil bo'ladi (Torp, Thorpe):



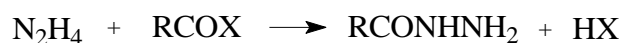
Reaksiyada α -C atomi boshqa nitril molekulasidagi CN guruhi C atomiga birikadi (aldol kondensatsiyasiga o'xshash). Hosil bo'lgan *imin* C=NH bog'ini oson gidroliz qilib, β -ketonitrillar olish mumkin.

Shunga o'xshash dinitrildan hosil bo'lgan *enaminning* kislotali gidrolizidan tsiklik ketonlar olinadi (Torp-Tsigler). Ushbu reaksiyadan foydalanib 5-8 va 14dan ortiq a'zoli halqalar yuqori unumlarda hosil qilingan:

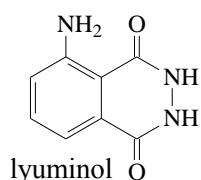


Atsetonitril (acetonitrile) $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{N}$, suyuq.T. -46°C ; qayn.T. 82°C ; $d=0.777$, suv bilan aralashadi.

Gidrazid – karbon kislotalardagi OH guruhning gidrazin -NRNR₂ (R=H, Alk, Ar...) qoldig'iga almashinish mahsuloti. *Karbogidrazidlar* RCO-NRNR₂ umumiy formulaga ega. Karbon kislotalardan tashqari sulfokislotalarning ham gidrazidlari bo'ladi. Masalan, sulfokislota gidrazidi R-SO₂-NHNH₂ sulfonogidrazidlar deb ataladi. Gidrazidlar gidrazinni atsillash yo'li bilan sintez qilinadi:



Reaksiya aminlarni atsillab amidlar sintez qilishga analogdir. Aminoguruhning α-ta'siri natijasida gidrazidlar aminlarga nisbatan kuchli nukleofil xossaga ega. Shuning uchun faol gidrazinlarni faol bo'lmagan atsillovchi agentlar (masalan, karbon kislota efirlari) ta'sirida, faolligi kam gidrazinlarni esa faol atsillovchi agentlar (masalan, xlorangidridlar) bilan atsillanadi. Gidrazidlarning ko'pchiligi biologik faol moddalardir.



Lyuminol – aminorftal kislotasining tsiklik gidrazidi – analitik kimyoda xemilyuminestsent indikator sifatida H₂O₂ va metall ionlarining mikromiqdorlarini, uni parchalovchi katalizatorlar (Cu(II), Co(II)) va kriminalistikada qon izlari (gemoglobin)ni aniqlashda ishlatiladi.

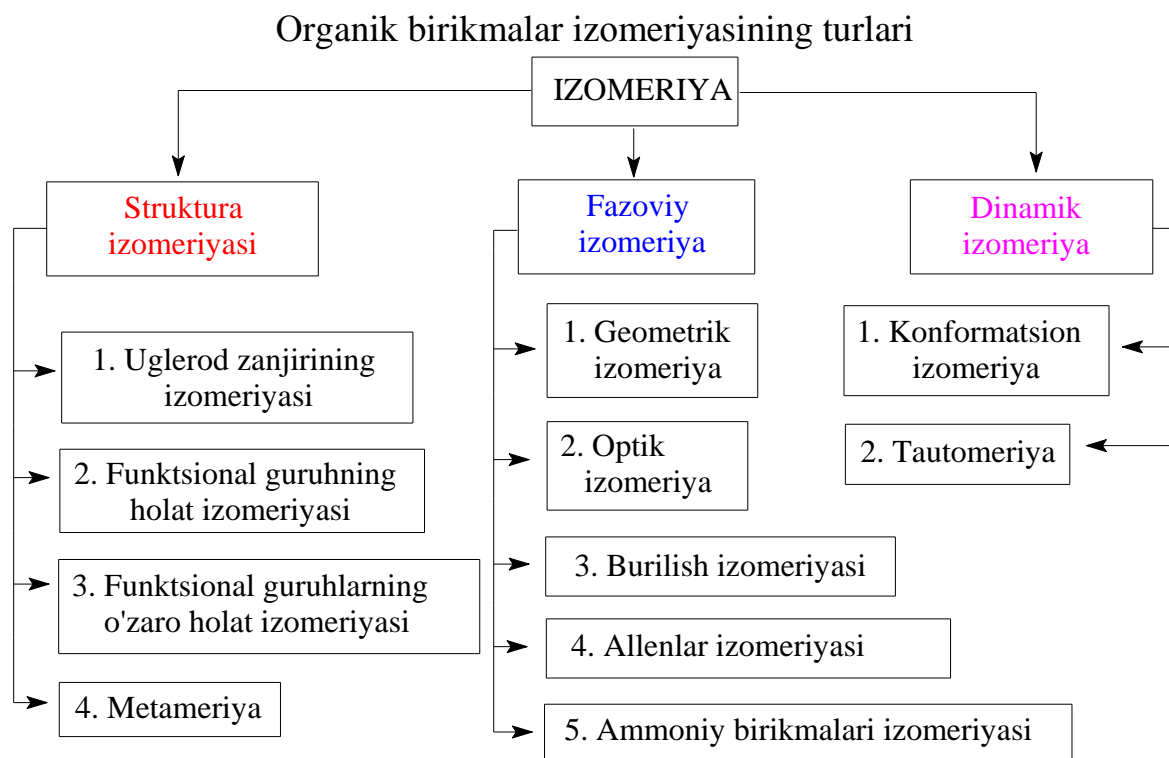


Savol va topshiriqlar:

- Quyidagi reagentlarning γ-butirolakton bilan reaksiya tenglamalarini yozing:
a) H₂O b) NaOH/H₂O d) HBr/ H₂O e) HBr/ C₂H₅OH f) H₂O.
- Tarkibi C₃H₅ClO₂ bo'lgan birikmaning ¹H YaMR-spektrida quyidagi signallar mavjud, (δ, m.u.): 1.73 (d), 4.47 (k), 11.22 (s). Uning tuzilishini aniqlang.
- Murakkab efirlarning qaysi biri ishqoriy muhitda oson gidrolizga uchraydi: a) etilformiat, b) etilizobutirat, d) etilbutirat, e) etil-2,2-dimetilpropionat?
- Qaysi birikmaning reaksiya qobiliyati nukleofil reagentlarga nisbatan eng kam bo'ladi?
a) atsetilxlorid, b) atsetiliodid, d) sirka angidridi, e) etilatsetat?
- Quyidagi birikmalarni ularning atsillovchi qobiliyati ortib borish tartibida joylashtiring.
a) propionilxlorid, b) keten, d) etilatsetat, e) atsetamid.
- Propionilxloridning 1 mol miqdori tarkibida 1 mol trimetilamin bo'lgan suvli eritma bilan ta'sirlashganida qaysi birikma hosil bo'ladi? a) propion kislotasi, b) propion kislota dimetilamidi, s) propion kislotasining tuzi?

18 Bob. OPTIK IZOMERIYA

Turli sinfga mansub organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlari bilan darslikning oldingi bo'limlarida tanishib o'tildi. Ularni jamlagan holda quyidagi sxema tarzida ifoda etish mumkin.



Ushbu bobda asosan optik izomeriya haqida so'z yuritiladi.

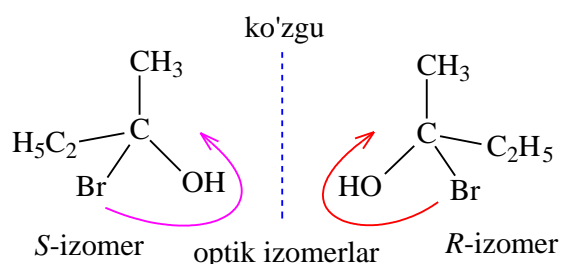
Kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan molekular bir-biridan atomlarining fazoda joylashishi bilan o'zaro farq qiladigan birikmalar *stereoizomerlar* (*fazoviy izomerlar*) deyiladi.

1. Optik faollik

Optik izomeriya organik birikmalarning fazoviy izomeriyasi yoki stereoizomeriyasi turlaridan biridir.

Asimmetrik uglerod - to'rtta har xil o'rinbosarga ega bo'lgan C atomidir. Bitta asimmetrik C atomiga ega bo'lgan molekulada bir-birining ko'zgidagi aksi bo'lgan 2ta izomer mavjud. Bu izomerlar fazoda bir-biriga ustma-ust tushmaydi (xuddi o'ng va chap qo'l kabi). Ularni **optik izomerlar** (enantiomerlar, optik antipodlar) deb ataladi. To'rtta har xil o'rinbosari bo'lgan molekulada *simmetriya elementlari* (simmetriya tekisligi, o'qi va markazi) bo'lmaydi va u **xiral** molekula

deyiladi. Xirallikning asosiy sharti ko'zgudagi aks bilan ustma-ust tushmaslikdir. Molekula ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushmasa – xiral, ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushadigan molekular esa *axiral* deyiladi. Masalan:



Agar rasmda keltirilgan molekulaga yuqoridan qaragan holda Br atomidan OH guruhi tomon, so'ngra C₂H₅ guruh tomon fikran yurilsa, bu yurish soat millari yo'nalishiga mos keladi (o'ngda). Xuddi shunday yurish ikkinchi molekula uchun amalga oshirilganda esa soat millari yo'nalishiga teskari harakat hosil bo'ladi. Bu usul keltirilgan izomerlarni *R*- va *S*-izomerlarga ajratish (farqlash) usulidir.

Optik izomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari bir xil, ammo ular qutblangan nurga munosabati jihatdan farq qiladi. Bu izomerlar qutblangan nur tekisligini bir xil burchakka, lekin qarama-qarshi yo'nalishlar bo'ylab buradi. Moddalarning (jumladan, kristallar, eritmalar va modda bug'larining) nurni burish xossasi *optik faollik* deb ataladi. Modda optik faol bo'lishi uchun uning molekulasi xiral bo'lishi shart.

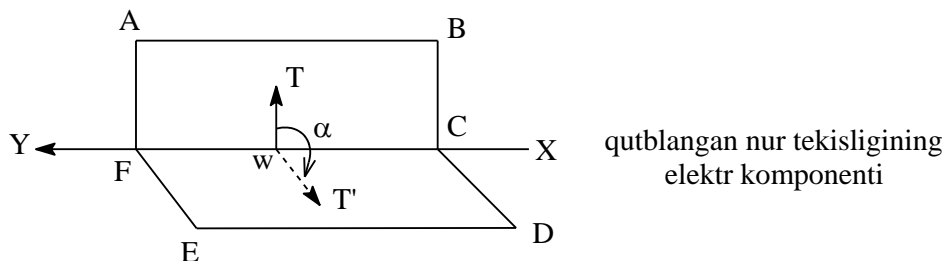
Enantiomerlarda boshqa xiral birikmalar bilan birikish tezligi va fiziologik faollik har xil bo'ladi.

Paster 1848 yilda uzum kislotasi tuzining ikki xil kristallarini ajratib, alohida toza izomerlar olishga muvaffaq bo'lgan, natijada u optik izomerlarni ajratish usulini kashf qilgan (mexanik usulda enantiomerlarni ajratish).

Shunday qilib, optik faollikning sabablaridan biri asimmetrik C atomining mavjudligidir. Optik faollik mohiyatini tushunish uchun tekis qutblangan nur tabiati bilan tanishamiz.

Elektromagnit to'lqinlarning tarqalishi elektromagnit nurlanish deyiladi. Oddiy yorug'lik nurining elektr va magnit maydon vektorlari barcha yo'nalishlarda o'zaro perpendikulyar tekisliklarda va nurning tarqalish yo'nalishiga perpendikulyar holda tebranadi. Tekis qutblangan nurning elektr maydoni nurning

tarqalish yo'nalishi bo'ylab perpendikulyar tebranadi, ammo tebranishlar ma'lum tekislikdagina yotadi. Maydonning magnit komponenti ham faqat bitta tekislikda tebranadi. Elektr va magnit maydonlar o'zaro perpendikulyar bo'lgan tekisliklarda tebranadi:



Tekis qutblangan yorug'lik nurining elektr maydoni XY vektori ABCF tekislikda tebranadi. W nuqtada tebranish WT chiziq bo'ylab yo'nalgan bo'ladi. Optik faol modda orqali tekis qutblangan nur o'tkazilsa W nuqtada elektr maydon α -burchakka buriladi va CDEF tekislikdagi WT¹ holatni egallaydi.

Agar modda tebranishlar tekisligini soat millari yo'nalishida bursaga (kuzatuvchi nurga ro'baro' joylashgan) o'ngga buruvchi (ya'ni tekislikni o'ngga buruvchi) deyiladi va α burilish burchagiga musbat (+) ishora beriladi. Agar burilish soat millariga teskari bo'lsa, modda chapga buruvchi deyiladi va α burilish burchagiga manfiy (-) ishora beriladi.

Modda molekulasiga tushadigan yorug'lik nuri (elektromagnit tebranish) molekuladagi atomlarning elektron qavatlarini (yoki molekulyar orbitallardagi elektronlar) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Bunda molekulaning elektron konfiguratsiyasi elektronlar qutblanishi evaziga qo'zg'algan holga keladi. Bunday ta'sir elektr maydon nurlanishida tebranish yo'nalishining o'zgarishiga olib keladi. Yagona molekulaning ta'siri juda kam, ammo ko'p sondagi molekulalarning umumiy ta'sirini tekis qutblangan nurning qutblanish tekisligini burishini qayd qilish imkoni bo'ladi.

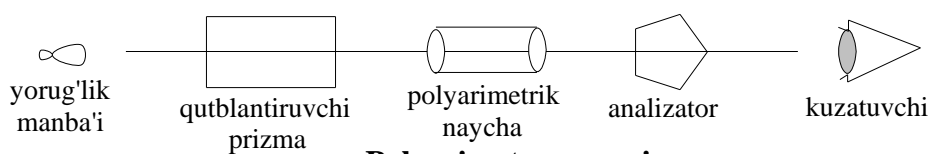
Simmetriya elementlari mavjud bo'lgan molekular (metan, etilen, benzol) qutblanish tekisligining burilishiga olib kelmaydi. Chunki molekulaning bir qismi ta'sirida burilgan tebranish tekisligi simmetrik bo'lgan ikkinchi qismning teskari yo'nalishda burish ta'siri bilan qoplanadi. Molekulada simmetriya elementlari

mavjud bo'lmagan hollarda o'zaro simmetrik bo'lmagan qismlarning burish ta'sirilari teng bo'lmaganligi sababli modda optik faollik namoyon qiladi.

Molekulani teng ikkiga bo'luvchi faraziy tekislik - *simmetriya tekisligi* (ko'zgu tekisligi), molekuladagi bir xil atomlarni tutashtiruvchi chiziqlar markazida yotadigan nuqta – *simmetriya markazi* deyiladi. *Simmetriya o'qi* – molekulani shu o'q atrofida 360° burchakka aylantirilganida dastlabki holatga keladigan o'qdir.

2. Solishtirma burilish

Optik faollik qiymatlari polyarimetrlar yordamida o'lchanadi. Yorug'lik manбайдan chiqqan nur qutblantiruvchi prizma (Nikol prizmasi) orqali o'tadi. Qutblantiruvchidan chiqayotgan yorug'lik tekis qutblangan bo'lib, uning elektromagnit tebranishlari faqat bitta tekislikda sodir bo'ladi. Bu nurni ikkinchi prizma – analizatorga tushiriladi. Analizatoridan chiqadigan nurning intensivligi ikkala prizmalarning o'zaro joylashishiga bog'liq. Prizmalardan chiqadigan nurlarning qutblanish tekisliklari bir-biriga nisbatan 90° ga buralganda tekis qutblangan yorug'lik analizator yordamida to'la yo'qotiladi:



Polyarimetrning ikkita prizmasi oralig'iga optik faol birikma solingan polyarimetrik naycha (kyuveta) qo'yiladi. Naychadan chiqayotgan nurning qutblanish tekisligi analizatorning qutblanish tekisligiga perpendikulyar bo'lmaydi. Kuzatuvchi uchun esa bu analizatoridan chiqadigan nurning to'la yo'qotilmaganligini bildiradi. Nurni yo'qotish uchun esa analizatorni o'ng (+) yoki chap (-) tomonga burash kerak. Burilish burchagi α polyarimetrik naychadagi moddaning qutblangan nur tekisligini *burish burchagi* bo'ladi. Burish burchagi α yorug'lik nuri yo'lidagi (polyarimetr kyuvetasi uzunligi) molekulalar soni va turiga, eritma konsentratsiyasiga (yoki toza erituvchi zichligiga) va nur o'tadigan muhit masofasiga bog'liq. Yorug'lik manбайдan chiqadigan nurning to'lqin uzunligi oldindan ma'lum bo'lishi kerak. Odatda natriyning D-qator nurlari (589nm) ishlatiladi. Burish burchagi α qisman bo'lsada temperatura va erituvchi

tabiatiga ham bog'liq. Turli birikmalarning optik faolligi solishtirma burilish qiymati yordamida taqqoslanadi. Konsentratsiyasi 1g/ml bo'lgan optik faol moddaning t temperaturada λ to'lqin uzunligidagi monoxromatik nurning 1dm qalinlikdagi eritma qatlami (yoki toza suyuqlik) orqali o'tganida tekis qutblangan nur tebranish tekisligining burilish burchagi *solishtirma burilish* $[\alpha]$ deb ataladi.

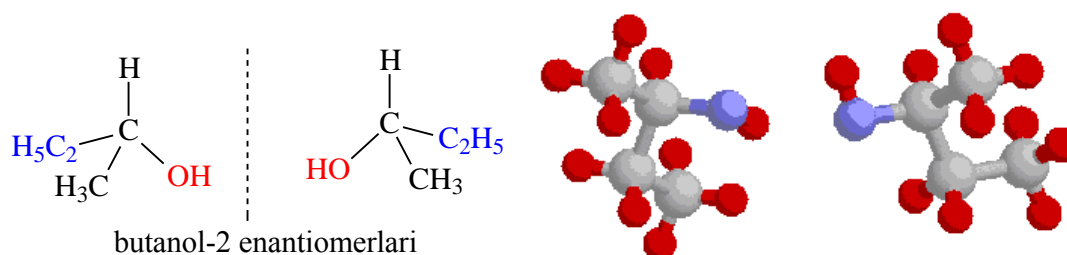
eritmalar uchun:	toza suyuqliklar uchun:	α - kuzatilgan burilish burchagi, l – naycha uzunligi (dm), c – optik faol modda konsentratsiyasi (100ml eritmadagi g hisobida), d – eritma zichligi (g/ml).
$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$	$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d}$	

Masalan, birikma uchun $[\alpha]_{D}^{20} = +12.45^{\circ}$ (suv) qiymat keltirilgan bo'lsa, bu uning suvli eritmada 20°C temperaturada qutblangan nur tekisligini o'ngga $+12.45^{\circ}$ burchakka burishini ko'rsatadi. O'lchash qanday konsentratsiyada olib borilganligi ham ko'rsatiladi.

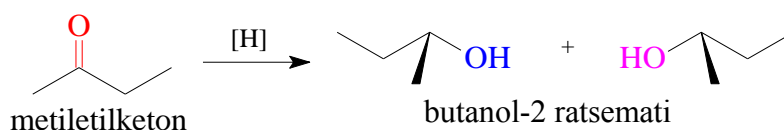
3. Bitta asimmetrik uglerod atomli optik faol moddalar

Birikmaning optik faolligiga sabab bo'ladigan xiralik yuzaga kelish sharoitlarini ko'rib chiqamiz. Optik faollikning umumiy sharti bu molekulaning simmetriya elementlariga ega bo'lmasligidir.

Tarkibida 1ta asimmetrik C atomiga ega bo'lgan butanol-2 bir-birining ko'zgdagi aksi bo'lgan 2ta tuzilish formulasiga ega. Bu molekulalar qutblangan nur tekisligini qarama-qarshi tomonga burishi bilan farq qiladi. Moddaning fizikaviy va kimyoviy xossalari bog' energiyalari va atomlararo masofalar kabi kattaliklarga bog'liq. Enantiomerlarda bunday xossalar bir xil bo'lganligi uchun (butanol-2 ning optik izomerlari) fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan farq qilmaydi. Butanol-2 enantiomerlari uchun solishtirma burish burchaklari quyidagicha: $+13.52^{\circ}$ ((+)-butanol-2) va -13.52° ((-)-butanol-2):

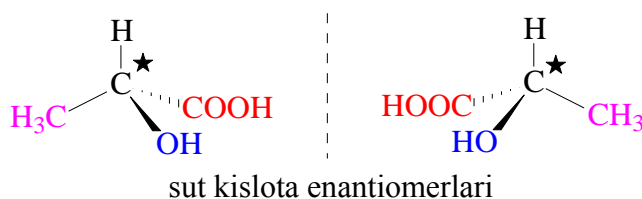


Metiletilketonning qaytarilishidan hosil bo'lgan butanol-2 optik faollik namoyon qilmaydi. Uning tarkibidagi har qaysi enantiomerning molekulari soni teng. Bunday aralashma *ratsemat* deyiladi:



Ratsematning fizikaviy xossalari ba'zan alohida olingan enantiomerlar xossalaridan farq qiladi (eruvchanligi, zichligi, suyuqlanish temperaturasi). Bunga ratsematdagi kristall panjara toza enantiomerlarnikidan farq qilishi sabab bo'ladi. Masalan, vino kislotasining ratsemati uchun suyuq.T. 204-206°C, 20°Cdagi suvda eruvchanligi 20.6 bo'lsa, toza holdagi (+) va (-) enantiomerlarning suyuq.T. 170°C, eruvchanligi 139 (bir xil).

Ratsematdan enantiomerlarni toza holda ajratish ratsematni parchalash yoki ajratish deyiladi. Bitta enantiomerning ratsematga o'tishi esa ratsematlanishdir:

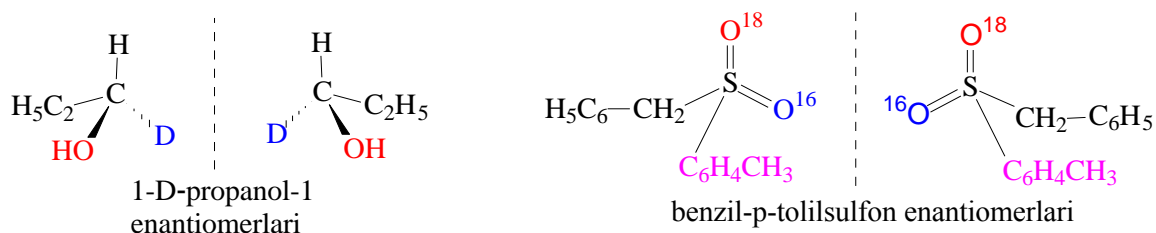


Enantiomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari ko'pincha bir xil bo'lsa ham, quyidagi hollarda ularning xossalarida ba'zi farqlar kuzatiladi.

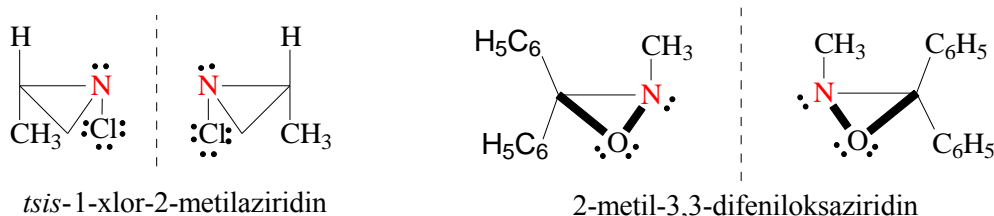
- 1) Qutblangan nur tekisligini qarama-qarshi teng burchakka burishi.
- 2) Boshqa xiral birikmalar bilan har xil tezlikda o'zaro ta'sirlashadi. Ba'zan bu tezlik farqi kam bo'ladi. Ammo ayrim hollarda enantiomerlardan biri boshqa xiral birikma bilan reaksiyaga kirishadi, ikkinchisi esa kirishmaydi. Shuning uchun ham enantiomerlardan biri biologik yoki boshqa turdagi faollik namoyon qilishi, boshqasining esa faollik namoyon qilmasligi kuzatiladi. Axiral birikmalar bilan enantiomerlar bir xil tezlikda o'zaro ta'sirlashadi.
- 3) Optik faol katalizatorlar ishtirokida enantiomerlar axiral molekular bilan ham turli tezlikda reaksiyaga kirishishi mumkin.
- 4) Optik faol erituvchilarda enantiomerlarning eruvchanligi turlicha bo'lishi kuzatiladi.

Optik faollik o'rinbosar sifatida turli izotoplarga almashgan asimmetrik C atomi, shuningdek, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, S tutgan birikmalarda ham kuzatiladi.

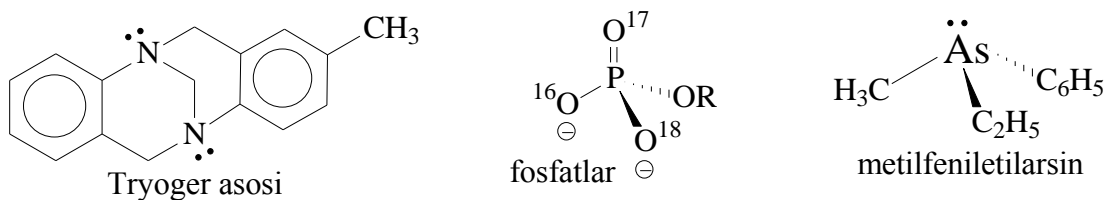
Masalan:



Uch valentli xiral atom tutgan birikmalarda to'rtinchi o'rinbosar sifatida bo'linmagan elektron juft qatnashadi. Masalan, turli o'rinbosarlar tutgan ikkilamchi va uchlamchi aminlardagi N atomi xiral markaz bo'la oladi. Ammo bunday birikmalarda *soyabon effekti* (piramidal inversiya) mavjudligi sababli ularning optik antipodlarini ajratish imkoni bo'lmaydi. Azot atomiga qo'shni atomning ham bo'linmagan elektron jufti mavjud bo'lgan birikmalarda inversiya nisbatan sekin sodir bo'ladi va ularning optik antipodlarini ajratish mumkin. Masalan, *tsis*- va *trans*-izomerlari xona haroratida bir-biriga o'ta olmaydigan 1-xlor-2-metilaziridin, 2-metil-3,3-difeniloksaziridinlarning enantiomerlari ajratilgan:



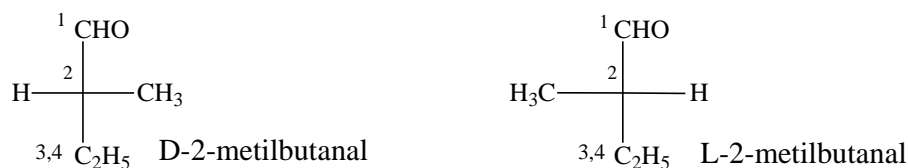
“Ko'prik boshida” N atomi tutgan birikmalarda piramidal inversiya fazoviy jihatdan to'siladi. Bunday N atomlari xiral bo'lganda, ularning optik izomerlari oson ajratiladi. Quyida keltirilgan moddalar ham optik faol birikmalardir:



4. Proyeksion formulalar

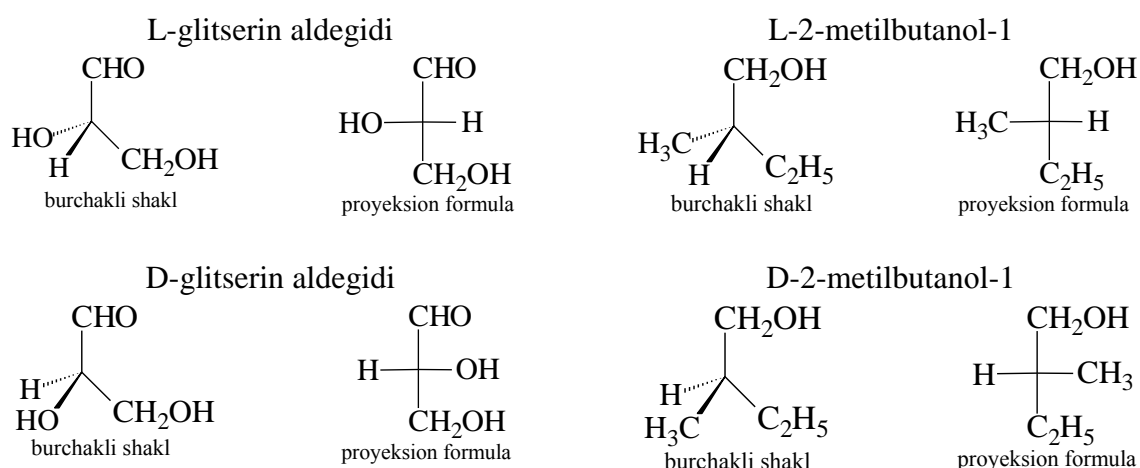
Tetraedrik tuzilishdagi molekullarni tekislikda tasvirlash uchun *Fisherning proyeksion formulalari* qo'llaniladi. Proyeksion formulalarni tasvirlashda

quyidagi qoidalar mavjud: 1) asosiy C zanjiri vertikal joylashadi, yuqorida esa IUPAC nomenklaturasi bo'yicha kichik raqamga ega bo'ladigan guruh o'rin oladi; 2) xiral markaz bilan vertikal chiziqlarda bog'langan o'rinbosarlar chizma tekisligining kuzatuvchiga nisbatan orqa tomonida, unga gorizontaal chiziqlar bilan bog'langan o'rinbosarlar esa tekislikning old tomonida joylashgan bo'ladi; 3) asimmetrik C atomi (xiral markaz) vertikal va gorizontaal chiziqlar kesishgan nuqtada joylashadi:



5. Optik izomerlarning (D,L- va R,S-) nomlanishlari

Optik izomerlarning ba'zi qatorlarida nisbiy konfiguratsiyani tasvirlash uchun D,L-nomenklatura ishlatiladi. Enantiomerning nisbiy konfiguratsiyasi xiral markazga nisbatan o'rinbosarlar joylashishi ma'lum bo'lgan standart birikmaga (glitserin aldegid) enantiomerlariga) solishtirish orqali aniqlanadi. D harfi bilan (+)-glitserin aldegid konfiguratsiyasini ifodalash qabul qilingan, bu holda proektsion formulada H atomi chapda, OH guruh o'ngda joylashadi. Shuningdek, (-)-glitserin aldegid konfiguratsiyasini L bilan belgilanadi va H o'ngda, OH chapda tasvirlanadi:

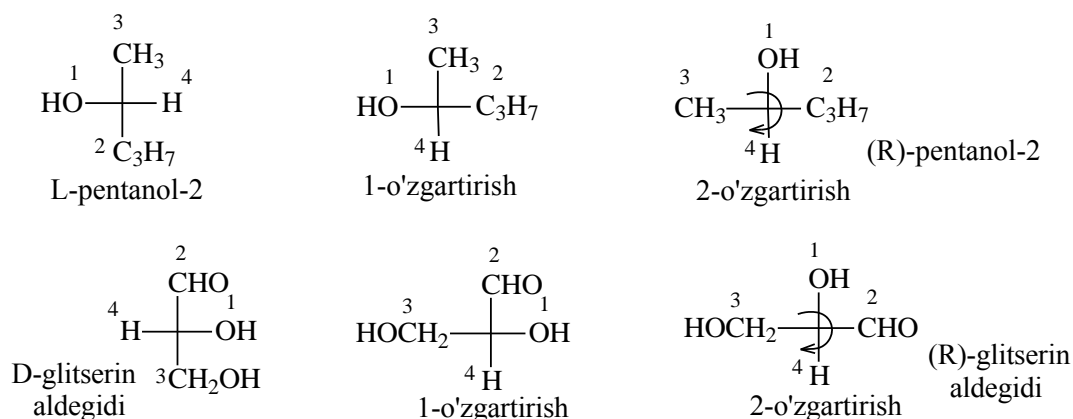


Zamonaviy organik kimyoda D,L-nomenklatura o'rnini R,S-nomenklatura (Kan-Ingold-Prelog qoidasi; Cahn-Ingold-Prelog priority rules) egallagan. R,S-nomenklatura standart birikma nomi bilan bog'lanmagan bo'lib, universaldir.

Enantiomerning absolyut konfiguratsiyasi xiral markaz atrofidagi fazoda atom va guruhlarining haqiqiy joylashishini tasvirlaydi. Bitta xiral markazli enantiomerning absolyut konfiguratsiyasi *R* (o'ng) yoki *S* (chap) bilan belgilanadi. Birikma konfiguratsiyasini *R,S*-nomenklatura bo'yicha aniqlashda dastlab xiral markaz atrofidagi o'rinbosarlarning katta-kichikligini aniqlash kerak. Buning uchun quyidagi qoidalarga rioya etiladi: 1) xiral markazga bevosita bog'langan atomning davriy sistemadagi tartib raqami qanchalik katta bo'lsa, o'rinbosar katta, izotoplarda massa soni kattasi katta guruh hisoblanadi. Masalan, O (1), N (2), C (3) qatorida o'rinbosarlar kichrayib boradi; 2) o'rinbosarlar katta-kichikligini xiral markaz bilan bevosita bog'langan atomga ko'ra aniqlash imkoni bo'lmasa, o'rinbosarning keyingi atomlariga qaraladi, masalan, CH₃ guruhga nisbatan, C₂H₅ guruh katta, chunki, CH₃da H,H,H bo'lsa C₂H₅da C,H,H bo'lib, u ustunlikka ega; 3) qo'sh va uch bog' tutgan o'rinsarlar ketma-ketligini aniqlashda har bir bog' alohida ahamiyat kasb etadi, masalan, -CH=O guruhi -CH₂OH guruhidan katta, chunki -CH=O guruhda O atomi bilan 2ta bog' mavjud, albatta OH guruh bu guruhlariga nisbatan ham ustunligini saqlab qoladi; 4) molekulani fazoda tasvirlashda xiral markaz va eng kichik guruh kuzatuvchidan uzoqlashadigan holatda joylashtiriladi. Olingan tasvirda xiral markaz atrofidagi 3ta katta o'rinbosar kattaligi soat millari yo'nalishida kamaysa *R*-enantiomer, soat millari yo'nalishiga teskari holda kamaysa *S*-enantiomer bo'ladi. Eksperiment yo'li bilan aniqlanadigan optik burilish burchagi ishorasi va absolyut konfiguratsiya turi orasida hech qanday bog'liqlik mavjud emas. Absolyut konfiguratsiyasi *R* (yoki *S*) bo'lgan enantiomerning nisbiy konfiguratsiyasi *D* ham, *L* ham bo'lishi mumkin.

Fisherning proektsion formulalaridagi vertikal va gorizontal chiziqlarning fazoviy holatini e'tiborga olib, uni tetraedrik model sifatida qabul qilgan holda enantiomerning *R* yoki *S*-qatorga mansubligini aniqlash mumkin. Shuningdek, Fisher proektsion formulasidan foydalanib absolyut konfiguratsiya rasmiy usulda ham aniqlanadi. Unga ko'ra 4-raqamga ega bo'ladigan o'rinbosar pastga tushadigan qilib proektsion formulada o'zgartirish amalga oshiriladi. Qolgan uchta o'rinbosarning kattaligi kamayishi tartibida baholanadi. Agar juft sondagi

o'zgartirishlardan keyin o'rinbosarlar soat millari yo'nalishida kichrayib borsa, dastlabki konfiguratsiya *R*, soat millariga teskari yo'nalishda kichrayganda esa *S* deyiladi:



Bundan ko'rinadiki, proyeksion formulada moddalar L- va D-konfiguratsiyalarga mansub bo'lgani holda bir xil absolyut *R*-konfiguratsiyaga ega bo'lib chiqishi mumkin.



V. Prelog (1906-1998)

1975y Nobel mukofoti sovrindori V. Prelog ilmiy faoliyatini xinin va uning hosilalarini o'rganishdan boshlagan. Streptazolni sanoat miqyosiga olib chiqqan. Tryoger asosining xiral enantiomerlarini optik faol substratdan foydalanib xromatografik usulda ajratgan. Azot atomining xiral markaz bo'lishi mumkinligini ko'rsatib bergan. Solanin, strixnin alkaloidlarini o'rgangan. Strixnin uchun Robinson tomonidan taklif etilgan struktura noto'g'ri ekanligini isbot qilgan. Aromatik Eritrin alkaloidlari ustida izlangan. Noklassik zanjirlarni sintez qilgan. Enantioselektiv reaksiyalarni o'rganib, dastlabki moddalar va mahsulotlarning konfiguratsiyasi orasidagi bog'liqlik qoidasini ilgari surgan. Absolyut konfiguratsiyani aniqlashda qoida ishlab chiqqan. Organik molekular va reaksiyalarning stereokimyosini o'rgangan.



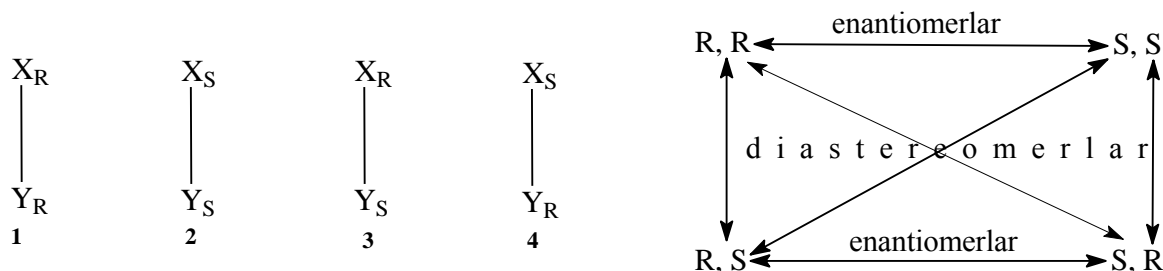
J.V. Kornfort
(1917-2013)

1975y Nobel mukofoti sovrindori J.V. Kornfort (Cornforth) fermentlar katalizatorligidagi reaksiyalarning stereokimyosi sohasida izlanishlar olib brogan. Olefinlar, terpenlar, steroidlar (xolesterin) sintezi va strukturasini, poliizoprenoidlarning biosintezini o'rgangan.

6. Bir nechta asimmetrik uglerod atomiga ega optik faol moddalar

Molekuladagi asimmetrik C atomlari sonining ortishi bilan stereoizomerlar soni ham ortadi. Optik izomerlar soni Fisher $N=2^n$ formulasi bilan hisoblab topiladi. Bunda *n*-xiral markaz (asimmetrik C)lar soni. Masalan, *n*=2 bo'lsa, $N=2^2=4$, ya'ni 2ta xiral markazli molekulaning 4ta stereoizomeri bo'ladi. X va Y

xiral markazlarga ega bo'lgan molekullarda stereoizomerning o'zaro munosabati quyidagicha:



Ularning 1-2, 3-4 juftliklari o'zaro enantiomer (bir-birining ko'zgodagi aksi), 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 juftliklari esa diastereomerlardir. Diastereomerlar bir-birining ko'zgodagi aksi bo'lmagan (enantiomer emas) stereoizomerlardir. Enantiomerlardan farqli o'laroq, diastereomerlarning fizikaviy xossalari, jumladan, solishtirma burish burchagi turlicha bo'ladi.

Masalan, ikkita asimmetrik uglerod saqlagan bromolmakislotasining 4ta fazoviy izomeri bo'ladi:

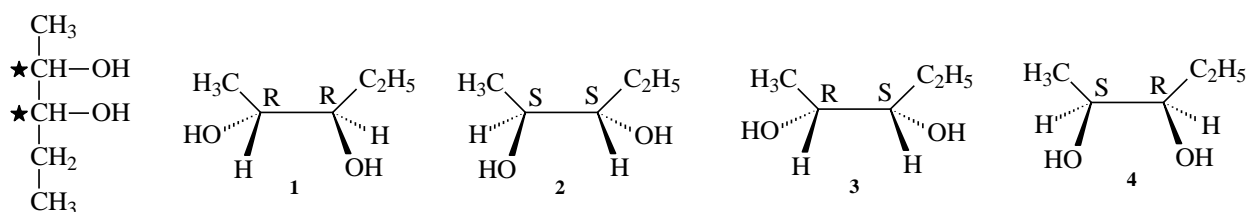


Ikkita xiral markazga ega bo'lgan molekullarning uch o'lchamli burchaksimon proyeksiyalar orqali tasvirlash qoidalari quyidagicha:

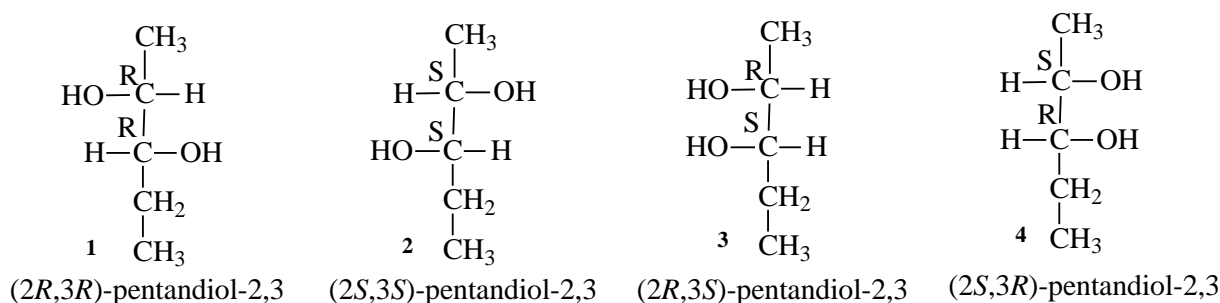
1) burchaksimon proyeksiya to'silgan konformatsiya tarzida tasvirlanadi, u orqali molekulaning simmetriya tekisligi mavjud yoki mavjud emasligini oson aniqlash mumkin;

2) asosiy uglerod zanjiri chizma tekisligida yotadi.

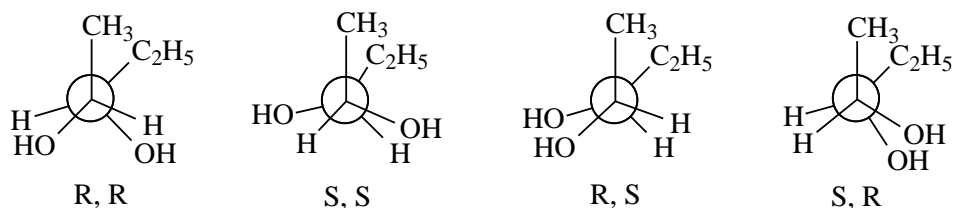
Masalan, pentandiol-2,3 ning burchaksimon proyeksiyalar orqali tasvirlangan stereoizomerlari quyidagilardan iborat bo'ladi:



Ikkita xiral markazli molekullarning Fisher proyeksiyon formulalarida har bir markazning bog' yo'nalishlari alohida qaraladi:

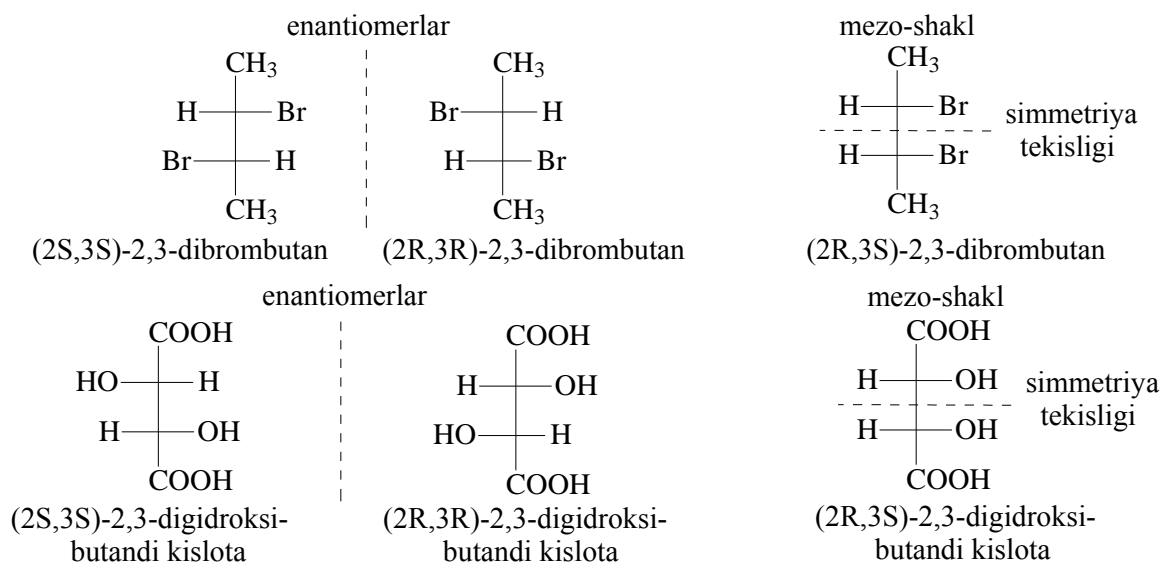


Ularga mos Nyumen proyeksiy formulalari quyidagicha ifodalanadi:



Fisher proyeksiy formulalaridagi bir xil yoki o'xshash guruhlar asosiy zanjirning har xil tomonida joylashgan stereoizomerlar (*R,R* va *S,S*) *treo*-enantiomerlar, shunday guruhlar asosiy zanjirning bir tomonida joylashganda esa (*R,S* va *S,R*) *eritro*-enantiomerlar deb ataladi. *Eritro*-enantiomerlar Nyumen proyeksiy formulalarida to'silgan konformatsiyaga ega bo'ladi.

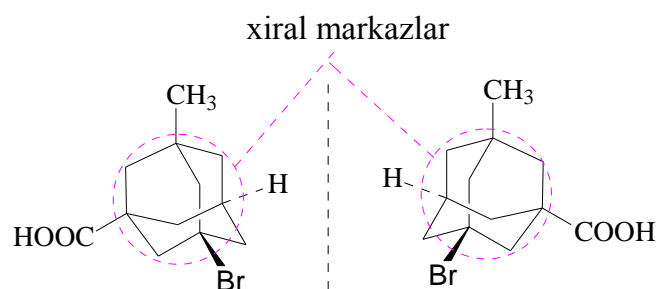
Molekulada 2ta asimmetrik C atomi bo'lib, ulardagi o'rinbosarlar bir xil bo'lsa, izomerlar soni 4ta emas, balki 3ta bo'ladi. Bunda izomerlardan biri simmetriya tekisligiga ega bo'lib ko'zgdagi aksi bilan ustma-ust tushadi. Bu izomer *mezo*-shakl deyiladi. Masalan, 2,3-dibrombutan, vino kislotasi (2,3-digidroksibutandi kislota)da shunday izomer mavjud:



7. Asimmetrik uglerodga ega bo'lmagan optik faol moddalar

Asimmetrik C atomining mavjudligi optik faollikning zaruriy yoki etarli sharti emas. Asimmetrik C atomiga ega bo'lmagan molekular ham optik faol bo'lishi, aksincha, 2 yoki undan ortiq asimmetrik C atomi tutgan molekular optik faol bo'lmasligi mumkin (masalan, yuqorida keltirilgan *mezo*-shakllar).

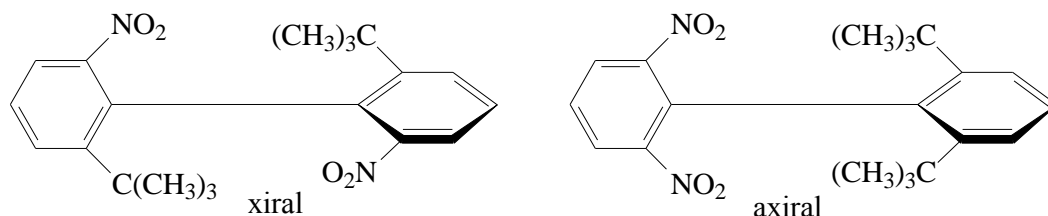
Uchlamchi C atomlarida turli o'rinbosarlari bo'lgan adamantanlar xiral va optik faol hisoblanadi. Ularda asimmetrik C atomi yo'q, lekin *xiral markaz* mavjud:



Optik faollik yuzaga kelishiga sabab bo'ladigan molekulaning har qanday tuzilish birligi *xiral markaz* bo'la oladi. Aylanishi chegaralangan molekullarda optik faollik yuzaga kelishi mumkin. Masalan, ikkala terminal C atomlari nosimmetrik almashgan allenlar xiral bo'ladi:



Orto-holatlarida nosimmetrik katta hajmli guruhlar tutgan bifenillar ham xiral bo'ladi. Ulardagi benzol halqalari fazoviy to'sqinlik sababli bir tekislikda yotmaydi:



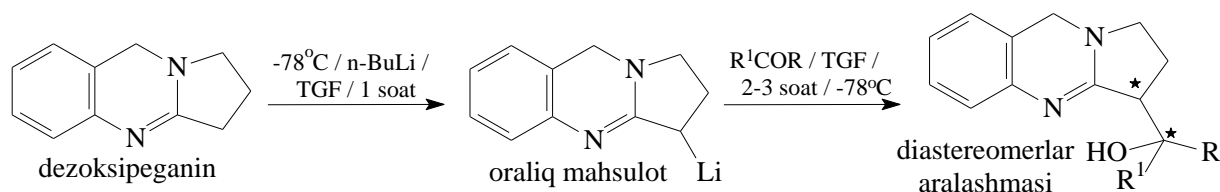
8. Ratsemlarni optik antipodlarga ajratish

Kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'ladigan ratsemlar aralashmasini toza holdagi enantiomerlarga ajratishning bir necha usullari mavjud.

1. *Kimyoviy usul.* Bu usulda ratsematga optik faol reagent ta'sirida yangi diastereoizomerlar jufti hosil qilinadi. Diastereomerlarning fizikaviy xossalari turlicha bo'lganligi sababli oson ajratiladi. So'ngra individual stereomerdan individual enantiomer ajratib olinadi.

2. *Biokimyoviy usul.* Bu usul fermentlar ishtirokida boradigan reaksiyalarning o'ta aniqlik bilan tanlab ta'sir etishiga asoslanadi.

3. Ratsematlarni optik faol harakatsiz fazali *xromatografik usullarda* ajratish. Masalan, 2,3-trimetilen-3,4-digidroksinazolinning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi natijasida olingan diastereomerlar aralashmasi YuSSX usulida xiral kolonkalarda ajratilgan.



4. Kristallarni *mexanik usulda* ajratish.

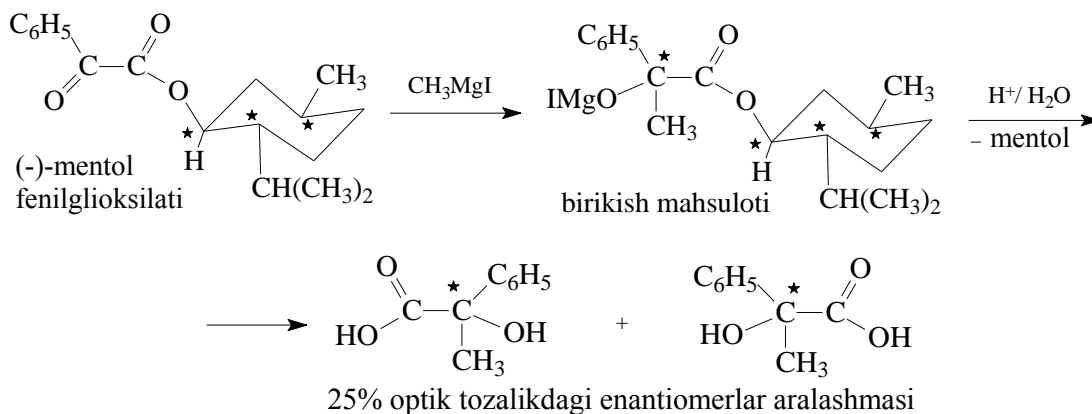
Inson va boshqa biologik mavjudotlar organizmida enantiomerlardan biri uchraydi xolos. Masalan, D-qator uglevodlar, oqsillar tarkibida L-qator aminokislotalar. Shuning uchun ham organizmdagi fermentlar stereospetsifik xususiyatga ega bo'lib, yagona izomerni "taniydi". Dori vositalari ishlab chiqarishda stereokiyoviy tozalikka alohida ahamiyat beriladi. Moddalarning hidi, ta'mi va farmakologik ta'siri ularning fazoviy tuzilishiga va hujayra fermentlari va retseptorlari bilan qanday ta'sirlashishiga bog'liq bo'ladi.

9. Asimmetrik sintez

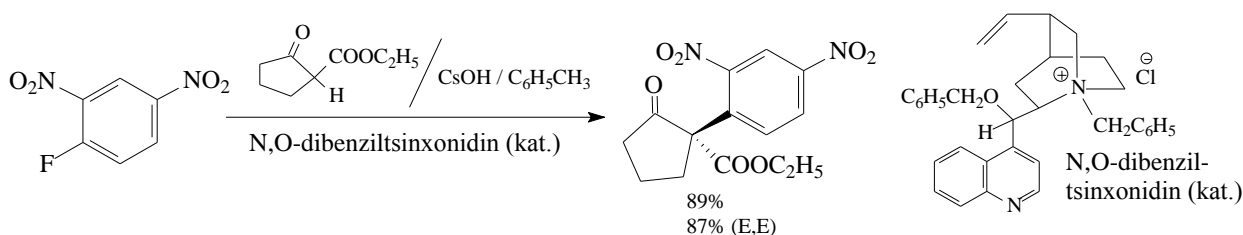
Tarkibidagi izomerlar miqdori bir xil bo'lgan ratsematlarni ajratish orqali optik faol birikma olishga muqobil ravishda, olinadigan izomerlar miqdori teng bo'lmagan - *asimmetrik sintezni* amalga oshirish mumkin. Asimmetrik sintezda asimmetrik atom paydo bo'lishi jarayonida proxiral molekulaga xiral reagent ta'sir qilinadi. Dastlabki substrat xiral molekula bo'lsa, qisman asimmetrik sintez, reagent xiral bo'lganda esa absolyut asimmetrik sintez amalga oshiriladi.

Tabiiy optik faol spirt – (-)-mentolning fenilgliksil kislota bilan hosil qilgan efiriga magniyorganik birikma birikishi va reaksiya mahsulotining gidrolizi

natijasida olingan α -oksikislotada enantiomerlar nisbati bir-biridan katta farq qiladi (62.5% : 37.5%):



2005 yili sintez qilingan N,O-dibenziltsinxonidin katalizatorini qo'llab aromatik qatordagi nukleofil almashinish reaksiyasi yordamida asimmetrik sintez amalga oshirilgan:



Optik tozalik (unum) – reaksiya mahsuloti solishtirma burish burchagining ($[\alpha]_{\text{kuzat}}$) optik toza modda solishtirma burish burchagi ($[\alpha]_{\text{toza modda}}$)ga nisbatan hissasi sifatida foizlarda aniqlanadigan kattalikdir:

$$\text{optik tozalik \%} = \frac{[\alpha]_{\text{kuzat}}}{[\alpha]_{\text{toza modda}}} \cdot 100\%$$

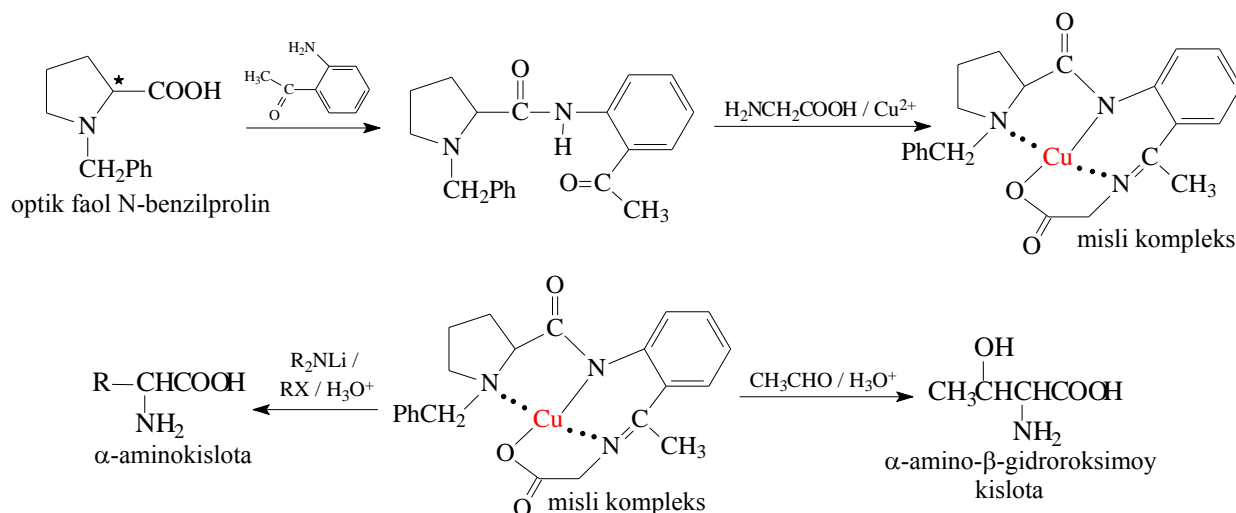
Ko'pincha solishtirma burish burchagining qiymati konsentratsiya bilan chiziqli bog'lanadi. Bu holda optik tozalik enantiomerlardan birining boshqasiga nisbatan qancha ortiqlicigi bilan aniqlanadi:

$$\text{optik tozalik \%} = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \cdot 100\% = \%R - \%S$$

Masalan, enantiomerlar 62.5 : 37.5 nisbatlarda olingan bo'lsa, optik tozalik $62.5 - 37.5 = 25\%$ bo'ladi. Optik tozalikni YaMR va boshqa usullarda ham aniqlanadi.

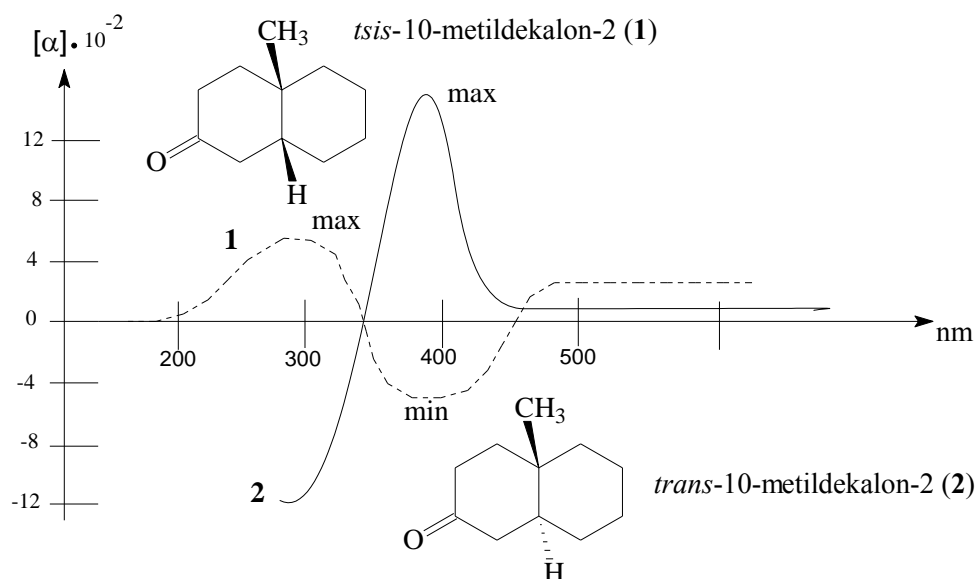
Aminokislotalarning asimmetrik sintezi. Optik faol α -aminokislotalarni misorganik komplekslar orqali sintez qilish samarali usullardan biridir (Belokon,

1982y). Dastlab optik faol N-benzilprolinning o-aminoatsetofenon bilan ta'siridan amid olinadi. Amidning mis(II) tuzlari ishtirokidagi glitsin bilan kondensatsiyasi faol metilen guruhga ega mis-organik kompleksga olib keladi. Metilen guruhi ishtirokidagi aldol kondensatsiyasidan α -amino- β -gidroksikislotalar, uni alkillash orqali esa yuqori optik tozalikdagi turli aminokislotalar sintez qilinadi:



10. Optik burilish dispersiyasi

Odatda optik burilish ma'lum to'lqin uzunligida (589nm) o'lchanadi. Bundan tashqari optik faollikni to'lqin uzunligi funksiyasi sifatida, ya'ni optik burilish dispersiyasini o'lchaydigan asboblarda ham mavjud. Optik burilish dispersiyasining egri chiziqlari molekula tuzilishidagi nozik o'zgarishlarni aniqlash imkonini beradi. Agar optik faol birikmaning asimmetrik C atomi yaqinida xromofor guruhlar bo'lsa, usulning sezgirliги yanada ortadi:



Masalan, *trans*-10-metildekalon-2 optik burilishini 589nm dan to'liq uzunligini kamaytirish orqali olinayotgan egri chiziq 390nm sohada maksimal nuqtadan o'tadi, ya'ni birikma *musbat Kotton effekti*ga ega bo'ladi. *Tsis*-10-metildekalon-2 optik burilishining egri chizig'i dastlab minimumdan, so'ngra maksimumdan o'tadi. Bu holat *manfiy Kotton effekti* deb ataladi.

Optik burilish dispersiyasi birikmadagi funktsional guruhlarni va molekula konfiguratsiyasini aniqlashda, nozik tuzilish xususiyatlarini o'rganishda muhim ahamiyatga ega.

2001y Nobel mukofoti sovrindorlarining izlanishlari katalizatorlar ishtirokidagi asimmetrik sintez rivojiga katta hissa bo'lib, fundamental tadqiqotlarni yangi dori vositalari, boshqa biologik faol birikmalar va materiallar sintezini sanoat miqyosida qo'llashga olib chiqdi.

Enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmasi hosil bo'lishi bilan boradigan sintez *simmetrik sintez* deyiladi. Asimmetrik sintezda esa enantiomerlardan biri ko'p miqdorda hosil qilinadi. Tirik organizmdagi hujayralar faqat enantiomerlardan birini ishlatadi. Xiral molekulaning 2ta enantiomeri hujayraga turli xil ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ham ulardan birini sintez qilish muhim ahamiyatga ega.



U. Noulz (1917-2012)

2001y Nobel mukofoti sovrindori U. Noulz (Knowles) asimmetrik gidrogenlash reaksiyalarida xiral katalizatorlarni Levodopi dori vositasi (aminokislota)ning sintezida qo'llagan. Uning stereoselektiv gidrogenlash usuli ko'pchilik terpenlar, vitaminlar, aminokislotalar, antibiotiklar, alkaloidlar, prostaglandinlar va boshqa biologik muhim birikmalarni sanoat miqyosida ishlab chiqarish imkoniyatini berdi. Masalan, levoflaksin antibiotigi sintezida (*R*)-1,2-propandiol ishlatildi. Ishning yangiligi dori vositalari, feromonlar, pestitsidlar, ozuqa qo'shimchalari, vitaminlar, xiral sintonlar ishlab chiqarishga katta imkoniyatlar ochib berdi. U yurak glikozidlari, xloramfenikol antibiotigi, kortizon steroidining to'liq sintezi sohalarida ishlagan, bezgakka qarshi vositalar, plastifikatorlar, repellentlar, DDT olish bilan ham shug'ullangan.



R. Noyori (1938y.t.)

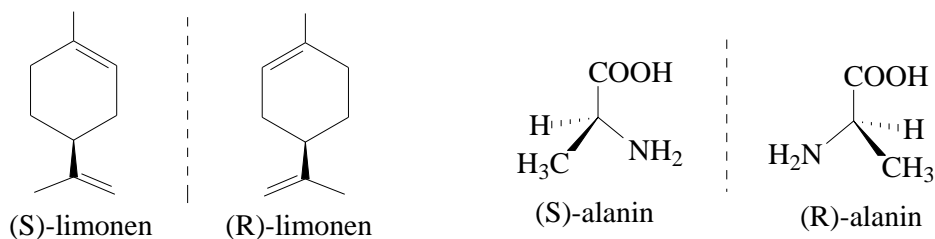
2001y Nobel mukofoti sovrindori R. Noyori gidrogenlash reaksiyalarida asimmetrik metallorganik xiral katalizatorlarni kashf qilgan. Stirolning etildiazoatsetat bilan Cu asosidagi xiral katalizator ishtirokidagi reaksiyasidan stereosektiv tsiklopropan hosilasini olgan. Prostaglandinlar sintezi, Ru kationi asosida Binap katalizatori sintez qilib uni shamollashga qarshi vosita – Naproksenning sanoatdagi sintezida qo'llagan. Binapning Ru dikarboksilatlar bilan kompleksi turli qo'sh bog'larni qaytarish imkonini berdi. Izomerlanish, birikish reaksiyalari, olefinlarni oksidlash, atsetilenlarning polimerlanishi, Si organik birikmalar va DNK oligomeri sintezi sohalarida izlanishlar olib borgan.



B. Sharpless (1941y.t.)

2001y Nobel mukofoti sovrindori B. Sharpless oksidlanish reaksiyalarida xiral katalizatorlarni qo'llagan. Xiral bo'lmagan molekulani yagona enantiomerga aylantirish uchun xiral oksidlash katalizatori kerak. Osmiyning asimmetrik tuzilishdagi tabiiy birikma - xinin bilan kompleksini qo'llab to'yinmagan uglevodorodlardan xiral glikolning enantiomerini sintez qilgan. Sharpless ishlanmalari asosida ko'p miqdorda xiral allil spirtlari – glitsidol va metilglitsidol sintezi amalga oshirilgan. Ular β -blokatorlar (kardiologiya) sintezida ishlatiladi.

Ko'pchilik dorivor moddalar xiral molekullarga ega bo'ladi. Ayrim hollarda xiral molekulaning enantiomerlaridan biri zararli bo'lishi ham mumkin. Masalan, xomilador ayollarda qo'llanilgan Talidomid preparati enantiomerlaridan biri ko'ngil aynishini kamaytirsam, boshqasi homilaga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Limonenning ham 2ta enantiomeri bo'lib, ulardan biri limon, ikkinchisi apelsin hidiga ega:

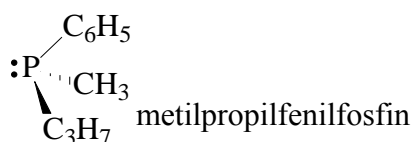


Yuqori tozalikdagi moddalar ko'p miqdorlarda sintez qilinadigan sanoatda katalizatorlarning ahamiyati juda katta. Xiral katalizda oraliq metallarni ishlatilganda ular xiral bo'lmagan molekullarga xirallikni uzatishi mumkinligi aniqlangan (Noulz). Katalizatorning 1ta molekulasini kerakli enantiomerning millionlab molekulari sintezida ishtirok etadi. *Noulz gipotezasi*: asimmetrik gidrogenlashda Ru kompleksidagi trifenilfosfinni xiral fosfinga almashtirilsa xiral katalizator hosil bo'ladi.

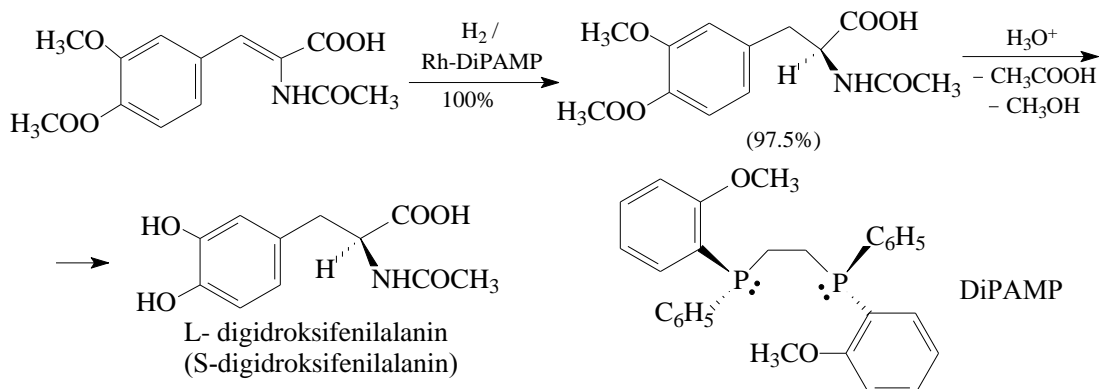
Xiral fosfinlar sintezini Xorner va Mislou amalga oshirdilar:

$[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$
trifenilfosfin
rodiy xloridi

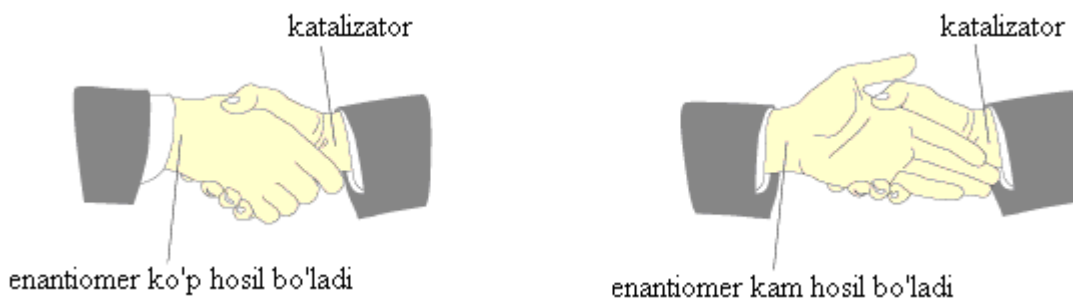
$(C_6H_5)_3P:$
trifenilfosfin



Noulz shunday katalizator (DiPAMP - difosfin ligandi (DiPAMP)ni L-digidroksifenilalanin (Parkinson kasalligini davolashda ishlatiladi) sintezida qo'lladi:



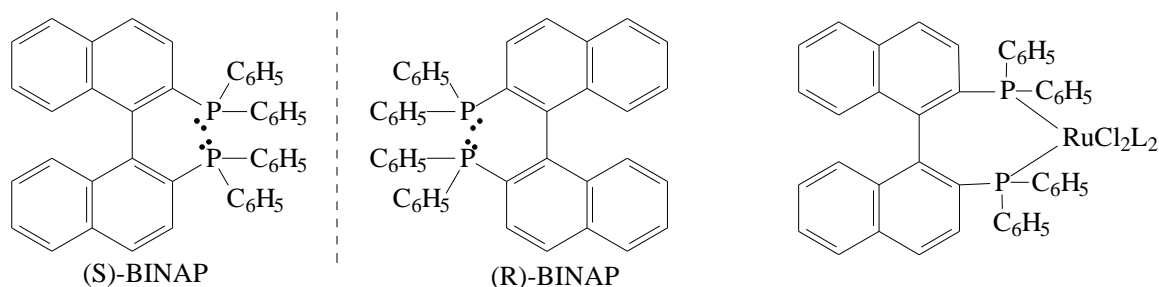
Bu ligandning Rh bilan kompleksi 97.5% L-digidroksifenilalanin saqlagan enantiomerlarni sintez qilish imkonini berdi. Ushbu reaksiyalarning mexanizmini Xalpern o'rgangan. Xiral difosfinga bog'langan Rh bir vaqtning o'zida H_2 va reagent bilan bog'lanadi. Hosil bo'lgan kompleks reaksiyaga kirishadi va H_2 reagent bilan qo'sh bog' hosil qiladi. Hidrogenlashning muhim bosqichi yangi xiral kompleksning hosil bo'lishidir, undan xiral mahsulot olinadi. Shunday qilib, xiral bo'lmagan reagentdan xiral katalizator qo'llab xiral mahsulot olinadi. Asimmetrik sintezdagi gidrogenlash bosqichlarida H_2 reagentlarga 2 xil tezlikda birikadi va miqdorlari har xil bo'lgan enantiomerlar hosil bo'ladi. Ulardagi oraliq komplekslarning energiyalari bir-biridan farq qiladi. Past energiyali kompleks ishtirokidagi gidrogenlash tez sodir bo'ladi va enantiomerlardan biri ko'proq hosil bo'ladi:



Qo'l bilan salomlashishda 2ta o'ng qo'ning ishtiroki o'ng va chap qo'llar ishtirokiga nisbatan qulay va mos bo'ladi. Katalitik asimmetrik gidrogenlashni

takomillashtirish, ya'ni enantiomerlardan birining miqdorini ko'paytirish uchun, oraliq komplekslarning energiyalari orasidagi farqni kattalashtirish zarur. Bu iqtisodiy tejamkor va ekologik toza, chiqindilari kam usul bo'ladi va u sanoatda katta ahamiyatga ega. Shunday usul Noyori tomonidan ishlab chiqildi.

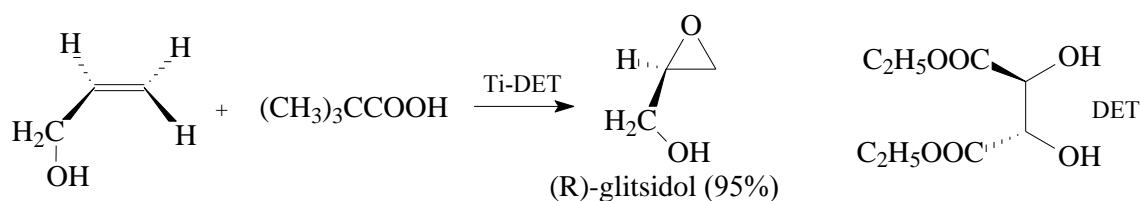
Noyori gidrogenlash katalizatori. Noyori difosfin ligandi BINAP ning 2ta enantiomerini sintez qildi:



Bu enantiomerlarning Rh bilan komplekslari ayrim aminokislotalarda enantiomerlardan birini 100% unumda sintez qilish imkonini berdi. Masalan, BINAP xiral mentol sanoatida ishlatiladi.

Rodiy Rh(I)ni boshqa oraliq metalga almashtirildi - Ru(II)-BINAP kompleksi turli funktsional guruhlariga ega molekullarni gidrogenlashda ishlatildi. Masalan, undan (*R*)-1,2-propandiol olishda foydalanilgan. Bu ikki atomli spirt esa *levofloksazin* (levofloxacin) antibiotigining sintezida qo'llanilgan.

Sharplessning xiral katalitik oksidlashi. Gidrogenlashdan farqli o'laroq oksidlanishda funktsional guruhlar soni ortadi. Bu esa yangi kompleks molekullar hosil qilishga imkoniyatlar yaratadi. Sharpless xiral usulda allil guruhli spirtlarni oksidlab epoksidlar oldi. U reaksiyada titan va xiral ligand katalizatorini ishlatib, enantiomerlardan birini yuqori unumda olgan. Masalan, (*R*)-glitsidol epoksidi sintezi quyidagicha boradi:

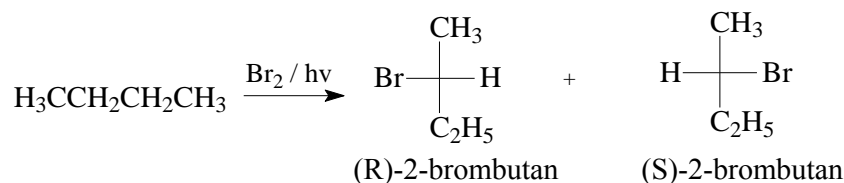


Glitsidol farmatsevtika sanoatida yurak vositalari bo'lgan β -blokatorlar olishda oraliq mahsulot hisoblanadi.

11. Dinamik stereokimyo

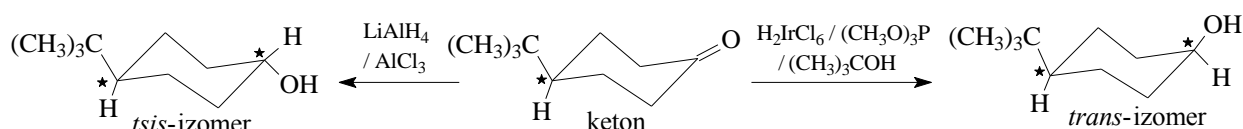
Organik birikmalarda optik faollikning paydo bo'lishi yoki o'zgarishini kimyoviy reaksiya jarayonida o'rganish – dinamik stereokimyoning tadqiqot sohasidir.

n-Butanni yorug'lik nuri ta'sirida bromlashda (*R*)- va (*S*)-brombutan ratsematlarning ekvimolyar aralashmasi hosil bo'ladi. Reaksiyada oraliq birikma sifatida hosil bo'ladigan ikkilamchi-butyl radikali tekis tuzilishga ega bo'lib, tekislikning har ikki tomonidan bir xil ehtimollik bilan hujumga uchraydi:



Ikkita bir xil atomlarining (butandagi ikkilamchi ugleroddagi H atomlari) bittasini boshqa guruhga almashtirish natijasida xiral markazga o'tadigan C atomi *proxiral* deyiladi. Shunday atomga ega molekular proxiral molekular deb ataladi. Almashinish sodir bo'ladigan C atomi esa *enantiotop* deyiladi.

Tabiati turlicha bo'lgan qaytaruvchilarni qo'llash orqali 4-uchl.butilsiklogeksanonni qaytarishda tegishli *tsis*- va *trans*-tsiklogeksil spirtlarini toza holda alohida sintez qilish mumkin:



Sinton (*synthon*) – molekularning haqiqiy yoki ideallashtirilgan tuzilish birligi bo'lib, ma'lum usullar yordamida kimyoviy sintezga kiritiladi. Bu tushuncha E.J. Kori tomonidan taklif etilgan (1967y). Sinton ma'lum reagent sifatida mavjud emas, u rasmiy zarracha (ion, radikal yoki karben)dir. Har bir sintonga bir yoki bir necha reagent mos kelishi, va aksincha, bitta reagent bir necha sintonlarning sintetik ekvivalenti bo'lishi mumkin. Sinton yondashuvi organik sintezni rejalashtirishda ishlatiladi. Masalan, retrosintez tahlilida tajribani amalga oshirishdan oldin sintezi maqsad qilingan molekula (Target Molecule) fikran sintonlarga bo'linadi va bu sintonlarga mos haqiqiy reagentlar tanlab olinadi. Odatda sintonlar C atomlari soniga qarab klassifikatsiya qilinadi. Masalan, C₁-sintonlar: $^{\ominus}\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{MgBr}$; $^{\ominus}\text{COOH} \leftrightarrow \text{CN}^-$; C₂-sintonlar: $\text{CH}_3\text{C}^{(+)}=\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCl}$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; $\text{HC}\equiv\text{C}^{(-)}$, $^{\ominus}\text{C}\equiv\text{C}^{(-)} \leftrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$.



Savol va topshiriqlar:

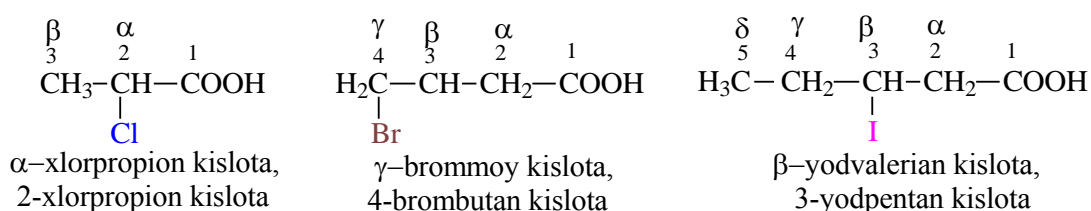
1. Katalitik asimmetrik sintez nima?
2. Xiral katalizator molekulasi qanday ishlaydi?
3. Xirallikning amaliy ahamiyati qanday?
4. Quyida berilgan birimalardagi xiral, axiral va proxiral markazlarni aniqlang. Xiral birikmalar uchun enantiomerlarning fazoviy formulalarini keltiring. Proxiral birikmalardagi enantiotop guruhlarni ko'rsating:
a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ b) CH_3CHBrF d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ e) $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_3$ f) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$.
5. Quyidagi birimalarning fazoviy tuzilish formulalarini yozing:
a) (*R*)-2-xlorbutan b) (*S*)-3-geksanol d) (*S*)-1,2-dibrompropan e) (*R*)-2,3-dimetilpentan
f) (*S*)-2-brom-2-xlorbutan. Shu birikmalar misoli *R,S*-va *D,L*-nomenklaturalar imkoniyatini solishtiring.

4-QISM

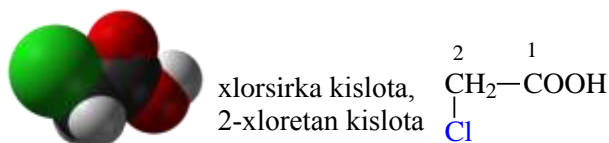
19 Bob. GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

1. Galoid kislotalar

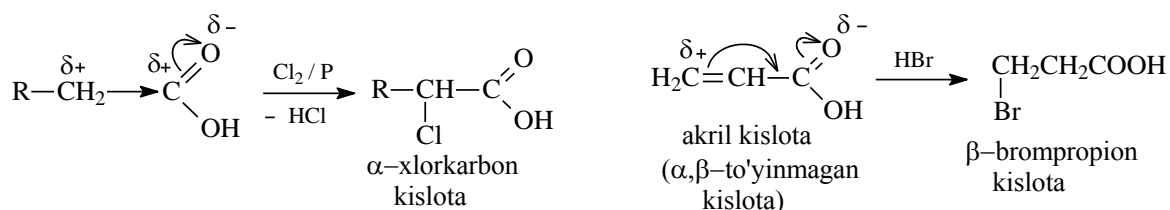
Karbon kislotalar tarkibidagi uglevodorod radikalining bir yoki bir necha vodorod atomlari galogen atomlariga almashgan hosilalari *galoidkarbon kislotalar* deyiladi. Galogenkislotalarni nomlashda ratsional va ilmiy nomenklaturalar qo'llaniladi. Masalan:



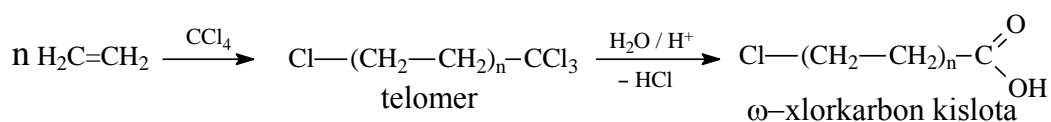
Galogenalmashgan kislotalar odatda qattiq kristall moddalar bo'lib, suv va organik erituvchilarda eriydi. Ularning vakili *monoxlorsirka kislotasi* (ClCH_2COOH) uchun qayn. T. 189°C , suyuq.T. 63°C :



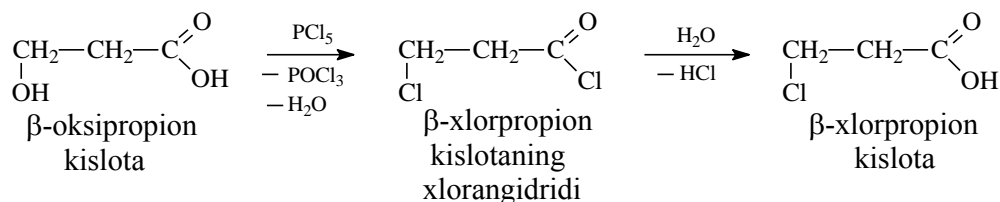
Karboksil guruhning $-I$ ta'sirida α -holatdagi metilen guruhi vodorod atomlarining faollashganligi sababli karbon kislotalarni to'g'ridan to'g'ri galogenlash orqali α -galogenalmashgan karbon kislotalar olish mumkin. β -Galogenkarbon kislotalarni olishda esa α, β -to'yinmagan kislotalar ishlatiladi. Ularga vodorodgalogenidlar birikishi $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ guruhning $-M$ ta'sirida Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



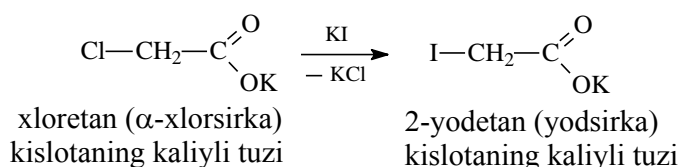
Galogen atomi uglerod zanjirining oxirida bo'lgan ω -galogenkarbon kislotalar etilen va tetraxlormetanlarning *telomerlanish* reaksiyalari mahsulotlarining gidrolizi natijasida hosil bo'ladi:



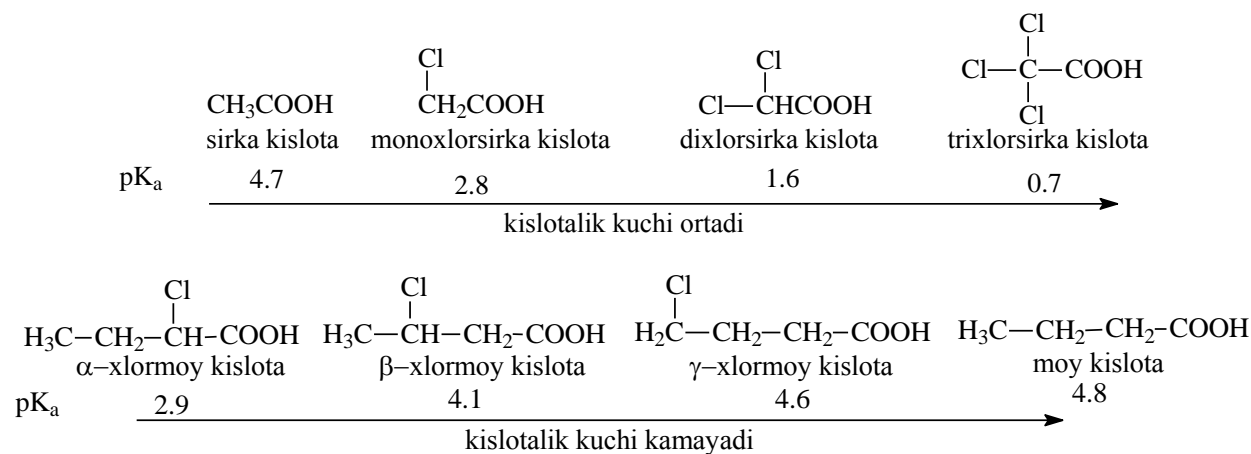
Galogenalmashgan kislotalarni oksikislotalardan ham olish mumkin:



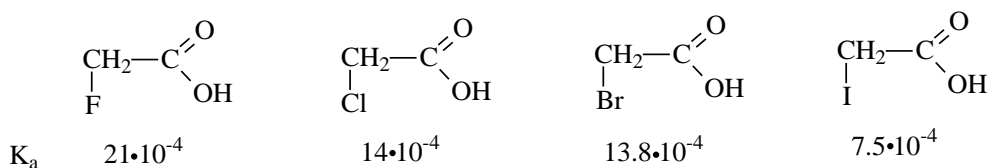
Galogenkislotalardagi galogen atomlarini bir-biriga almashtirish imkoniyatlari ham mavjud. Masalan:



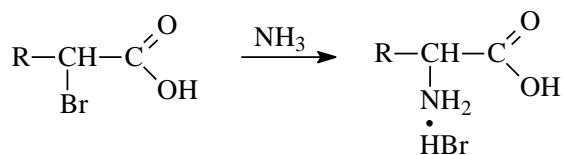
Galogen atom(lar)ining -I ta'sirida galogenarbon kislotalarda kislotalik xossa ortadi, uning -C(O)OH guruhga ta'siri masofa uzoqlashgan sari kamayadi:



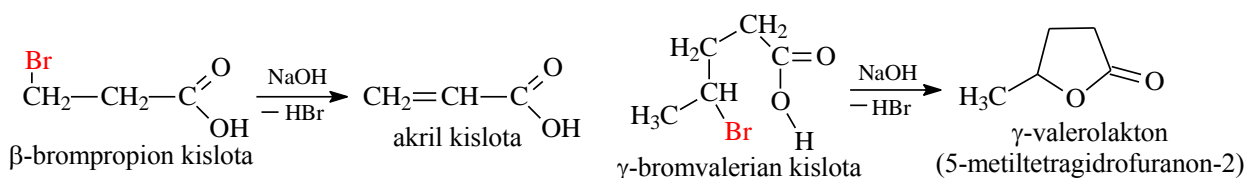
Ftorli kislotalardan yodli kislotalarga o'tilganda kisloata kuchi kamayadi. Chunki bunda -C(O)OH guruh dissotsilanishiga ta'sir qiladigan galogen atomining -I ta'siri kamayadi:



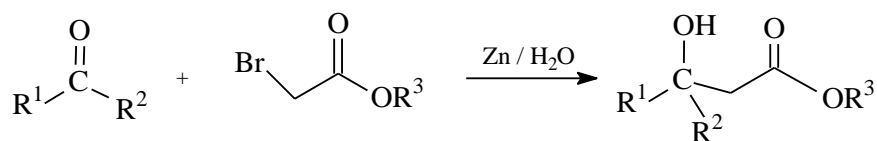
Kislota tarkibidagi α -galogen atomlari faol bo'lib, nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, β - va undan keyingi o'rinlardagi galogen atomlarining bunday reaksiyalarga kirishishi qiyin kechadi.



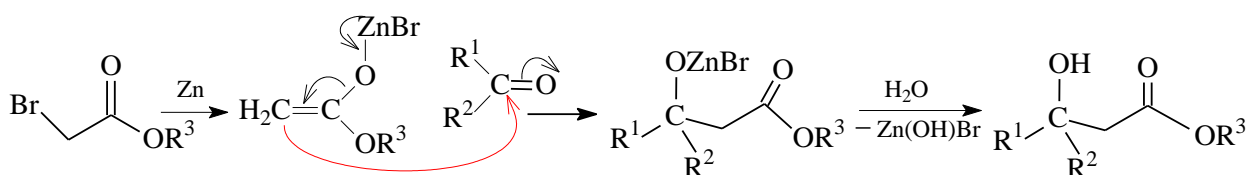
β -Galogen kislotalarga ishqor qo'shib qizdirilganda α,β -to'yinmagan kislotalar, γ -galogen kislotalardan esa laktonlar hosil bo'ladi:



α -Galogenkarbon kislota efirlari bilan aldegid va ketonlarning kondensatsiyasi (Reformatskiy reaksiyasi) aproton erituvchida Zn kukuni ta'sirida borib, β -gidroksikarbon kislota efirlarini hosil qiladi.

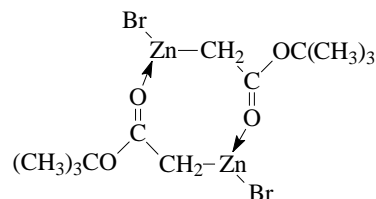


Reaksiya ruxorganik birikmaning karbonil birikmaga nukleofil birikishi bilan boradi:



Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida ruxli enolyat ("Reformatskiy enolyati") yoki ruxorganik birikma $\text{BrZnCH}_2\text{COOR}^3$ hosil bo'ladi.

Bromsirka kislotasining uchl.butilefiri va Zn dan tayyorlangan qattiq intermediatning rentgen tuzilish tahlili uning dimer tuzilishda bo'lishini ko'rsatgan:



α -Galogenitrillar, α -galogen-N,N-dialmashgan amidlar va α -galogenkarbon kislotalarning ruxli tuzlari ham Reformatskiy reaksiyasida qatnashadi. Rux o'rnida

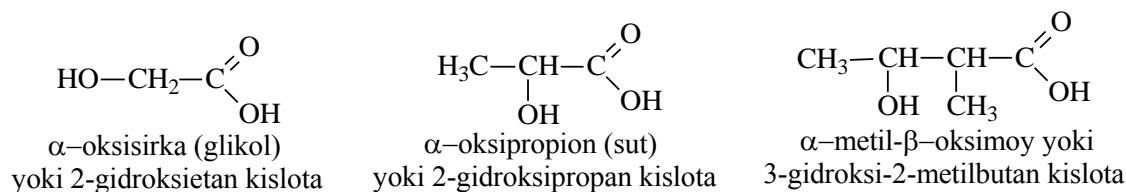
Sn, In, Zn-Cu ishlatilgan. Karbonil birikma sifatida alifatik, aromatik yoki geterotsiklik aldegid va ketonlar ishtirok etishi mumkin. Ultratovush ta'sirida reaksiya tezligi va unumining ortishi aniqlangan.

Aromatik aldegidlar qatnashgan reaksiyalarda ko'pincha β -gidroksikarbon kislota efirlaridan suv ajraladi va to'yinmagan kislota efirlari hosil bo'ladi. α -Galogenkarbon kislota efirlaridan Grinyar reaktivlarini olib bo'lmasligi sababli ham Reformatskiy reaksiyasi katta ahamiyatga ega.

Triftorsirka kislota CF_3COOH , kuchli titratuvchi hidli, rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, terini kuydiradi, suyuq.T. -15.4°C , qayn.T. 72.4°C , zichligi 1.489g/ml (20°C). Suv va organik erituvchilar bilan aralashadi. Suv, efir va atseton bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Kuchli kislota (dissotsiatsiya konstantasi K_a 0.588) bo'lib, u karbon kislotalar, HCl , HNO_3 kislotalarini tuzlaridan siqib chiqaradi, metallar va rezinani emiradi, ftoroplastlar va quruq shishaga nisbatan inert. Uning angidridi $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ atsetilsellyuloza ishlab chiqarishda ishlatiladi. Triftorsirka kislota organik sintezda erituvchi sifatida, oson ajraladigan himoya guruhi CF_3CO kiritishda (uglevodlarning kimyoviy o'zgarishlari, peptidlar gidrolizida) qo'llaniladi. Triftorsirka kislota H_2O_2 bilan aralashtirish orqali triftorperoksosirka kislota CF_3COOOH olinadi, u samarali oksidlovchidir. Triftorsirka kislota suvsiz HFda sirka angidridini elektrokimyoviy ftorlash orqali olinadi.

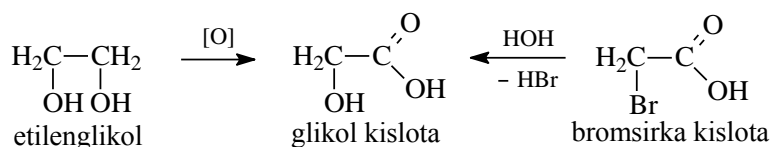
2. Oksikislotalar

Tarkibida karboksil guruhi bilan birga gidroksil guruhi tutgan birikmalar *oksikislotalar* (yoki *gidroksikislotalar*) deyiladi. Masalan:

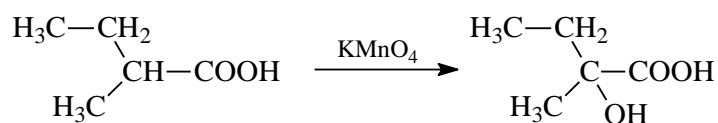


Oksikislotalar suvda eruvchan kristall moddalardir. Ularning suyuq.T. va dissotsiatsiyalanish darajalari tegishli to'yingan kislotalarnikidan ancha katta. Ularni olishning bir necha usullari mavjud.

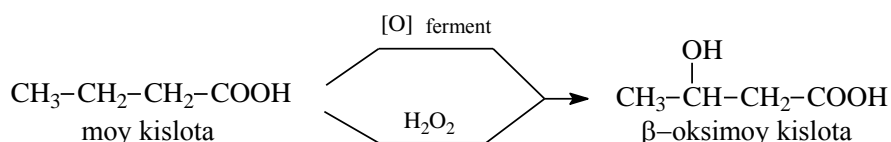
1. Glikollarni oksidlab yoki α -galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilish orqali oksikislotalar olish mumkin. Masalan:



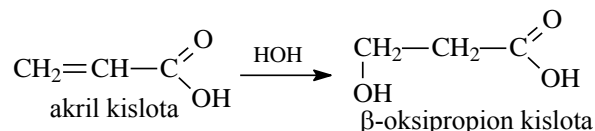
2. Karboksil guruhga nisbatan α -holatda uchlamchi uglerod bo'lgan kislotalarni, masalan, α -metilmoy kislotasini KMnO_4 ta'sirida oksidlash natijasida oksikislota hosil bo'ladi.



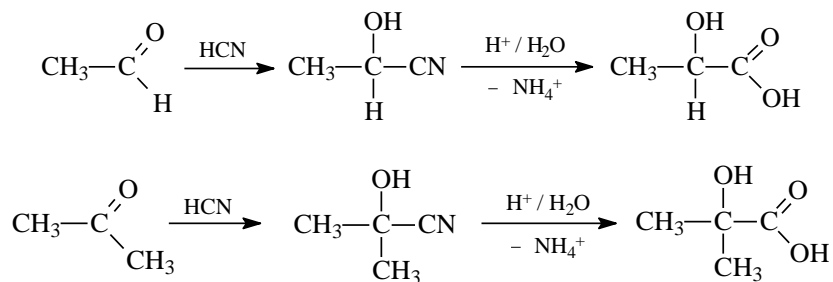
3. To'yingan kislotalarni fermentativ yoki H_2O_2 ta'sirida oksidlash β -oksikislotalar olish imkonini beradi:



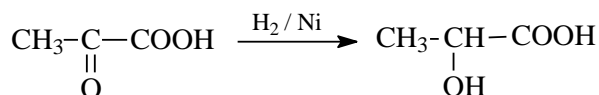
4. To'yinmagan kislotalarni gidratlash usuli ham mavjud. Karboksil guruhning $-M$ ta'siri natijasida suv birikishi Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



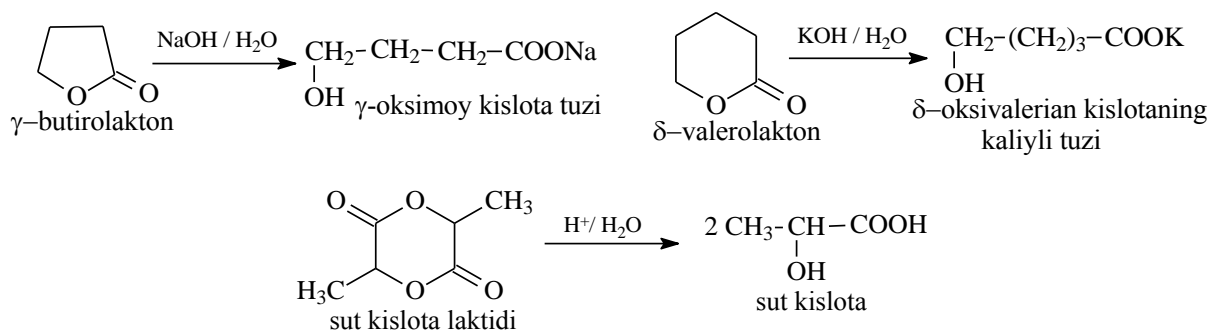
5. Karbonil guruhi katta o'lchamli radikallar yoki boshqa guruhlar ta'sirida fazoviy to'silmagan aldegid va ketonlarga HCN birikishidan tsiangidrinlar, ularning gidrolizidan esa oksikislotalar hosil bo'ladi.



6. Oksokislotalarni qaytarish bilan ham oksikislotalar hosil qilinadi.

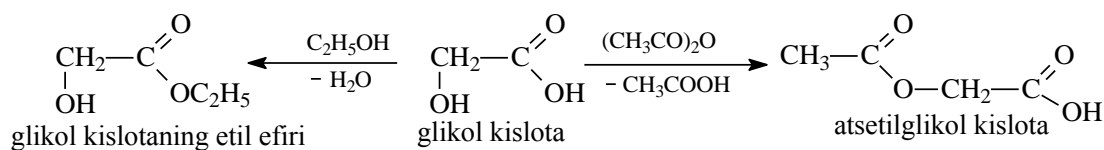


7. Lakton va laktidlarning gidrolizi oksikislotalarga olib keladi. Masalan:

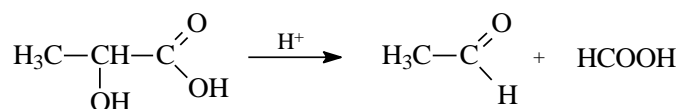


Sodda tuzilishdagi bir asosli oksikislotalar quyuq, qayn.T. yuqori suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ikki asosli oksikislotalar suvda yaxshi eriydi, mevalar ta'miga ega kristall moddalardir. Ular qutbsiz organik erituvchilarda (efir, benzol) yomon eriydi.

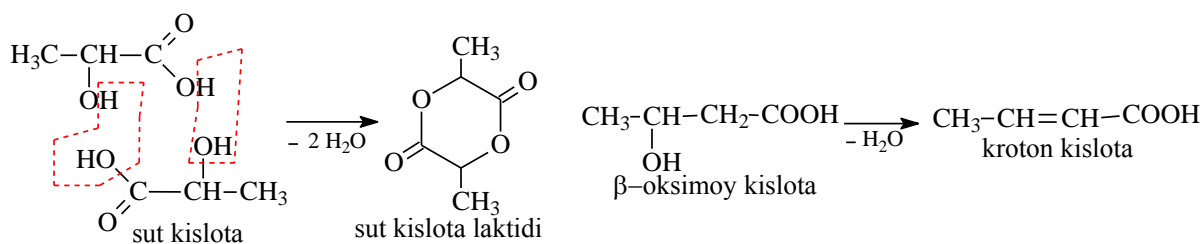
Oksikislotalar tarkibidagi funktsional guruhlarga ko'ra ham spirt, ham kislotalar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Masalan, glikol kislota etanol bilan kislota kabi, sirka angidridi bilan esa spirt kabi murakkab efirlar hosil qiladi:



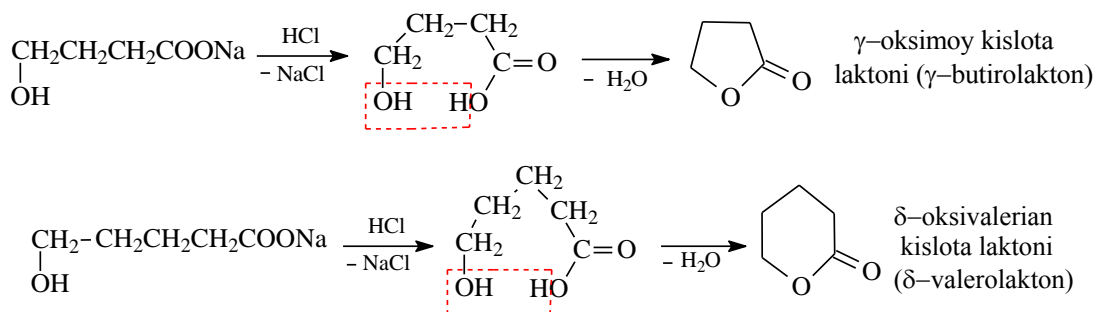
Suyultirilgan H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganda α -oksikislotalar, masalan, sut kislotasi sirka aldegid va chumoli kislotalargacha parchalanadi.



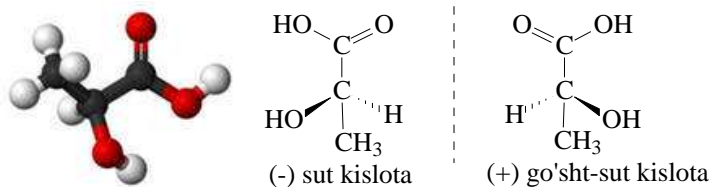
Oksikislotalar qizdirilganda osonlik bilan suv ajratadi, bunda OH guruhning joylashgan o'rniga bog'liq holda har xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, α -oksikislotalardan halqali murakkab efirlar – *laktidlar*, β -oksikislotalardan esa to'yinmagan kislotalar olinadi:



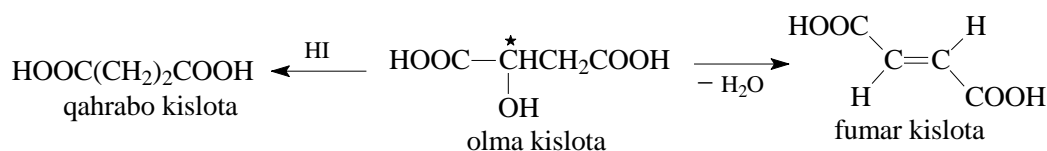
γ - va δ -Oksikislotalar beqaror, ular asosan tuzlar holida ma'lum. Bunday tuzlarga kuchli kislotalar ta'sirida oksikislotalar, ularning ichkimolekulyar eterifikatsiyasidan esa *laktonlar* hosil bo'ladi (Zaytsev):



Sut va *go'sht-sut* kislotalari o'zaro optik izomerlar bo'lib, qutblangan nur tekisligini mos ravishda chap va o'ng tomonga bir xil burchak ostida buradi. Ularning boshqa fizikaviy va kimyoviy xossalari esa bir-biridan farq qilmaydi:

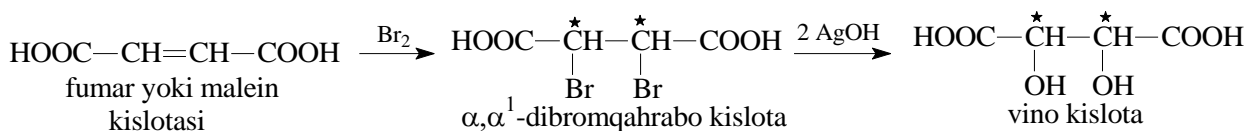


Olma (α -oksiqahrabo) kislotalari pishib etilmagan olmada, meva sharbatlarida ko'p miqdorda uchraydi. Uning qaytarilishidan qahrabo kislota, degidratlanishidan esa fumar kislota hosil bo'ladi:



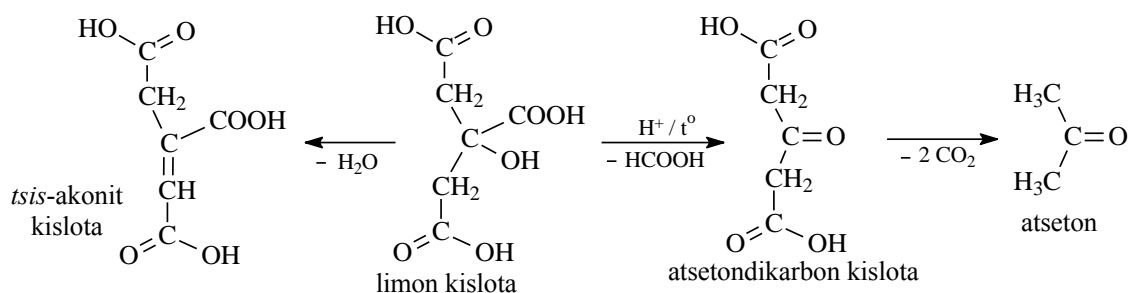
Sintetik usulda olingan olma kislotalari ratsemati suyuq.T. 130°C, alohida ajratilgan optik faol olma kislotalari uchun suyuq.T. 100°C.

Vino (α, α' -dioksiqahrabo) kislotalarida 2ta asimmetrik markaz mavjud bo'lib, uning stereoizomerlaridan biri uzum kislotalaridir:



Limon kislota ko'pgina o'simliklarda uchraydi, limon sharbatlarida uning miqdori 7%ga etadi. Ohista qizdirilganda degidratlanishidan *tsis*-akonit kislotalari hosil qiladi. Kislotali muhitda qizdirilganda esa undan chumoli kislota ajralib,

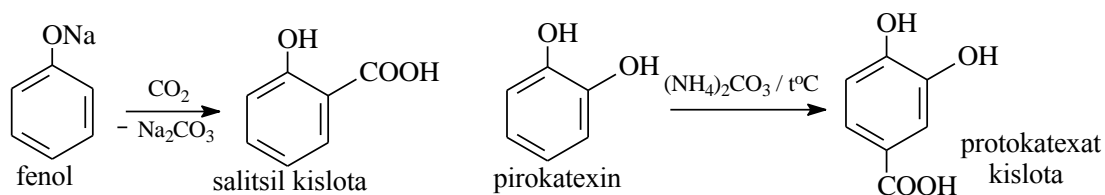
atsetondikarbon kislota olinadi, uning dekarboksillanishidan esa atseton hosil bo'ladi:



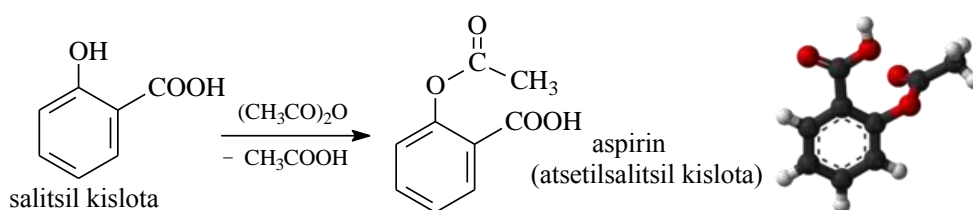
3. Fenolkarbon kislotalar

Fenolkarbon kislotalar tabiatda keng tarqalgan. Ular oshlovchi moddalar, lignin, ba'zi glikozidlar va boshqa tabiiy birikmalarning asosini tashkil etadi.

Fenol tuzlarini yuqori bosim ostida CO_2 bilan qizdirilganda fenolkarbon kislotalar hosil bo'ladi (Kolbe sintezi). Polifenollar bunday reaksiyalarga oson kirishadi:



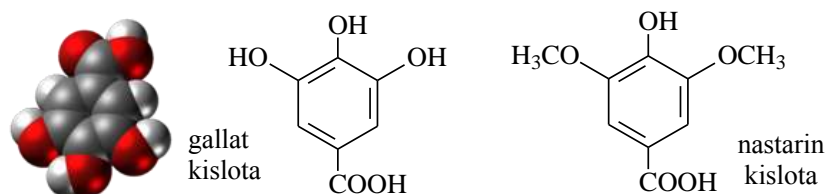
Salitsil kislota kristall modda, suyuq.T. 157°C . U metilsalitsilat holida ko'plab efir moylari tarkibida (o'simliklarda bu efir glikozid - uglevodlar bilan bog'langan holida ham) uchraydi. Salitsil kislota va uning ko'plab hosilalari kuchsiz antiseptik ta'sirga ega. Kislota -OH guruhini atsetillash orqali tibbiyotda issiq tushiruvchi vosita - *aspirin* (atsetilsalitsil kislota) olinadi. Shuningdek, uning asosida qonni suyultiruvchi vositalar ham tayyorlangan:



p-Oksibenzoy kislota efirlari yaxshi konservant bo'lib, stafilokokka qarshi ta'siri jihatidan fenolga nisbatan 100 marta kuchli. Shu bilan birga u issiqqonlilar uchun sezilarli darajada kam zaharlidir.

Protokatexat kislota oshlovchi moddalarni ishqor bilan suyuqlantirilganda hosil bo'ladi. Uning gidrati 199°Cda suyuqlanadigan kristalldir.

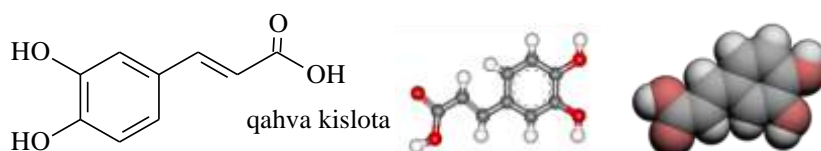
4-Pirogallolkarbon yoki *gallat kislota* (gidrati uchun suyuq.T. 222°C) choy, taninlar tarkibida, dub po'stlog'ida bo'ladi. Pirogallol kabi kuchli qaytaruvchi bo'lgan gallat kislotasi havo kislorodini yutib qora-qo'ng'ir tusga kiradi. Uning dimetilefiri bo'lgan *nastarin (siren) kislotasi* ham o'simlik dunyosida keng tarqalgan:



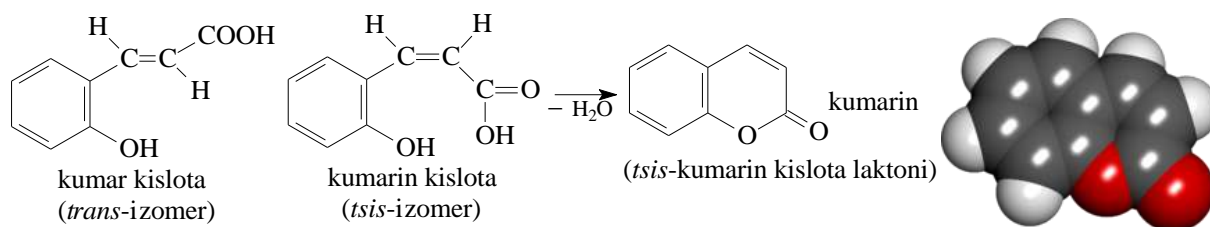
Gallat (галловая, 3,4,5-trigidroksibenzoy) kislota va uning hosilalari oziq-ovqat mahsulotlarining (yog'lar, yuqori sifatli sovunlar, sut mahsulotlari) konservantlari sifatida keng ishlatiladi. Gallat kislota farmatsevtika sanoatida fenol miqdorini aniqlovchi standart sifatida qo'llaniladi. UB-spektri: 220, 271nm (etanol); IQ-spektrining asosiy yutilish sohalari: ν : 3491, 3377, 1703, 1617, 1539, 1453, 1254 cm^{-1} (KBr); ^1H YaMR (atseton-d6): δ : 7.15 (2H, s, H-3 va H-7); Mass-spektridagi asosiy fragment (ESI-MS [M-H]⁻ m/z): 169.0137

Tabiiy to'yinmagan fenolkarbon (oksipo'stloq, oksidolchin) kislotalarga qahva, kumar, kumarin kislotalarini misol qilib keltirish mumkin.

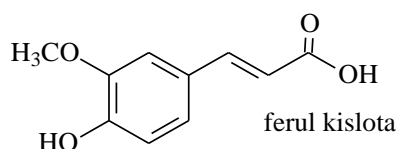
Qahva (saffeic, (E)-3-(3,4-digidroksifenilpropen-2) kislotasi sariq rangli qattiq modda. U barcha o'simliklar tarkibida uchraydi, ligninlar biosintezida kalit oraliq modda hisoblanadi:



Qahva kislotasi immunomodulyator va shamollashga qarshi ta'sirga ega. U oksidlanishga qarshi boshqa birikmalardan farqli o'laroq, *aflotoksinlar* (aflatoxin) ishlab chiqarilishini 95%ga kamaytiradi. Bu xossa tabiiy fungitsidlar ishlab chiqarishga keng yo'l ochadi:



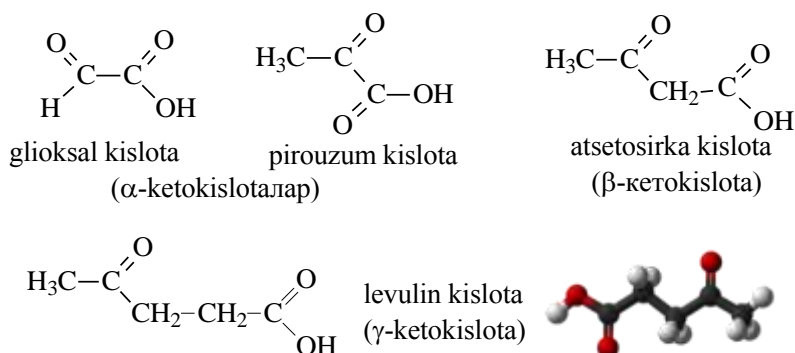
Ferul kislota (ferulic acid, (E)-3-(4-gidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en kislota) *trans*-konfiguratsiyaga ega:



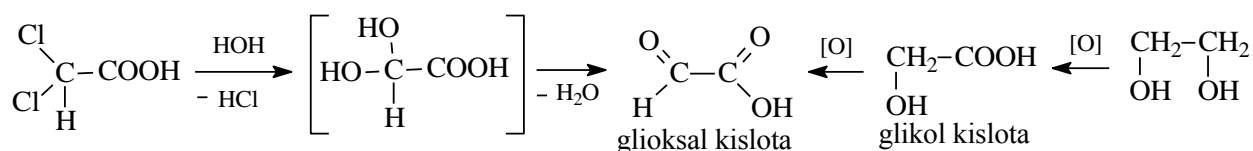
Lignin komponenti sifatida ferul kislota sanoatda boshqa aromatik birikmalar prekursoridir (precursor). Uning UB-spektrida λ_{\max} 321nm, 278nm sohalarda yutilish chiziqlari mavjud.

4. Aldegid- va ketokislotalar

Bu birikmalar tarkibida $-C(O)OH$ guruh bilan birga aldegid yoki keton guruhlar ham mavjud bo'ladi. Masalan:

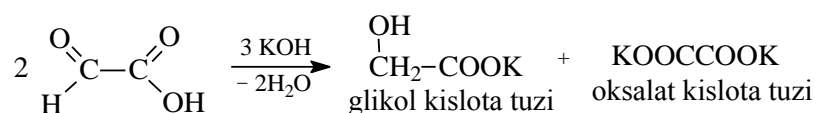


Glioksal kislota etilmagan mevalarda bo'lib, ularning pishib etilishi jarayonida yo'qoladi. Uni dioxirsirka kislota gidrolizi natijasida va etilenglikolni oksidlash orqali olish mumkin:

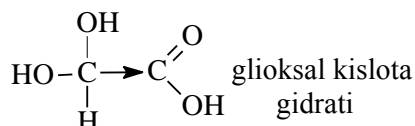


Malein kislota ozonolizidan ham glioksal kislota olinadi.

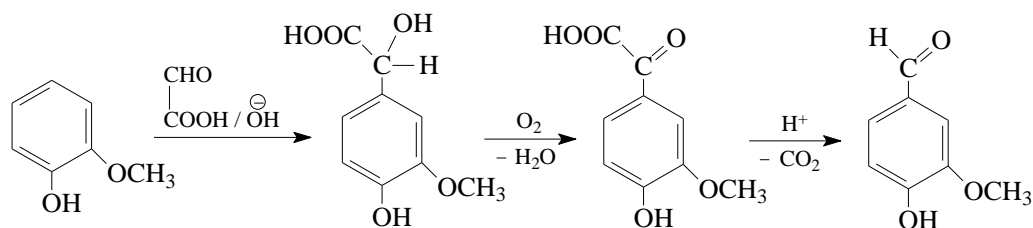
Glioksal kislota quyuq suyuqlik bo'lib, ishqor bilan qaynatilganda disproportsiyalanadi va parchalanadi:



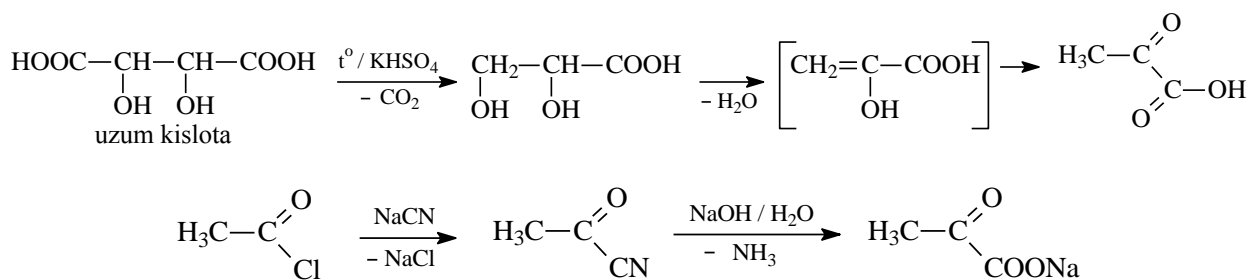
Odatda glioksal kislota monogidrat holida bo'ladi. Xloraldagi kabi elektronaktseptor guruh ta'sirida C=O guruhning reaksiya qobiliyati oshadi va suvni biriktirib oladi:



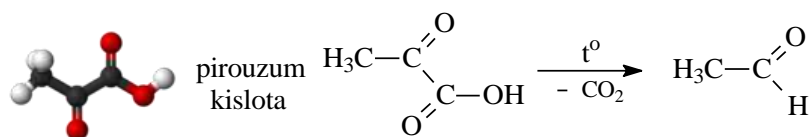
Glioksal kislotasi *vanilin* olishda ishlatiladi. Dastlab gvayakol glioksal kislota bilan aromatik elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishadi. Hosil bo'lgan vanililmindal kislotasi oksidlanishidan 4-gidroksi-3-metoksifenilglioksil kislota, uning dekarboksillanishidan vanilin olinadi:



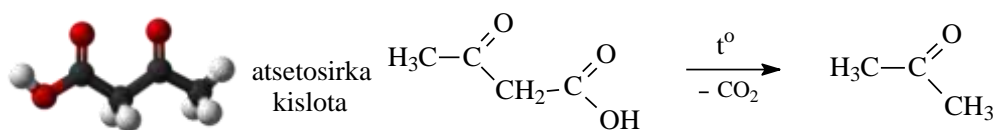
Pirouzum kislota (pyruvic acid) uzoq saqlanmaydigan suyuqlik (suyuq.T.14°C, qayn.T. 165°C), sirka kislota hidiga ega. Bijg'ish jarayonlarida u oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Uni uzum kislotasining pirolizidan yoki atsetilxlorid orqali sintez qilish mumkin.



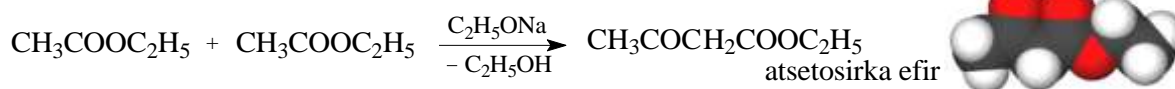
Pirouzum kislota qizdirilganda yoki ferment ta'sirida dekarboksillanadi:



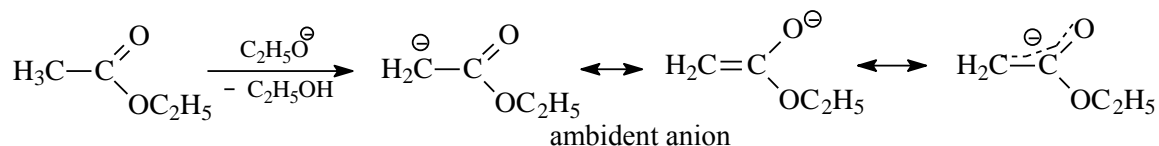
Atsetosirka kislota $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ (acetoacetic acid) erkin holda quyuuq suyuqlik. Boshqa β -ketokislotalar qatori u ham beqaror bo'lib, kuchsiz qizdirilganda parchalanadi (dekarboksillanadi):



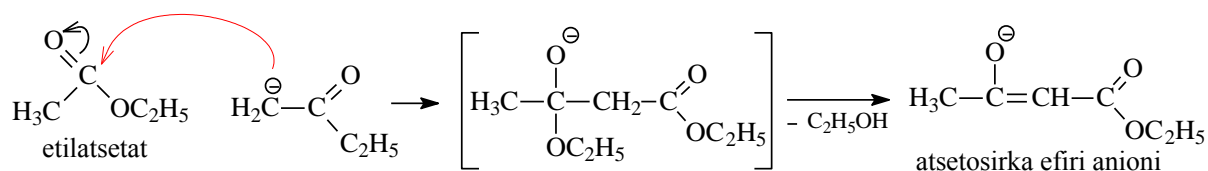
Atsetosirka kislotasining etil efiri $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (*atsetosirka efir*) organik sintezda keng ishlatiladi. *Atsetosirka efiri* rangsiz, mevaning yoqimli hidiga ega suyuqlik, qayn.T. 181°C . U etilatsetatning Na metali ta'siridagi kondensatsiyasidan (Klayzen kondensatsiyasi) olinadi:



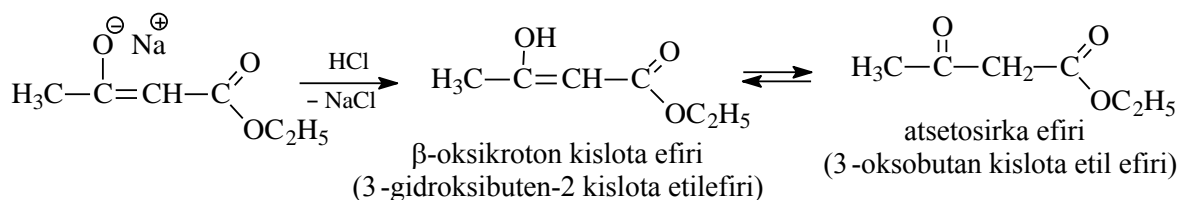
Reaksiya mexanizmi aldol kondensatsiyasiga o'xshash bo'ladi. Etilatsetat tarkibidagi juda oz etil spirti bilan natriy hosil qilgan natriy etilatning etilatsetat molekulasidan protonni spirt holida tortib olishidan keyin *ambident* (ikki markazli) *anion* hosil bo'ladi:



Qattiq va yumshoq kislota va asoslar printsiptiga ko'ra bu anionning C markazi yumshoq va O markazi qattiq asos hisoblanadi. Karbanion yumshoq kislota bo'lgan etilatsetatning qutblangan molekulasini bilan ta'sirlashadi va yangi C-C bog'i yuzaga keladi. So'ngra spirt molekulasini ajralishidan atsetosirka efiri anioni hosil bo'ladi:

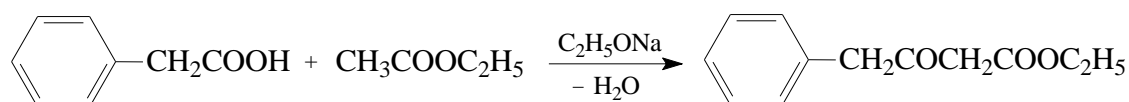


Reaksiya natijasida β -oksikroton kislota etil efirining Na^+ tuzi, undan esa oksikroton kislota olinadi. Oxirgi mahsulot (enol) atsetosirka efirga izomerlanadi:

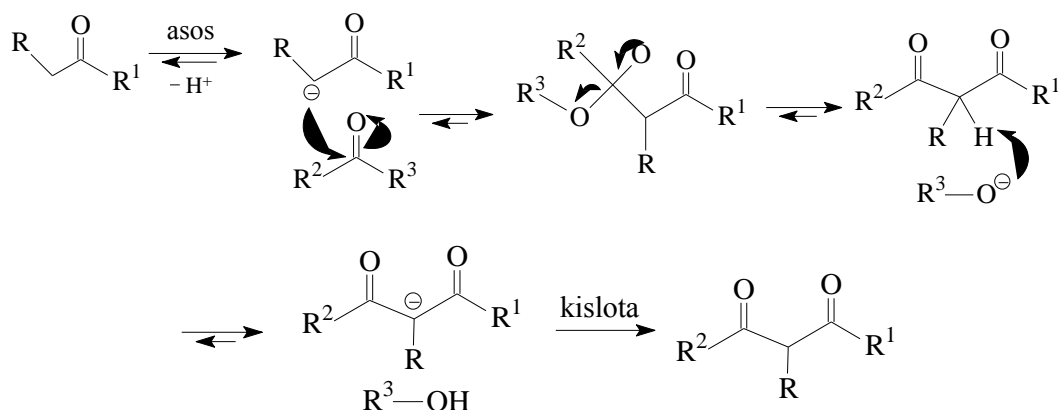


Karbonil birikmalar (jumladan, murakkab efirlar) va faollashgan metilen guruhlar (aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, nitrillar) ishtirok etadigan birikish-parchalanish reaksiyasi Klayzen kondensatsiyasi deb ataladi. Reaksiya metilen guruhidan protonni tortib oluvchi asos xossaligi katalizatorlar (Na, R₂ONa, NaNH₂, NaH) ishtirokida boradi. Reaksiyani faol metilen guruhini atsillash sifatida ham qarash mumkin (Klayzen bo'yicha atsillash). Ushbu reaksiya organik sintezda keng tarqalgan bo'lib, osonlik bilan C-C bog'ini hosil qilish imkonini beradi.

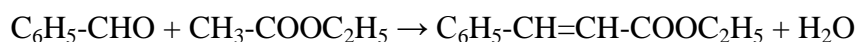
Shuningdek, fenilsirka kislotasi etilatsetat bilan kondensatsiyaga kirishadi:



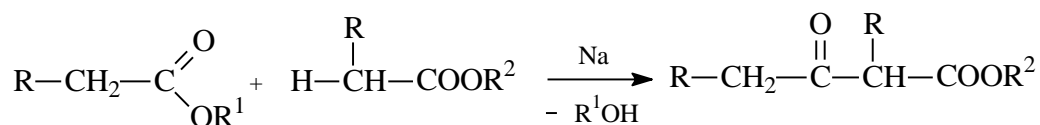
Fenilsirka kislotasining (elektrofil) metilen guruhidan nukleofil C₂H₅ONa (yoki C₂H₅O⁻) protonni tortib oladi, hosil bo'lgan anion etilatsetatning elektrofil karbonil guruhi bilan o'zaro ta'sirlashadi. So'ngra β-ketokislotasi kislotali muhitda dekarboksillanishi mumkin:



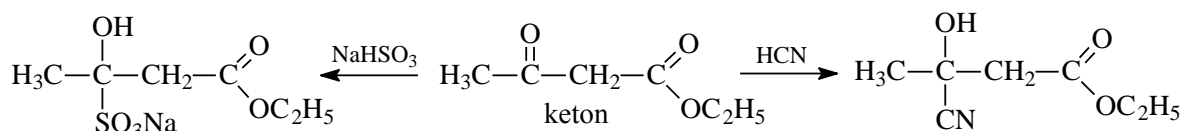
Ba'zan Perkin reaksiyasining o'zgartirilgan shaklini Klayzen reaksiyasi deyiladi. U dolchin (β-arilakril) kislotalarini Na ishtirokida olishda ishlatiladi. Masalan, benzaldegid va etilatsetat Na va oz miqdorda C₂H₅OH ishtirokida dolchin kislotasining (β-fenilakril) etil efirini hosil qiladi:



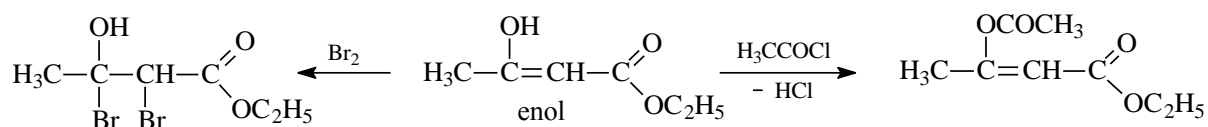
α -Metilen guruhiga ega bo'lgan boshqa murakkab efirlar ham shunday reaksiyalarga kirishadi va β -ketokislota efirlarini hosil qiladi.



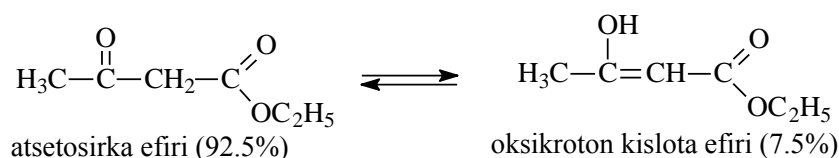
Atsetosirka efiri ketonlar kabi natriy gidrosulfitni $NaHSO_3$ biriktiradi, tsianid kislota ta'sirida tsiangidrin hosil qiladi:



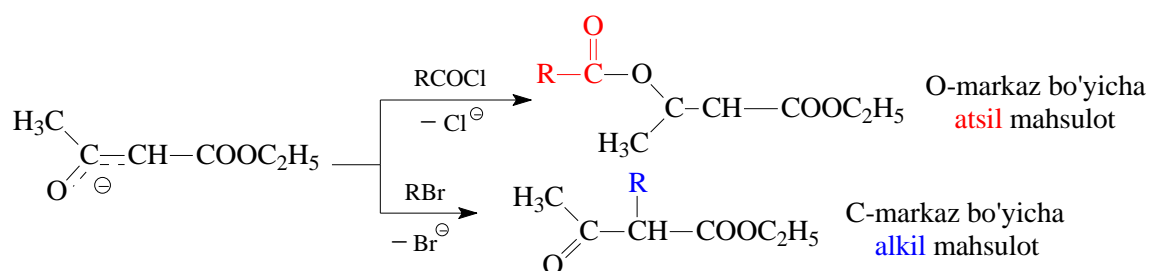
Atsetilxlorid ta'sirida uning -OH guruh bo'yicha atsil mahsulotini olish mumkin. Shuningdek, u to'yinmagan birikma sifatida bromni biriktiradi, enol sifatida esa $FeCl_3$ bilan **binafsha** rang hosil qiladi:



Yuqoridagilardan ko'rinadiki, atsetosirka efiri ham keton, ham enol sifatida reaksiyalarga kirishadi. Atsetosirka efiri o'zaro muvozanatda bo'luvchi 2ta izomer aralashmasidan iborat:



Ikkiyoqlama reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan atsetosirka efiri anionida O atomi "qattiq", C atomi "yumshoq" markaz hisoblanadi. Shuning uchun "qattiq kislotalar", masalan atsil guruh ($R-C^+=O$) kislorod atomiga, "yumshoq kislotalar", masalan, $R-CH_2^+$ uglerod atomiga hujum qiladi:

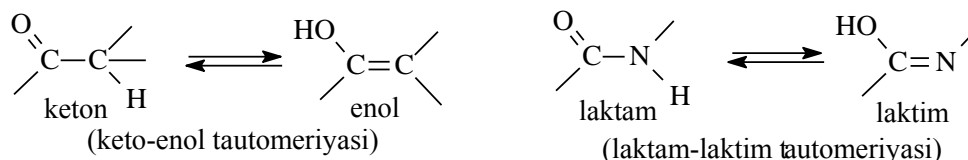


Atsetosirka efirining natriyli hosilasi tuzilishi O-mahsulot ekanligi tasdiqlangan bo'lsada alkilash reaksiyalarida C-mahsulot yuqori unum bilan olinadi. Shu kabi reaksiyalar *reaksion markazning ko'chishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar* deyiladi. Ular organik kimyoda ko'plab uchraydi.

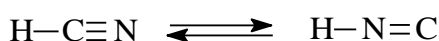
Enolyat-anionining manfiy zaryadi elektromanfiyligi katta bo'lgan O atomida to'planadi va O-alkilmahsulot hosil bo'ladi. Substratning C-atomida δ^+ zaryad qanchalik kichik bo'lsa (masalan, RBr), orbital ta'sirning ahamiyati katta bo'ladi. Bu esa nukleofilning YuBMO atomi bo'yicha mahsulot hosil bo'lishiga olib keldi, ya'ni reaksiya orbital bo'yicha nazorat qilinadi. Enolyat-anionida C atomining YuBMO ustunlikka ega bo'ladi va C-alkilmahsulot olinadi.

Moddaning harakatchan muvozanat holdagi, ya'ni bir-biriga oson o'ta oladigan bir necha izomer shakllarda bo'lish hodisasi *tautomeriya* deyiladi. Bir-biriga o'tuvchi shakllar esa *tautomerlar* deb ataladi.

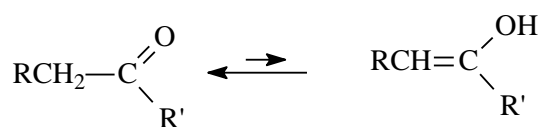
Karbonil birikmalar va enollar o'zaro tautomer bo'lgan hollarda (atsetosirka va malon efirlari) keto-enol, laktamlarda bo'ladigan izomerlanish *laktam-laktim (amid-imid) tautomeriyasi* deyiladi. Tautomeriya natijasida vodorod atomi o'rnini va bog'lar tabiati ham o'zgaradi:



Ba'zi moddalarning biror tautomer shaklini erkin holda ajratib olinsa, undan yana ikkinchi tautomer hosil bo'ladi. Ko'pincha birikma bitta shaklda ma'lum bo'lsada, kimyoviy reaksiyalar natijasida uning ikki xil izomer mahsulotlari olinadi. Masalan, tsianid kislotaning yagona shakli $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ajratilgan bo'lsada, u ikki xil tautomer shaklda reaksiyaga kirishishi mumkin. Bu shakllarning bir-biriga o'tish tezligi kattaligi sababli, ularning har ikkovini ham ajratishning imkoni yo'q.

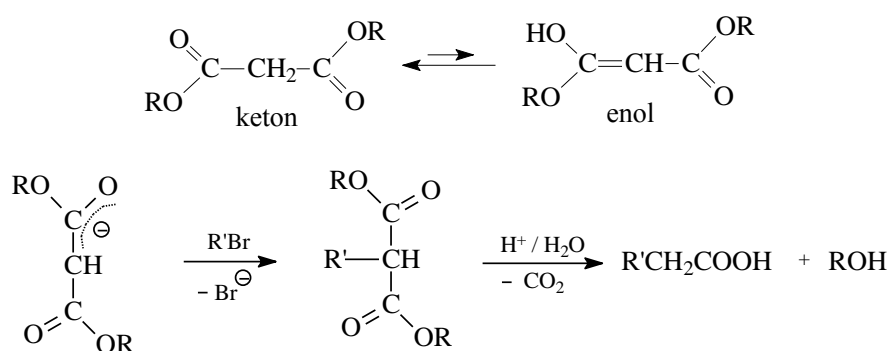


Har qanday aldegid va keton uchun ham keto-enol tautomeriyasi kuzatiladi, ammo muvozanat aldegid yoki keton shakl tomon kuchli siljigan bo'ladi.

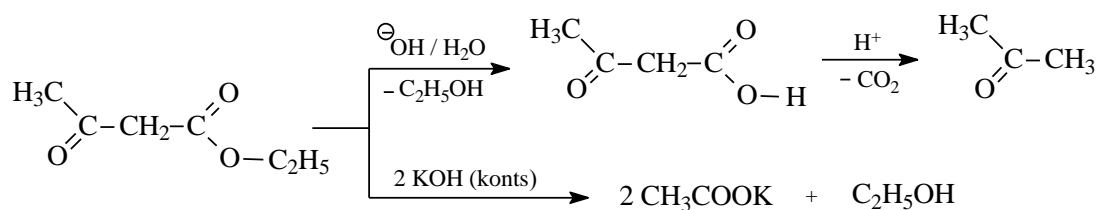


R radikalining elektronaktseptorligi ortgan hollarda ($\text{R} = -\text{COOR}^1, -\text{COR}^1, -\text{CN}, -\text{NO}_2$) CH_2 guruhning vodorod atomi harakatchanligi va tautomer aralashmadagi enol shaklning ulushi ortib boradi.

Keto-enol tautomeriya sababli *malon efiri* ham kuchli nukleofil reagentlar ta'sirida O-mahsulotlar, yumshoq kislotalar ta'sirida alkillinganda esa C-mahsulotlar hosil qiladi; C-alkil mahsulotlar gidroliz natijasida almashgan sirka kislotalarga parchalanadi:

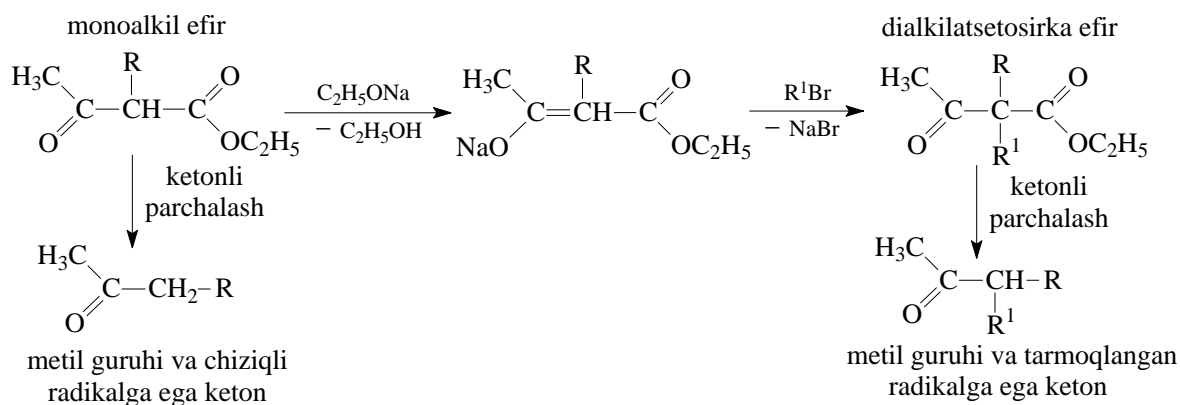


Atsetosirka efiri ishqorning (yoki kislotalaning) suyultirilgan eritmasi ta'sirida gidrolizlanadi, so'ngra hosil bo'lgan kislota dekarboksillanadi. Atseton, etanol va CO_2 ajralishi bilan boradigan atsetosirka efirining bunday parchalanishi *ketonli parchalanish* deyiladi.

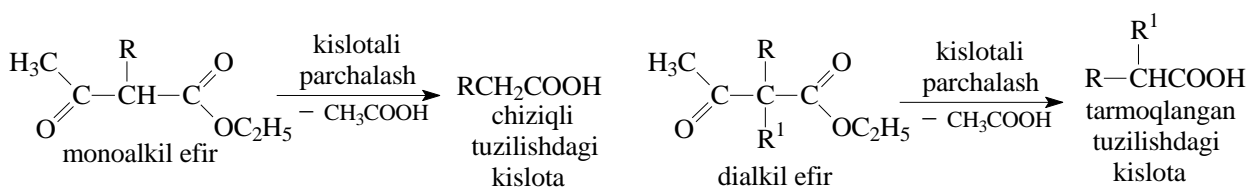


Ishqorning kontsentrlangan eritmasi ta'sirida esa *kislotali parchalanish* sodir bo'ladi.

Alkillashda olingan monoalkilefiri ikkinchi H atomi almashinishi hisobiga yana alkillinganda va atsetosirka efirining dialkilhasilasiga olib keladi. Dialkilhasilani ketonli parchalash metil guruhi bilan birga tarmoqlangan radikal tutgan ketonlar sintez qilish imkonini beradi:



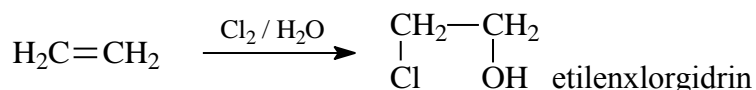
Shuningdek, mono- va dialkil atsetosirka efirlarining kislotali parchalanishidan chiziqli va tarmoqlangan kislotalar olish mumkin:



5. Galoidspirtlar

Galogen atomi va -OH guruhi bitta uglerod atomiga bog'langan birikmalar beqaror bo'lib, aldegid yoki keton hosil qilgan holda parchalanadi. Galoidspirtlarning dastlabki vakili *etilenxlorgidrin* (2-xloretnol-1, β-xloretil spirti) suv va organik erituvchilarda eriydigan suyuqlik, qayn. T. 129°C, suyuq.T. - 63°C, d=1.205. Uning tarkibidagi galogen va gidroksil guruhlar qo'shni C atomlarida joylashgan.

Etilenxlorgidrinni etilenga xlorli suv ta'sir ettirib olish mumkin. Undagi xlor atomi S_N2 reaksiyalarda harakatchan:

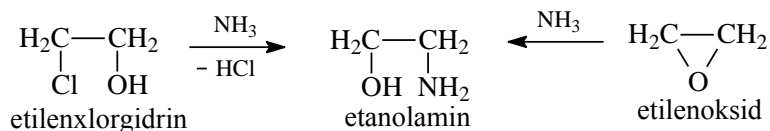


Etilenxlorgidrin etilen oksidi, etilenglikol, etanolaminlar sintez qilishda va tsellyuloza sanoatida erituvchi sifatida ishlatiladi.

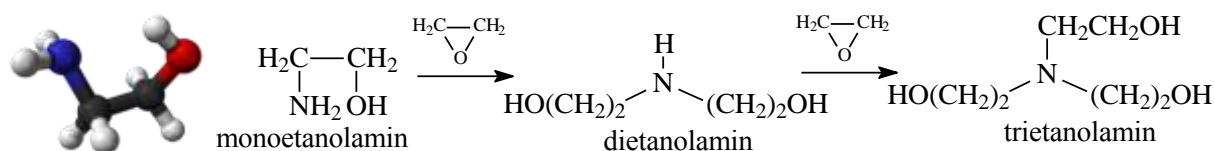
Xlor (yoki galogen) atomi -OH guruh tutgan uglerod atomidan uzoqlashgan sari uning harakatchanligi kamayadi.

6. Aminospirtlar, aminofenollar va boshqa geterofunksional birikmalar

Tarkibida $-\text{NH}_2$ va $-\text{OH}$ guruhlarini tutgan organik birikmalar *aminospirtlar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili etanolamin (2-aminoetanol, kolamin) suv bilan istalgan nisbatda aralashadigan quyuvq moysimon suyuqlik bo'lib, etilennorgidrin yoki etilenoksidning ammiak bilan o'zaro ta'sirlashishidan olinadi:

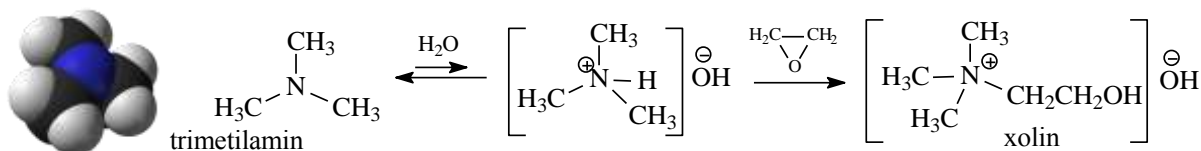


Etanolamiga (monoetanolamin) ortiqcha etilenoksid ta'sir qilinganda di- va trietanolaminlar hosil bo'ladi:

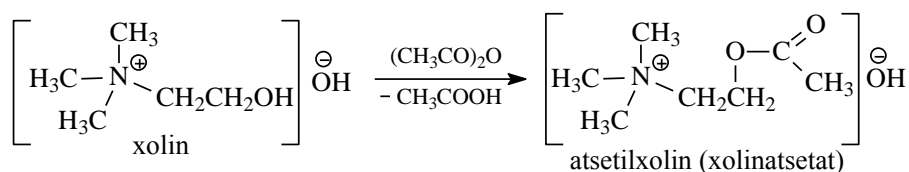


Etanolaminlar emulgatorlar va boshqa sirt-faol moddalar sifatida, shuningdek, gaz tozalash jarayonlarida, quruq muz ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

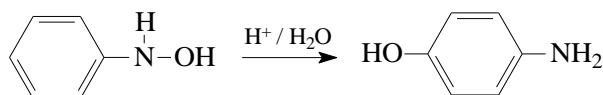
O'simlik va hayvon organizmidagi *letsitinlar* tarkibida *xolin* - oksietiltrimetilammoniy gidroksidi mavjud. U kontsentrangan trimetilamin eritmasiga etilenoksid ta'sirida sintez qilinadi. Xolin gigroskopik kristall:



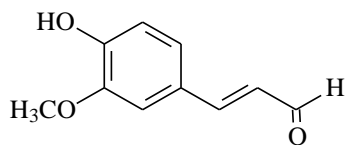
Etanolamin va xolin kuchli asos xossalriga ega bo'lib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Xolinni atsillab sintetik usulda *atsetilxolin* (nerv retseptorlaridan mushaklarga qo'zg'alishni uzatuvchi mediator) olinadi:



N-Fenilgidroksilaminning kislotalar ta'sirida qayta guruhlanishidan (Bamberger) aminofenollar vakili - *para*-aminofenol hosil bo'ladi:



Koniferil aldehidi (coniferyl aldehyde, (Z) va (E)-3-(4-gidroksi-3-metoksifenil)prop-2-enal) kichik molekulyar fenol birikmasi bo'lib, oddiy efir, qo'sh bog' va aldegid guruhi ham saqlaydi.



Bifunksional birikmalar qatoriga kiruvchi aminokislotalar 23 bobda keltirilgan.



Savol va topshiriqlar:

1. Go'sht kislotasi sintezi usullarini taklif eting. Reaksiya tenglamalarini yozing.
2. Quyidagi birikmalar tarkibidagi funksional guruhlarning o'zaro ta'sirini induktiv va mezomer ta'sirlar yordamida ifodalang: a) OHC-COOH b) $\text{OHC-CH}_2\text{COOH}$ d) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ e) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$. Ularning kislotalik xossalari tegishli to'yingan kislotalarning xossalari bilan taqqoslang. Keltirilgan birikmalarni kislotalik xossalari kamayib borish tartibida joylashtiring. Faol metilen guruhiga ega bo'lgan birikmalarni ko'rsating.

20 Bob. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

1. Klassifikatsiyasi va nomlanishi













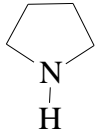
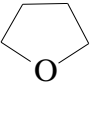
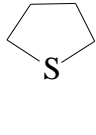
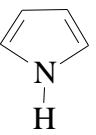
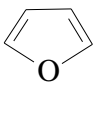
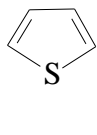
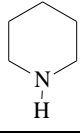
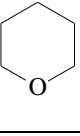
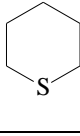
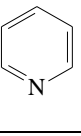
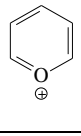
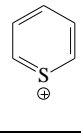
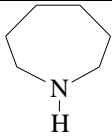
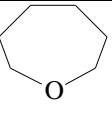
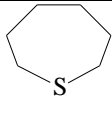
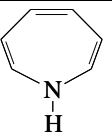
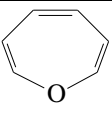
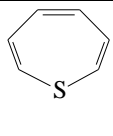
Halqasida C atomlaridan tashqari geteroatomlar (N, O, S, P, Se, B, Si...) bo'lgan organik birikmalar *geterohalqali (geterotsiklik; heterocyclic) birikmalar* deyiladi. Ular orasida tarkibida N, O, S atomlari tutgan geterotsiklik birikmalar keng tarqalgan va yaxshi o'rganilgan. Bu atomlarning o'lchamlari C atominikiga yaqin, sp^3 va sp^2 gibridlanish holatlarida valent burchaklari ham uglerod atominikidan kam farq qiladi. Ularning halqadagi $-CH_2-$ va $-CH=$ guruhlar o'rniga kiritilishi halqadagi kuchlanish va molekulaning geometrik tuzilishiga ham sezilarli ta'sir qilmaydi. Geterotsiklik birikmalar halqa nechta atomdan iboratligi, geteroatom tabiati, geteroatomlar soni, halqaning to'yinganlik darajasiga ko'ra sinflarga ajratiladi. Kondensirlangan (tutash) halqali geterotsiklik birikmalar alohida sinfni tashkil etadi. Quyida 3,4,5 va 6 a'zoli monotsiklik geterohalqali birikmalarga misollar keltirilgan:

uch a'zoli	to'rt a'zoli	besh a'zoli	olti a'zoli
oksiran, aziridin, tiiran	oksetan, azetidin, tietan	furan, tetragidrofuran, pirrol, pirrolidin, tiofen	piridin, γ -piran, pirimidin

Tarkibida N, O, S tutgan geterotsiklik birikmalar alkaloidlar, vitaminlar, antibiotiklar, tabiiy bo'yoqlar, nuklein kislotalar, oqsil molekullari tarkibiga kiradi. Hozirda ma'lum bo'lgan tabiiy va sintetik organik birikmalarning 2/3 qismi geterotsiklik birikmalarga to'g'ri keladi.

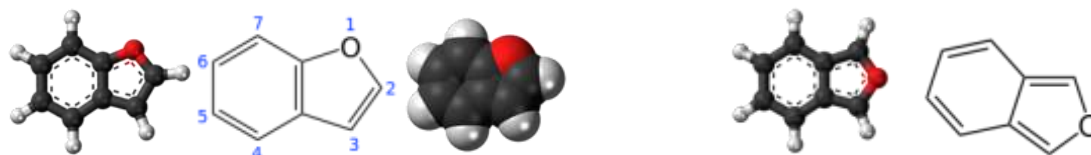
IUPACning organik birikmalarni nomlash qoidalariga ko'ra muhim geterotsiklik birikmalarning tarixiy nomlari saqlab qolingan. Masalan, pirrol, furan, tiofen. Bitta halqali 3-10 atomlardan iborat geterotsiklik birikmalarni sistematik nomlashda geteroatomni ko'rsatadigan qo'shimchalardan foydalaniladi (N-aza, O-oksa, S-tia, P-fosfa va h.k.), asos sifatida esa asosiy geterotsiklik birikma olinadi. Geterohalqaning to'yinganlik darajasi "digidro" (2ta H atomi birikkan), "tetragidro", "pergidro" kabi qo'shimchalar bilan ko'rsatiladi. Masalan: aziridin, tiiren, 1,3-dioksolan, pergidropirimidin.

Bitta geteroatomli kondensirlanmagan geterotsiklik birikmalar

	To'yingan			To'yinmagan		
	3 a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Aziridin	Oksiran	Tiiran	Azirin	Oksiren	Tiiren
Tarixiy nomi	Etilen-imin	Etilen-oksidi	Etilen-sulfid	-	-	-
	4 a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azetidin	Oksetan	Tietan	Azet	Okset	Tiet
Tarixiy nomi	1,3-Propilen-imin	Trimetilen-oksidi	Trimetilensulfid	Azatsiklobutadien	-	-
	5 a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azolidin	Oksolan	Tiolan	Azol	Oksol	Tiol
Tarixiy nomi	Pirroli-din	Tetragidrofuran	Tetragidrotiofen	Pirrol	Furan	Tiofen
	6 a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azinan	Oksan	Tian	Azin	Oksiniy	Tiiniy
Tarixiy nomi	Piperidin	Tetragidropiran	Tetragidrotiopiran	Piridin	Piriliy	Tio-piriliy
	7 a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azepan	Oksepan	Tiepan	Azepin	Oksepin	Tiepin
Tarixiy nomi	Geksametilenimin	Geksametilenoksidi	Geksametilensulfid	Azatropiliden	Oksatsikloheptatrien	-

Kondensirlangan halqali geterotsiklik birikmalarni nomlashda asos sifatida “katta” halqa olinadi. Geterotsikl har doim karbotsikldan, geterotsikllar orasida halqa a'zolari ko'p bo'lgani “katta” hisoblanadi. Halqa o'lchami bir xil bo'lganda geteroatom tabiatiga ko'ra “kattalik” aniqlanadi ($N > O > S$). Asosiy halqadagi

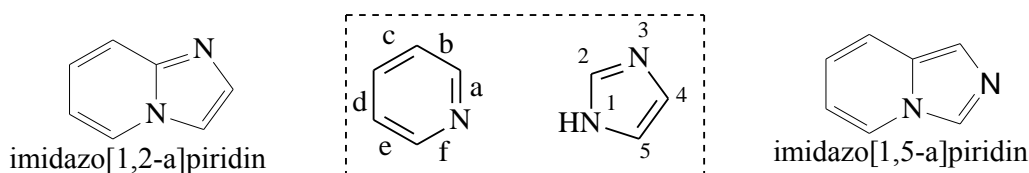
bog'lar lotin harflari bilan ko'rsatiladi: a-bog' 1-2, b-bog' 2-3 va h.k. Masalan, benzofuran izomerlari benzo[b]furan va benzo[s]furan.



1-Benzofuran (kumaron, benzo[b]furan)

2-Benzofuran (2-oksa-2*H*-izoinden, benzo[c]furan)

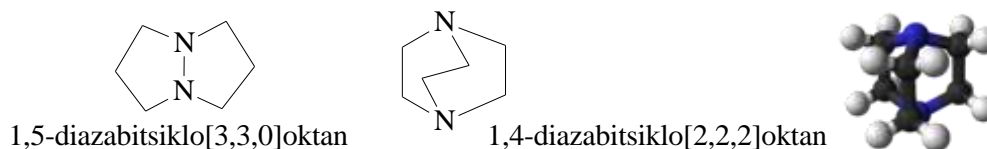
Tomonlari bir xil bo'lmagan kondensirlangan geterotsiklik birikmalarda "kichik" halqa bog'lari oddiy holatda raqamlanadi, "kondensatsiya qismi" atomlari asosiy halqa raqamlanishiga mos holda beriladi. Masalan, imidazo[1,2-a]piridin, imidazo[1,5-a]piridin:



imidazo[1,2-a]piridin

imidazo[1,5-a]piridin

Halqasi 11 va undan ortiq atomlardan tashkil topgan geterotsiklik birikmalarda, ko'priqli va ayrim kondensirlangan halqali sistemalarda "a" nomenklatura ishlatiladi. Unga ko'ra nomning birinchi tarkibiy qismi geteroatomni, ikkinchi qismi uglevodorodni bildiradi. Masalan, 1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan va 1,4-diazabitsiklo[2,2,2]oktan:



1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan

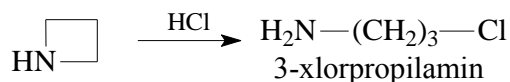
1,4-diazabitsiklo[2,2,2]oktan

Bu turdagi geterotsiklik birikmalarning tarixiy nomlariga pentadekanolid, 18-kraun-6 lar misol bo'ladi.

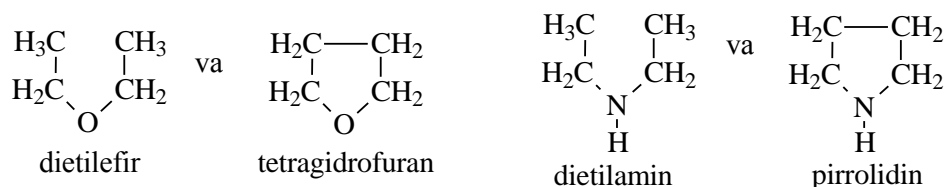
2. Aromatik bo'lmagan geterohalqali birikmalar

Ko'pgina geterotsiklik birikmalar tabiiy mahsulotlarni qayta ishlash natijasida olinadi. Ularni olishning sintetik usullari ham keng rivojlangan.

Geterotsiklik 3- va 4-a'zoli birikmalar uchun halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalar xarakterlidir. Azot atomi tutgan kichik halqali geterotsiklik birikmalarga vodorod galogenidlar ta'sirida galogenalkilaminlar olinadi:

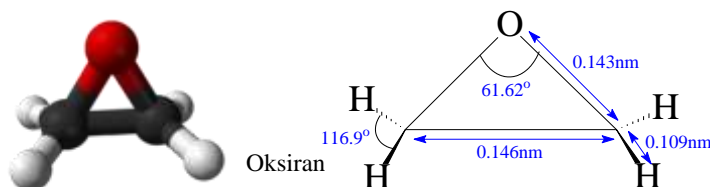


Halqasida 5 va undan ortiq a'zolari bo'lib, to'yingan yoki aromatiklik xossasi bo'lmagan geterotsiklik birikmalarning xossalari ochiq zanjirli birikmalarning (aminlar, efirlar, sulfidlar) kimyoviy xossalariga o'xshash bo'ladi. Masalan, dietilefir va tetragidrofuraning deyarli barcha reaksiyalari bir-biriga o'xshash. Bu holat dietilamin va pirrolidinda ham kuzatiladi:

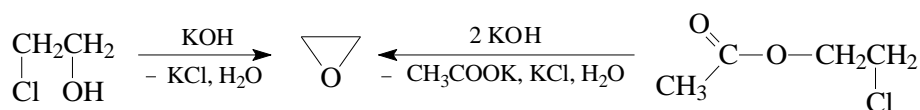


Ushbu birikmalar juftligida ayni bitta geteroatom (O yoki N) birikmaning reaksiyon qobiliyatini belgilaydi.

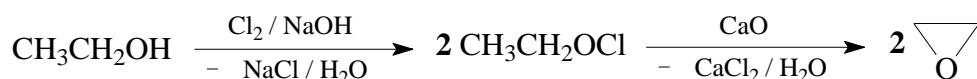
Etilenoksid (oksiran, 1,2-epoksietan) biroz shirin - efir ta'mli rangsiz gaz (25°C) yoki harakatchan suyuqlik (0°C). Suv, spirt va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Uning portlash va alanganlanish xavfi kuchli. Dezinfeksiyalovchi xossaga ega. Inson uchun kuchli zahar bo'lib, o'sma chaqiruvchi, mutagen, titratuvchi va narkotik ta'sir ko'rsatadi:



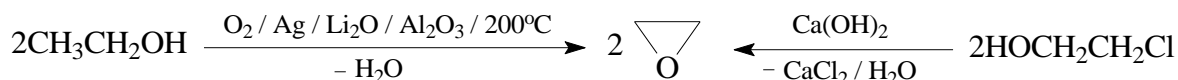
Etilenoksid birinchi bo'lib Vyurts tomonidan olingan (1859y). Uning bu usuli hozirda laboratoriyada etilenoksid olishda qo'llaniladi:



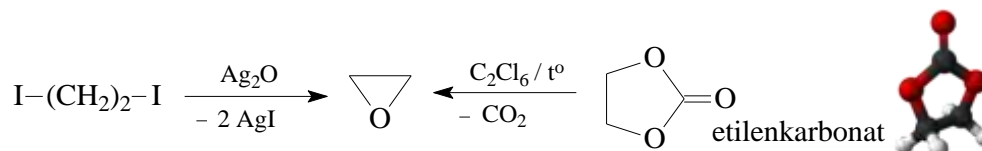
Xloretilatsetatga ishqor ta'siri natijasida ham etilenoksidi hosil bo'ladi. Etilgipoxloritga CaO ta'sir ettirib yuqori unumda etilenoksid olish mumkin:



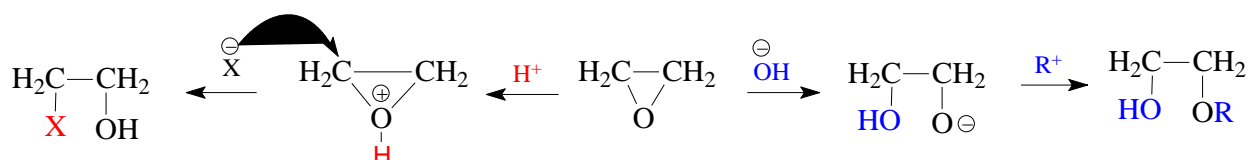
Zamonaviy usullardan biri etilenoksidni etanoldan olishga asoslangan:



Bu maqsadda etilenxlorgidringa kaltsiy ishqori ham ta'sir ettiriladi. Boshqa preparativ usullar sifatida 1,2-diiodetanning kumush oksidi bilan ta'siri va etilenkarbonatni 200-210°C da geksaxloretnan ishtirokida parchalashni keltirish mumkin:



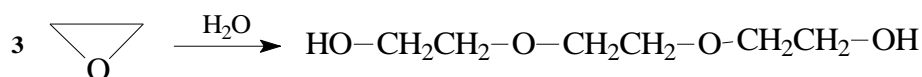
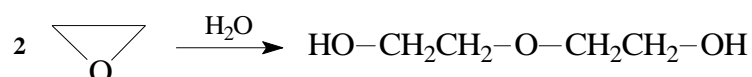
Etilenoksid halqa ochilishi reaksiyalariga kirishadi, jumladan, oson polimerlanadi. U nukleofil reagentlar bilan kislotali (kuchsiz nukleofillar: suv, spirt) va ishqoriy (kuchli nukleofillar: OH^- , RO^- , NH_3 , RNH_2 , $RR'NH$) muhitda S_N2 mexanizmida reaksiyaga kirishadi. Reaksiyaning umumiy sxemasi quyidagicha:



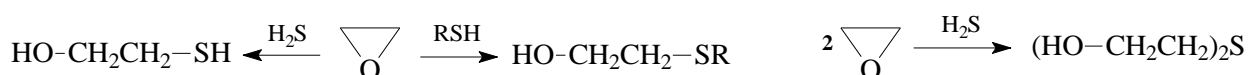
Etilenoksidning suvli eritmaları barqaror bo'lib, kimyoviy reaksiya sodir bo'lmasdan saqlanishi mumkin. Eritmaga oz miqdorda kislota qo'shilishi natijasida xona haroratidagi reaksiyadan etilenglikol hosil bo'ladi.



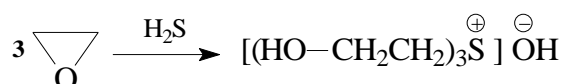
Bunda quyidagi qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi:



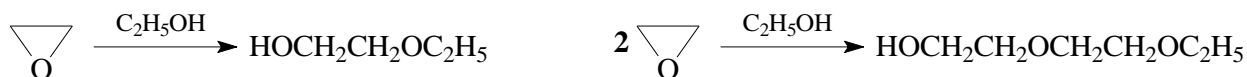
Etilenoksidning H_2S bilan o'zaro reaksiyasidan 2-merkaptolanol va tiodiglikol, alkilmerkaptanlar bilan ta'siridan esa 2-alkilmerkaptolanollar olish mumkin:



Ortiqcha olingan etilenoksidning H_2S ning suvli eritmasi bilan o'zaro ta'siridan tris-(gidroksietil)sulfoniy gidroksid hosil bo'ladi:

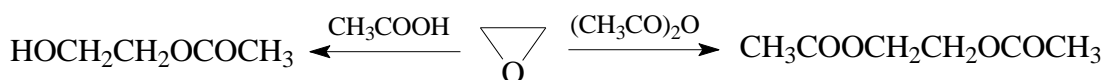


Etilenoksid spirtlar bilan o'zaro ta'sirlashib etilenglikol efirlarini (*tsellozolvlar*) hosil qiladi:

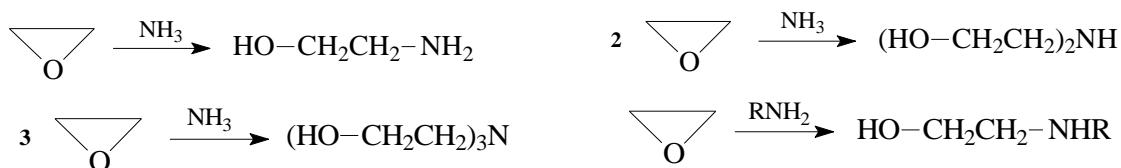


Past molekulyar spirtlarning etilenoksid bilan reaksiyalari suvga nisbatan sust boradi, bunda 160°C gacha qizdirish, 3MPa bosim, kislota yoki ishqor katalizatorlari qo'llash talab etiladi. Etilenoksid yuqori molekulyar alifatik spirtlar bilan Na, NaOH yoki BF₃ ishtirokida o'zaro ta'sirlashadi, bu reaksiyalardan sirt faol birikmalar olishda foydalaniladi.

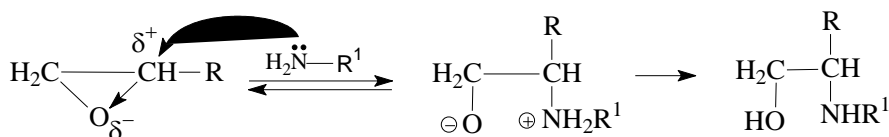
Etilenoksidning karbon kislotalari bilan reaksiyalarida to'liq bo'lmagan efirlar, kislota angidridlari bilan esa glikollarning to'liq efirlari hosil bo'ladi:



Etilenoksidga ammiak, birlamchi va va ikkilamchi aminlarning birikishi quyidagicha boradi:

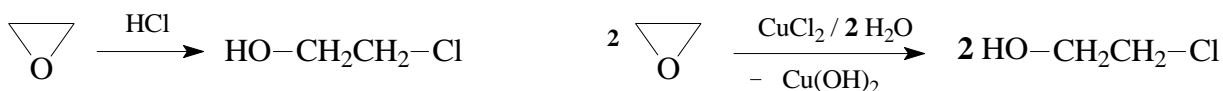


Reaksiya aminning nukleofil hujumi bilan boshlanadi:



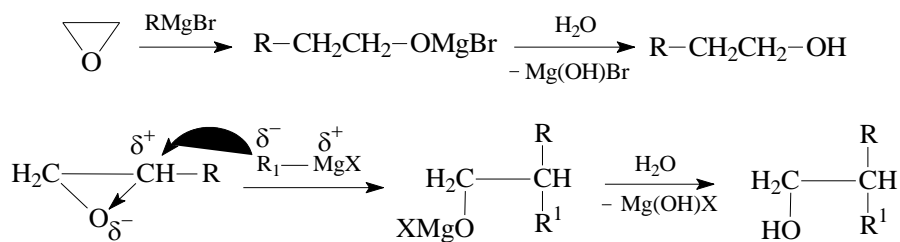
Etilenoksidga suv ishtirokida trimetilaminning birikishidan *xolin* hosil bo'lishi oldingi bobda keltirilgan. Ushbu reaksiyada birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlar ham qatnashishi mumkin.

Etilenoksidga vodorod galogenidlar birikishi suvli eritmada oson boradi va galogengidrinlar hosil bo'ladi.

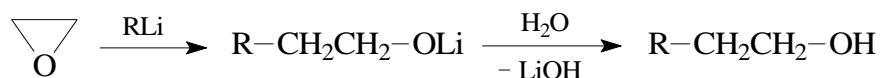


Etilenftorgidrin olish uchun HF va 5-6%-li etilenoksidning efirdagi eritmasi suv ishtirokida (1.5-2%) qaynatiladi.

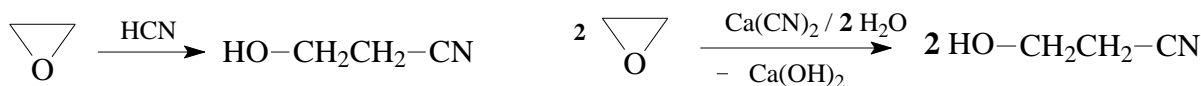
Etilenoksidning magniyorganik birikmalar bilan o'zaro ta'siri - metallorganik birikma karbanioni ta'siridagi nukleofil almashinishdir. Reaksiya mahsuloti gidroliz qilinganda β-almashgan birlamchi spirtlar olinadi:



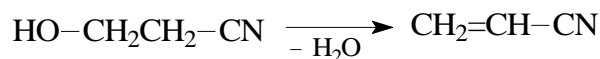
Boshqa metallorganik birikmalar ta'siri ham shunga o'xshash tarzda sodir bo'ladi. Masalan, alkil litiiy birikishi quyidagicha boradi:



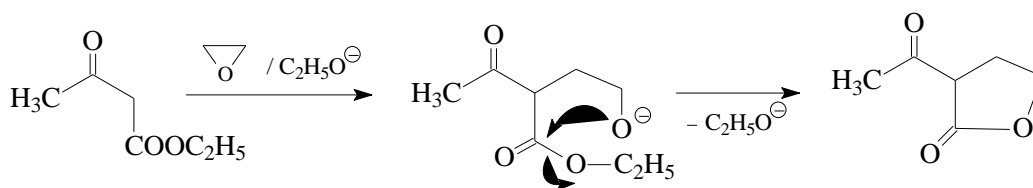
Etilenoksidga HCN birikishidan etilentsiangidrin hosil bo'ladi:



Etilentsiangidridan osonlik bilan suv chiqib ketishi akrilonitril olish imkonini beradi:



Faol metilen guruhi tutgan birikmalarning etilenoksid bilan alkogolyatlar ishtirokidagi reaksiyasidan butirolaktonlar sintez qilish mumkin:



Etilenoksid halqasi atsetolakton (oksiran-2-on) va α-propiolakton (2-metil-α-lakton, 3-metiloksiran-2-on)lar tarkibiga kiradi:

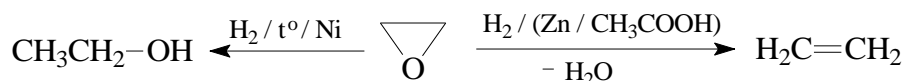


Etilenoksid 400°C gacha yoki katalizatorlar (Al₂O₃, H₃PO₄) ishtirokida 150-300°C qizdirilganda izomerlanib atsetaldegid hosil qiladi:



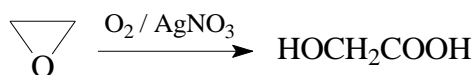
Reaksiyaning gaz fazada 3 bosqichda radikal mexanizmida borishi taklif etilgan (Benson).

Etilenoksidni katalizatorlar (Ni, Pt, Pd, LiAlH₄, boranlar) ishtirokida gidrogenlashda etanol, kislorod tortib olinganda (qaytarish) esa etilen hosil bo'ladi:

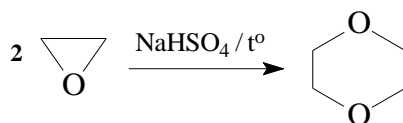


Qaytarish reaksiyasi LiAlH₄/TiCl₃ yoki FeCl₃/C₄H₉Li/TGF ta'sirida ham amalga oshiriladi.

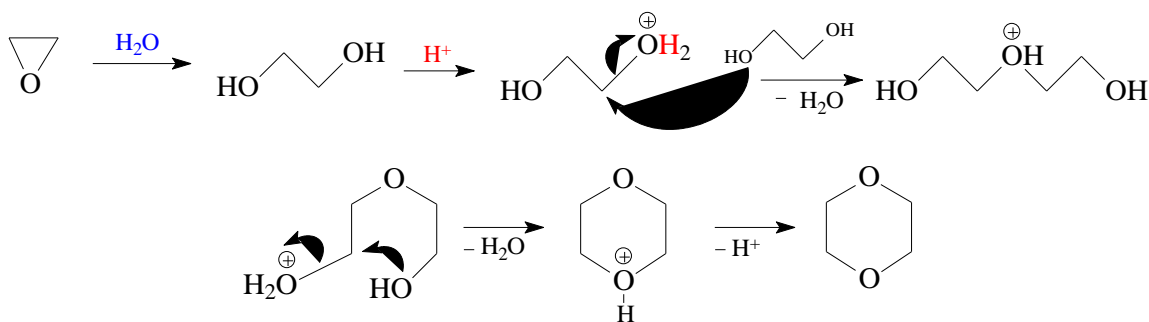
Sharoitga bog'liq holda etilenoksidni glikol kislotagacha yoki CO₂ gacha oksidlash mumkin:



Kislotalar katalizatorligida etilenoksidning dimerlanishidan dioksan hosil bo'ladi:



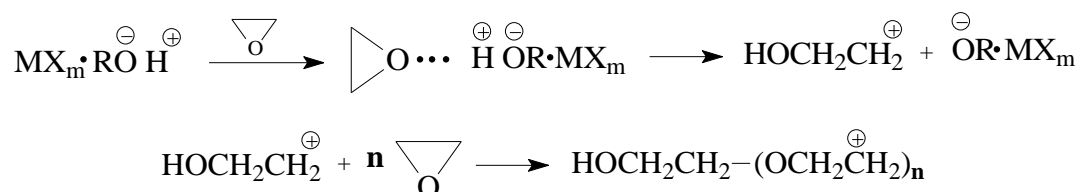
Reaksiya mexanizmi quyidagicha bo'ladi:



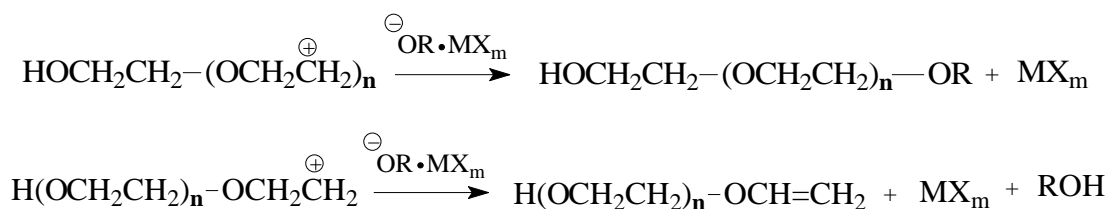
Suyuq holdagi etilenoksid turli sharoitlarda polietilenglikol hosil qilishi mumkin. Bu polimerlanish radikal va ion mexanizmida boradi. Ion mexanizmdagi polimerlanish amaliy ahamiyatga ega. Kation polimerlanish SnCl₄ kabi Lyuis kislotalari ta'sirida boradi:



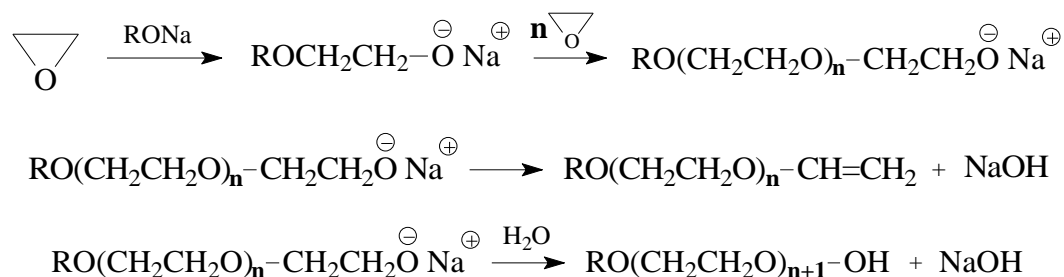
Reaksiyaning birinchi bosqichida katalizator (MX_m) metall galogenidi ta'sirida initsiirlanadi. Hosil bo'lgan faol kompleks etilenoksid bilan $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizmda reaksiyaga kirishadi:



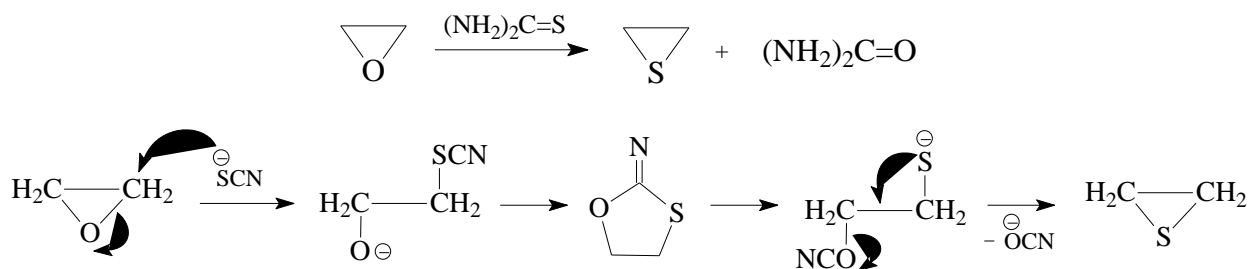
Zanjir uzilishi natijasida polimerlar hosil bo'ladi:



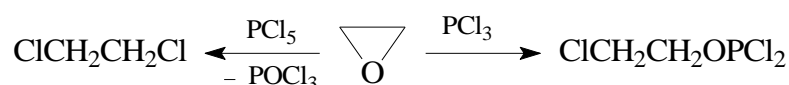
Anion polimerlanish asoslar (alkogolyat, gidroksid, ishqoriy va ishqoriy-yer metall tuzlari) ta'sirida boradi:



Tiotsianat-ioni yoki tiomochevina ta'sirida etilenoksid *tiiran* (etilen sulfid) hosil qiladi:



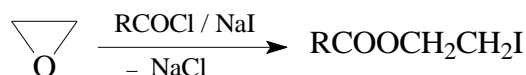
Fosfor pentaxloridi (yoki SOCl_2 va piridin, trifenilfosfin va CCl_4) ta'sirida etilenoksiddan dixloretan hosil bo'ladi:



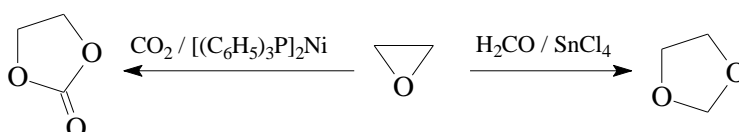
Reaksiyada PCl_3 ishlatib fosfit kislotaning xloretil efirlari olinadi:



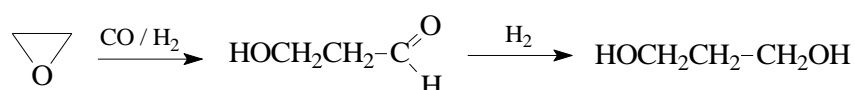
Etilenoksidning karbon kislotalari xlorangidridlari bilan NaI ishtirokidagi o'zaro ta'siridan murakkab yodetil efiri hosil bo'ladi:



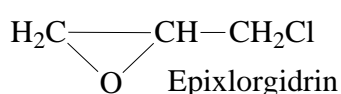
Etilenoksid qutbsiz erituvchida CO₂ bilan nikel(0)-bis-(trifenilfosfin) ishtirokida qizdirilsa (100°C) etilenkarbonat olinadi. Etilenoksidning formaldegid bilan katalizator ishtirokidagi (80-150°C) o'zaro ta'siridan 1,3-dioksolan hosil bo'ladi:



Etilenoksidning katalitik gidroformillanishidan dastlab gidroksipropanal, so'ngra propan-1,3-diol olinadi:



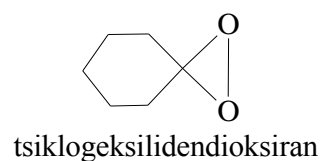
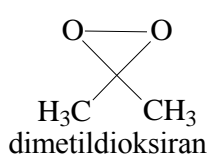
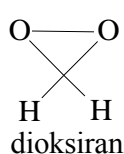
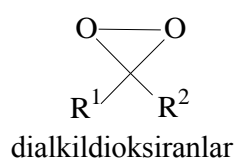
Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksiopropan) – xloroform hidli rangsiz suyuqlik, qayn.T. 116°C, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Glitserin, epoksid smolalari olishda, tsellyuloza efirlarining erituvchisi sifatida ishlatiladi. Epoksid smolalariga epixlorgidrinning bisfenollar bilan polikondensatsiya mahsulotlari misol bo'ladi.



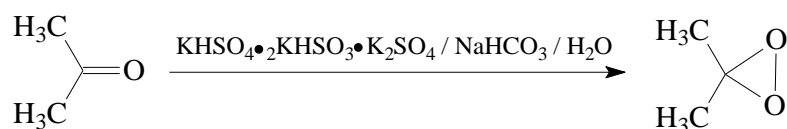
Integral sxemada epoksid smolaning izolyator sifatida ishlatilishi (o'ngda)



Dioksiran, dimetildioksiran va tsiklogeksanondioksiran 3 a'zoli halqali peroksidlar – *dioksiran*larning vakillaridir:

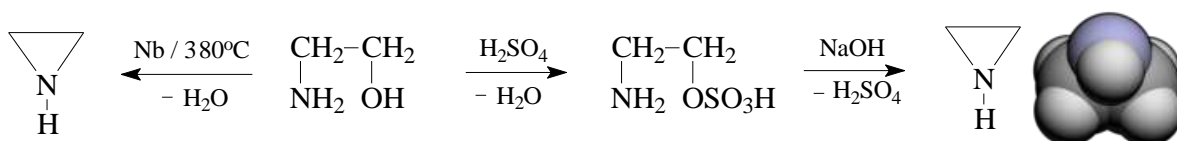


Ketonlarni (masalan, atseton) peroksosulfat kislotasi H₂SO₅ (*Karo kislotasi*) tuzi – okson KHSO₄·2KHSO₅·K₂SO₄ ta'sirida oksidlab dioksiranlar olinadi:

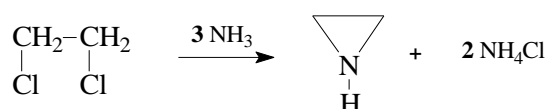


Bunda dioksiranning ishlatilayotgan ketondagi eritmasi hosil bo'ladi, uni past haroratda saqlanadi. Dioksiranlar termik beqaror. Tarkibida O-O bog'i mavjudligi sababli dioksiranlarning organik birikmalarni oksidlashi selektiv bo'lib, yumshoq sharoitlarda boradi. Bunda alkanlar spirtlarga, alkenlar – epoksidlarga, ikkilamchi spirtlar ketonlarga, aminlar – nitrobirikmalarga o'tadi. Sulfidlar bosqichma-bosqich sulfoksidlar va sulfonlarga aylanadi.

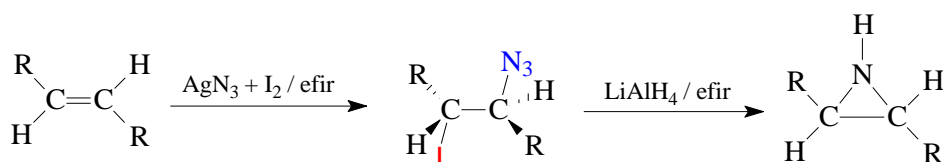
Aziridin (azatsiklopropan, etilenimin, aziridine) – uch a'zoli 1ta azot tutgan geterotsiklik birikma, aminlarga xos hidli, rangsiz suyuqlik, qayn.T. 55°C. Suv va ko'pchilik organik erituvchilarda eriydi. Aziridin zaharliligi, uchuvchanligi va korrozion faolligi sababli uning havoga tarqalishi oldini olish maqsadida sanoatda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning suvli eritmasidan foydalaniladi. U etanolaminning halqalanishidan olinadi. Oraliq mahsulot sifatida 2-aminoetilsulfat hosil bo'ladi:



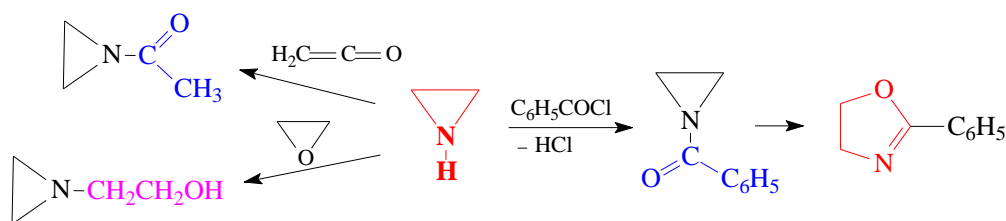
Etanolaminni Nb katalizatorligida qizdirib ham aziridin olish mumkin. 1,2-Dixloretanning ammiak bilan kondensatsiyasi quyidagicha boradi:



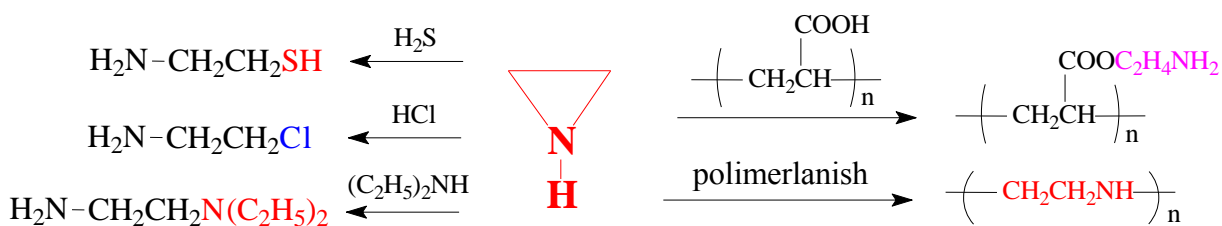
Alkenlarga yodazid (IN_3) birikishidan hosil bo'lgan *trans*- β -yodalkilazidlarni litiy alyuminogidridi ta'sirida qaytarib ham aziridinlar sintez qilinadi:



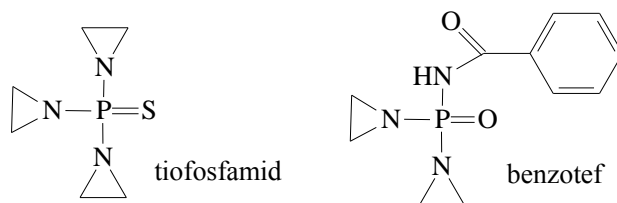
Aziridinning reaksiya qobiliyati yuqori bo'lib, halqa saqlanishi va ochilishi bilan boradigan reaksiyalarga kirishadi. *Halqa saqlangan reaksiyalarga* metall ionlari bilan koordinatsion birikmalar hosil qilish va N-H bog'idagi vodorodning almashinishi kiradi.



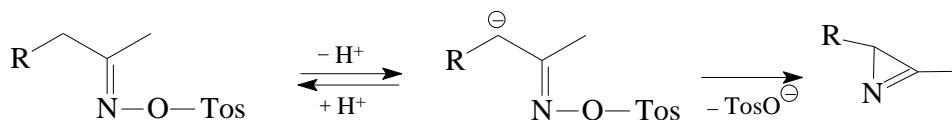
Halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalar. Faol vodorod atomi tutgan birikmalar ta'sirida aziridinning azot atomi protonlanadi, nukleofil C atomlaridan biriga hujum qiladi. Natijada halqa ochilishi bilan boradigan birikish reaksiyasi sodir bo'ladi. Aziridinning polimerlanishidan polietilenimin olinadi:



Aziridin polietilenimin olishda, polimerlarni aminoetillashda, uning hosilalari esa polimerlarni "tikishda" ishlatiladi. Aziridin hosilalari qatorida o'smaga qarshi faollik namoyon qiluvchi birikmalar topilgan va ular asosida dori preparatlari (tiofosfamid, benzotef, ftorbenzotef) ishlab chiqilgan:

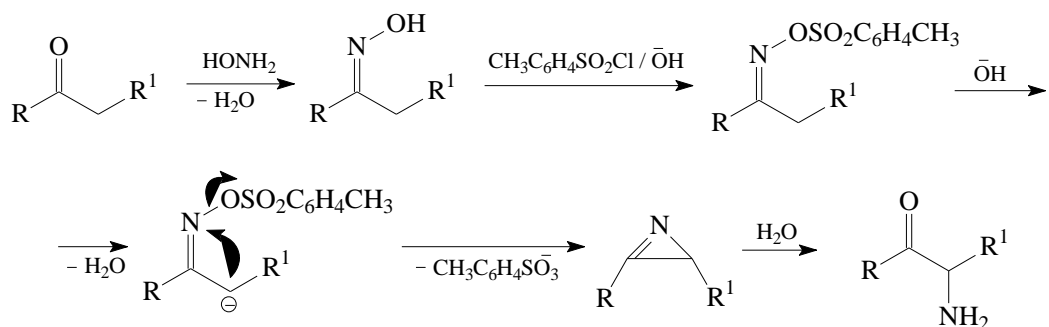


Azirin (azirine) – halqasi 3 a'zoli, bitta azot va qo'sh bog' tutgan geterotsiklik birikma. Amalda faqat almashgan azirinlar olingan.

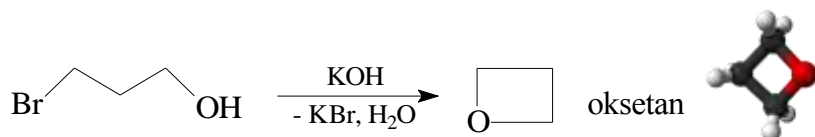
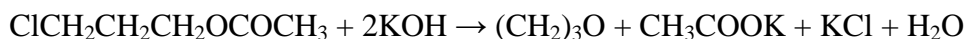


Azirin halqasi ko'plab tabiiy birikmalar tarkibiga kiradi. Masalan, aziromitsin antibiotigi *Streptomyces aurus* o'simligidan ajratilgan.

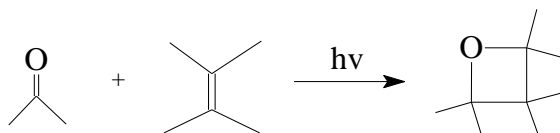
Alifatik keton oksimlarining O-sulfonatlari asoslar ta'sirida qayta guruhlanishidan azirinlar hosil bo'ladi, so'ngra ular α -aminoketonlargacha gidrolizlanadi (*Neber qayta guruhlanishi*) - ketonlarni α -aminlashning sintetik usuli.



Oksetan (1,3-propilenoksid, trimetilenoksid, oxetane) – 4 a’zoli kislorod tutgan to’yingan geterotsikl. Rangsiz suyuqlik, qayn.T. 48°C, suv, etanol, dietil efir va qutbli organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Oksetan halqasi 3-galogenpropanol-1 lar yoki ularning murakkab efirlari ishqorlar ta’sirida ichkimolekulyar alkylanishidan hosil bo’ladi. Masalan, almashmagan oksetan 3-xlorpropilatsetatning 150°C da KOH ta’sirida halqalanishidan olinadi:



Karbonil birikmalarning alkenlarga fotokimyoviy 1,2-tsiklobirikishidan oksetanlar sintez qilinadi (Paterno-Byuxi reaksiyasi):



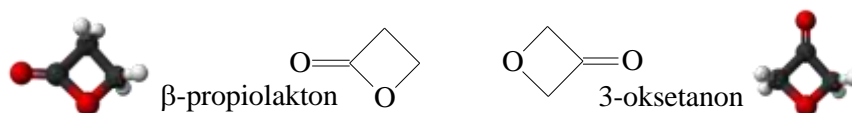
Nosimmetrik alkenlar ishlatilganda oksetan izomerlari hosil bo’ladi.

Oksetan molekulasida tekis tuzilishga ega, uning O atomida elektron zichlik katta (nukleofil), α-C ning elektrofilligi boshqa ichki kuchlanishi bo’lmagan efirlarga nisbatan kam. Oksetan va uning hosilalari uchun halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalar xarakterli. Bunda C-O bog’i uziladi:

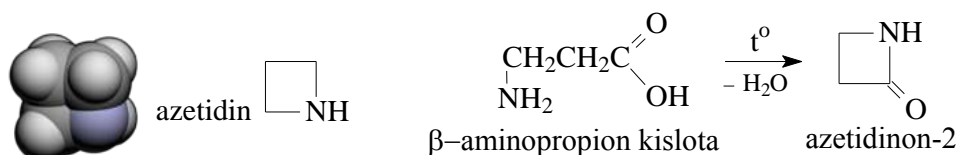


Lyuis kislotalari ishtirokida oksetan qutbsiz erituvchilarda polimerlanadi. Oksetanning kimyoviy xossalari oksirannikiga o’xshash, ammo halqadagi kuchlanish biroz kamayganligi sababli reaksiyalar nisbatan sekin sodir bo’ladi.

β -Propiolakton va 3-oksetanonlar tarkibida oksetan halqasi bo'ladi:

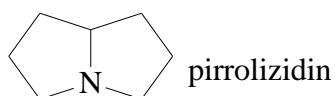


Azetidin ammiak hidli rangsiz suyuqlik, qayn.T. 63°C. Suv va spirtlarda yaxshi eriydi. Uning muhim hosilalaridan biri azetidion-2 β -aminopropion kislotaning termik halqalanishidan olinadi:



Azetidinon-2 kislota va ishqorlarning suvli eritmalari, aminlar ta'sirida halqa ochilishi reaksiyalariga kirishadi. Bunda aminopropion kislota va uning amidlari hosil bo'ladi. Azetidion-2 halqasi *penitsillin guruhi antibiotiklari* tarkibiga kiradi.

Pirrolizidin (1-azabitsiklo[3.3.0]oktan, pyrrolizidine) umumiy azot atomiga ega 2ta pirrolidin halqalaridan iborat. Amin hidli, rangsiz moysimon suyuqlik. Halqalari asosan *tsis*-holatdagi konformatsiyada bo'ladi:



Pirrolizidinni N-brom-2-propilpirrolidinga konts. H_2SO_4 ta'siri, N,N-dibrom-4-aminogeptanning halqalanishi, 2-(3-aminopropil)furanni katalitik degidratlash va oraliq hosil bo'lgan 1,2-trimetilenpirrolni gidrogenlash, pirrol va malon efiri kondensatsiyasidan olingan Mannix asoslarini qaytarish-halqalanish reaksiyalari natijasida olish mumkin.

Pirrolizidin uchlamchi amin sifatida osonlik bilan tuzlar va to'rtlamchi ammoniy asoslarini hosil qiladi. Masalan, uning tetraxloraurat, geksaxlor-platinat, pikrat, yodmetilatlarini olingan. Oksidlanganda u N-oksidi hosil qiladi. Pirrolizidinning to'rtlamchi tuzlariga ishqorlar ta'sirida halqa ochiladi, reaksiya mahsulotlarini gidrogenlanganda 1-metil-2-propilpirrolidin hosil bo'ladi.

Tarkibida pirrolizidin fragmenti tutgan alkaloidlar o'simliklarning 14ta oilasiga mansub 250ta turida va hayvonlar organizmida aniqlangan. Bu turdagi alkaloidlarga murakkabguldoshlar oilasidagi marjon daraxti (*бузинник, Ligularia*)

va sariqbosh (крестовник, *Senécio*), burachnikovix oilasiga mansub qoraidiz (*Cynoglossum*), geliotrop (*Heliotropium*) va traxelantus (*Trachelanthus*), dukkakililar oilasiga mansub krotolyariya (*Crotolaria*) o'simliklari kiradi.

Alkaloidlar - asosan o'simliklarda, ba'zan hayvon organizmida ham uchraydigan asosli xossaga ega, N atomi tutgan, favqulodda yuqori biologik faollik namoyon qiladigan o'ziga xos, geterotsiklik tuzilishdagi (ishqorga o'xshash) birikmalar sinfi. Alkaloidlar tarkibidagi N atomi odatda uchlamchi amin shaklida bo'lib, o'simlik tanasida limon, olma, oksalat, qahrabo va b. kislotalarining tuzlari holida uchraydi. Alkaloidlar o'simlik tanasidagi modda almashinishi mahsulotlari sifatida hosil bo'ladi. Odatda ikki pallali o'simliklar alkaloidlarga boy hisoblanadi.

Toza holda alkaloid ajratib olish qiyin jarayon. Alkaloidlar aralashmasini ajratish uchun odatda turli xromatografik va zamonaviy analitik usullar qo'llaniladi. Ko'pchilik alkaloidlar rangsiz kristall moddalardir, ular achchiq ta'mga ega, suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilar – efir, xloroform, benzolda eriydi. Ularning tuzlari esa suvda eriydi va organik erituvchilarda erimaydi. Alkaloidlarning aksariyati optik faol birikmalardir. Hozirda ma'lum alkaloidlarning ko'pchiligi tarkibida geterohalqalar bo'lib, ular geterohalqa tabiatiga ko'ra sinflarga bo'linadi (ilgari ular qaysi o'simlikdan ajratib olinganiga ko'ra sinflarga ajratilgan).



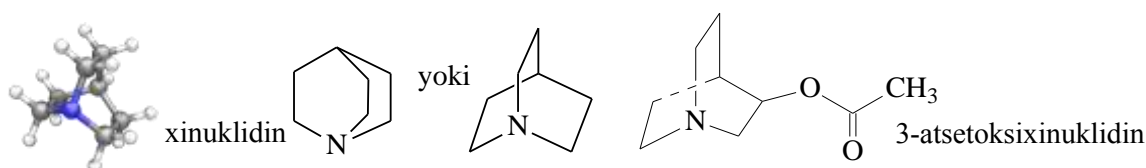
R. Robinson
(1886-1975)

1947y Nobel mukofoti sohibi R. Robinson tabiiy birikmalar kimyosi asoschilaridan biridir. Ko'pgina alkaloidlar, izoprenoidlar, antotsianlar tuzilishini o'rgangan, morfin, strixnin tuzilishlarini aniqlagan, atropin, kokain, pelargonidin va b. birikmalarni sintez qilish usullarini ishlab chiqqan. U taklif qilgan alkaloidlar biogenezi sxemasi shu sohadagi amaliy tajribalarga keng yo'l ochib bergan.

Pirrolizidin hosilalari kadaverin diaminidan biosintez jarayonida hosil bo'ladi. Uning 1ta molekulasi γ -aminomoy aldegidigacha oksidlanadi, u o'zgarishga uchramagan amin bilan Shiff asosini hosil qiladi. Ulardan oksidlanish, qaytarilish va halqalanish natijasida pirrolizidinlar hosil bo'ladi. Odatda o'simliklardagi pirrolizidin alkaloidlari bir (geliotrin) yoki ikki asosli (platifilin) polifunksional

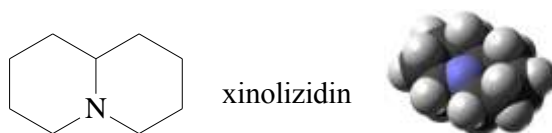
netsin kislotalari va nein spirtlarining murakkab efirlari bo'ldi. Pirrolizidin alkaloidlari 3 guruhga bo'linadi: efir bo'lmagan alkaloidlar, monokarbon kislotalarining murakkab efirlari, makrotsiklik diefirlar. Pirrolizidin alkaloidlari o'sma chaqiruvchi (kantserogen) va jigarni zaharlovchi (gepatotoksik) xossalarga ega. Ular jigarda metabolizmga uchraydi, biologik nukleofillar - oqsil va nuklein kislotalarga hujum qilib ularni parchalaydi. Ayrim pirrolizidin alkaloidlari tibbiyotda ishlatiladi. Masalan, *platifillin* va *sarratsin* (sariqbosh *Senecio* o'simligida uchraydi).

Xinuklidin (quinuclidine) tarkibida geteroatom - uchlamchi azot atomidir:



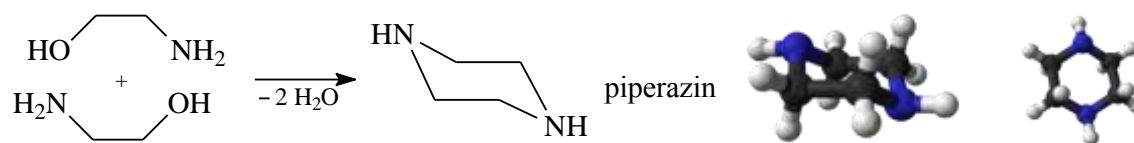
Xinuklidinning ba'zi hosilalari antiaritmik faollikka ega. Masalan, xinuklidil-3-difenilkarbinol gidrokloridi - *xifenadin* (fenkarol) antigistamin preparat. Oq, hidsiz, achchiq ta'mli kristall. Suv va spirda kam eriydi. 3-Benzoiloksixinuklidin (gidrokloridi) - *benzoklidin* dori vositasi, sedativ, gipotenziv, antiaritmik ta'sirlar namoyon qiladi. 3-Atsetoksixinuklidin salitsilati - *atseklidin* xolinomimetik xossaga ega, tananing xolinoreaktiv sistemasini stimullaydi. Uning samaradorligi morfandan qolishmaydi, qo'shimcha ta'sirlari yo'q. 2,2,6,6-Tetrametilxinuklidin yodmetilati (*imexin*) va gidrobromidlari (*temexin*) ganglioblokatorlar hisoblanadi.

Xinolizidin (quinolizidine) birikmasi tsitizin va paxikarpin kabi alkaloidlar tuzilishining asosini tashkil etadi. Uning hosilalari organizmda lizin aminokislotasidan sintez qilinadi. Xinolizidin kuchli asos sifatida kislotalar bilan tuz (pikratlar, xloroplatinatlar) hosil qiladi:



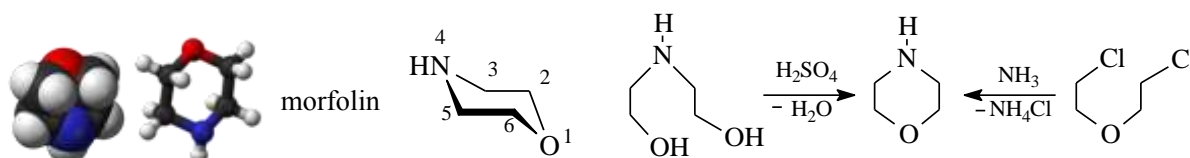
Piperazin (geksagidropirazin, dietilendiamin) $C_4H_{10}N_2$ alifatik tsiklik diamin bo'lib, aminlarga xos hidli, rangsiz, qattiq gigroskopik kristall modda. U suv va glitserinda yaxshi eriydi, etanolda kam eriydi. Suv bilan suyuq.T. $44^\circ C$ bo'lgan geksagidrat hosil qiladi. Suvli eritmaları asos xossalari namoyon qiladi:

$pK_{a1}=9.83$, $pK_{a2}=5.56$. Etilendiamin va polietilenpoliaminlarning halqalanishidan piperazin sintez qilinadi. Uni mono-, di- va trietanolaminlarning degidratlanishidan olish mumkin:



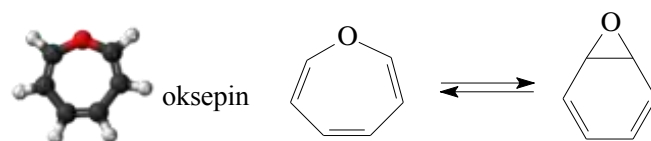
Piperazin ammiak va 1,2-dixloretandan etilendiamin olishda qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Piperazin alkillash, nitrozirlash, N-H bog'i bo'yicha xlorlash reaksiyalariga kirishadi. Uning degidrogenlanishidan pirazin olish mumkin. Sanoatda piperazin korroziya ingibitori, xloropren polimerlanishini tezlashtiruvchi, yuqori temperaturada suyuqlanadigan poliamid sopolimerlari olishda ishlatiladi. Piperazin va uning tuzlari tibbiyot va veterinariyada gelmintga qarshi vositalar sifatida qo'llaniladi. Piperazin halqasi bir qator dori moddalari (og'riq qoldiruvchi, spazmolitik, psixotrop (frenolon, triftazin) va o'smaga qarshi (dipin, prospidin, spirazidin) vositalar tarkibiga kiradi.

Morfolin $HN(CH_2CH_2)_2O$ (dietilenimid oksidi, 1,4-oksazinan, tetragidro-1,4-oksazin, gidrooksazin-1,4; morpholine) molekulasida kreslo konformatsiyasiga ega:



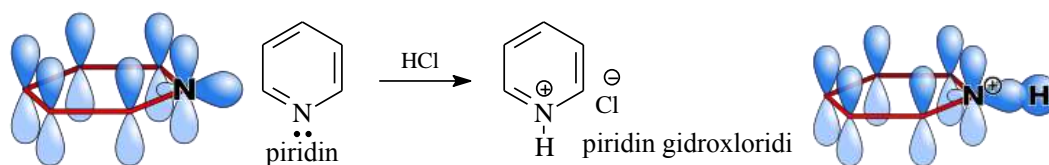
Morfolin dietanolaminning degidratlanishidan yoki bis(2-xloretil)efirdan olinadi. U organik sintezda qutbli erituvchi va katalizator bo'lib xizmat qiladi. Masalan, geminal ditiollar olishda morfolin asos tabiatli katalizator, linezolid antibiotigi va o'smaga qarshi *Gefitinib* vositasini olishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi. Morfolinning ko'pgina kimyoviy reaksiyalari ikkilamchi aminlarnikiga o'xshash bo'ladi. Kislorod atomining elektron tortuvchi ta'siri sababli azot atomining nukleofilligi va asosliliigi piperidinga nisbatan kam bo'ladi. U barqaror xloramin hosil qiladi. Morfolin enaminlar olishda, korroziya ingibitori va pH ni boshqaruvchi sifatida qo'llaniladi.

Geterotsiklik 7 a'zoli birikmalar vakili *oksepin* aromatik xossaga ega emas. Oksepin muvozanatdagi sistemada tebranuvchi bog'lar hisobiga benzol oksidiga o'tib turadi:



3. Geterohalqali birikmalarda aromatiklik

Benzol va naftalinning azaanaloglari bo'lgan piridin, pirazin, pirimidin, xinolin, izoxinolin va b.lar Xyukkel qoidasiga bo'ysinuvchi aromatik geterotsiklik birikmalardir. Ularda azot atomining bo'linmagan juft elektronlari tsiklik delokallangan kon'yugirlangan π -elektronlar sistemasining hosil bo'lishida ishtirok etmaydi va bu birikmalar asosli xossaga ega bo'ladi:



Piridin (pyridine) molekulasida aromatik halqa hosil bo'lishida barcha C atomlari va N atomining 1tadan p-elektronlari qatnashadi. Azot atomining bo'linmagan elektron jufti esa sp^2 -gibrid orbitalarning birida bo'lib, aromatik sekstet hosil bo'lishida ishtirok etmaydi. Bunday azot atomi *piridin azot atomi* deyiladi.

Besh a'zoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar: pirrol, furan, tiofen va selenofenda esa N, O, S, Se atomlarining juft elektronlari delokallangan kon'yugirlangan aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashadi. Masalan, *pirrol* molekulasida barcha C atomlari va azot sp^2 -gibridlangan. Halqadagi har bir atom halqa tekisligida yotuvchi 3ta σ -bog' hosil qiladi. Bunda C va N atomlarida 1tadan gibridlanmagan p-orbitallar o'zaro parallel joylashib, halqa tekisligiga perpendikulyar holatni egallaydi. C atomlarining gibridlanmagan p-AOda (p-atom orbitali) 1tadan, azotning p-orbitalida esa 2ta elektron (bo'linmagan elektron juft) bo'ladi. p-Orbitallarning o'zaro qoplashishidan halqadagi barcha atomlarni qamrab olgan, yagona delokallangan 6 elektronli bulut hosil bo'ladi. Gibridlanmagan p-

orbitalida elektron juftga ega sp^2 -gibridlangan azot atomi *pirrol azot atomi* deyiladi.

Demak, geteroatomlarning juft elektronlari aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashsa, *pirrol tipidagi geteroatom*, bu juft elektron aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashmasa *piridin tipidagi geteroatom* deyiladi.

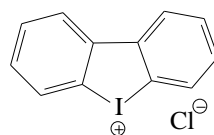
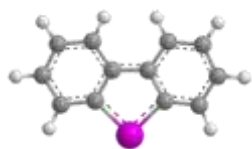
Juft elektronlarning protonlanishi natijasida pirrol, tiofen va furanlarda aromatiklik yo'qoladi.

Tarkibidagi geteroatomning juft elektronlari aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashsa (donor) va natijada C atomlarida elektron zichliklar ortsa, bunday geterotsikl *π -elektronlarga boy geterotsikllar* deyiladi (Albert, 1958y). Ularga pirrol, furan, tiofen tipidagi geterotsiklik birikmalar kiradi (halqadagi 5ta atom uchun 6ta elektron).

Geteroatom aromatik halqa C atomlaridagi elektron zichlikni kamaytiradigan geterotsikl *π -elektronlarga tanqis geterotsikl* deyiladi. Piridin tipidagi N atomiga ega bo'lgan geterotsiklik birikmalar shu turga kiradi (halqadagi 6ta atom uchun 6ta elektron).

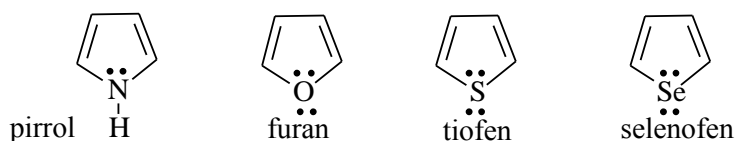
Geterotsiklik birikmalarda geteroatom o'lchami va elektromanfiyligi C atomidan farq qilishi sababli π -elektronlar zichligi halqa bo'ylab notekis taqsimlanadi. Bu ularning reaksiya qobiliyatlariga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Masalan, karbotsiklik aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'lsa, geterotsiklik birikmalar elektrofil va nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Karbotsiklik birikmalar halqasi mustahkam bo'lgani holda, geterotsiklik birikmalar qatorida halqa ochilishi va qayta yopilishi reaksiyalari ham uchraydi.

Galogen atomlari ham halqada geteroatom sifatida qatnashishi mumkin. Masalan, *difenilyodoniyl xlorid* aromatik yod tutgan birikmadir. U flavin tutgan fermentlar (NO-sintazalar va NADF-oksidadalar) uchun kuchli qaytar ingibitor xossasiga ega:



4. Besh a'zoli bir geteroatomli aromatik geterohalqali birikmalar

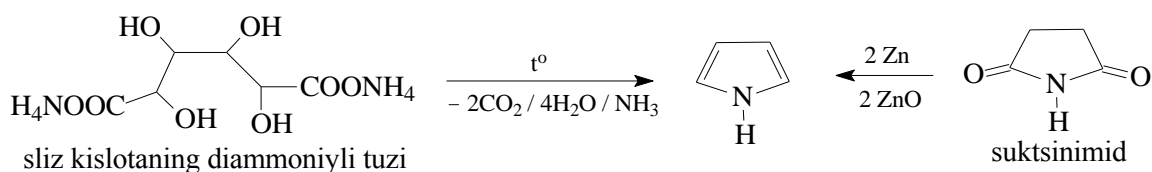
Bu sinf birikmalarining elektron tuzilishi, olinish usullari va reaksiya qobiliyatlari bir-biriga o'xshash bo'ladi. Besh a'zoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen, selenofen) π -elektronlarga boy geterotsiklik birikmalardir:



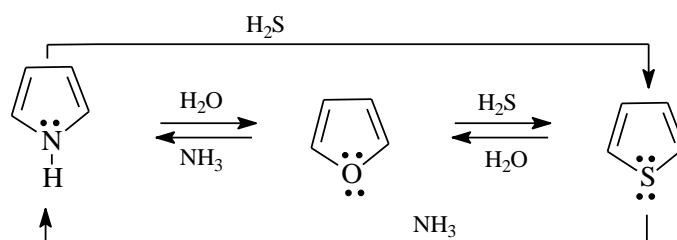
O'simlik va hayvon organizmida pirrol birikmalari katta ahamiyatga ega. Pirrol yadrosi qon gemoglobini (gem) va o'simlik barglarining yashil pigmenti – xlorofill, shuningdek, turli alkaloidlar tarkibiga kiradi.

Pirrol (pyrrole) xloroformga o'xshash hidli, rangsiz suyuqlik. Suvda oz, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn.T. 130°C, havoda oksidlanish tufayli tezda qorayadi.

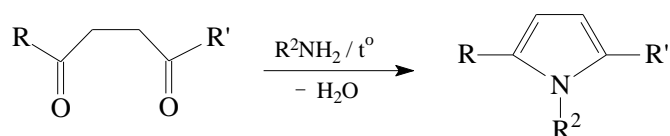
Pirrol sanoatda furanga ammiak ta'sirida, shuningdek, toshko'mir smolasini fraktsiyalarga bo'lib haydash natijasida olinadi. Sliz kislotasining ammoniyli tuzini qizdirish va Zn kukuni ishtirokida suktsinimidni haydash natijasida sintetik usulda ham pirrol olish mumkin:



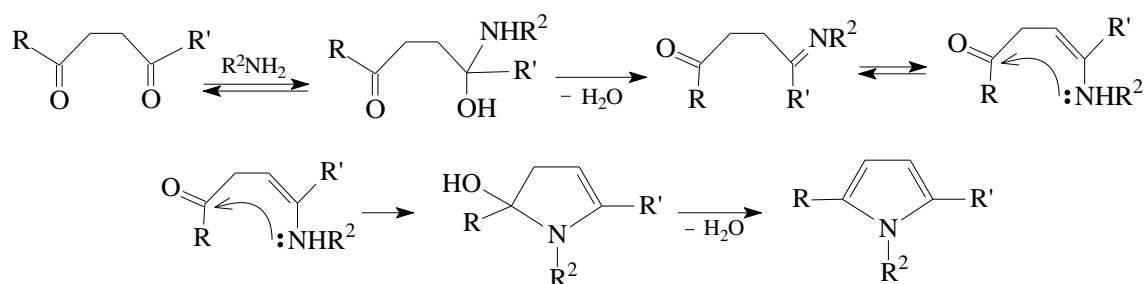
Pirrol, furan va tiofenlar Al_2O_3 katalizatorligida (400-500°C) bir-biriga o'tadi (Yuryev).



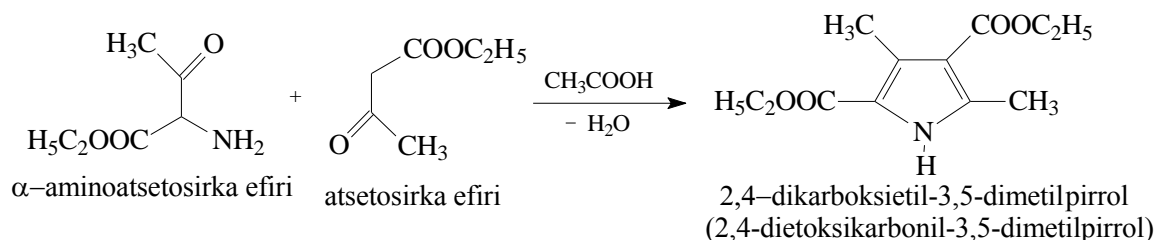
2,5-Holatlarda almashgan pirrollar 1,4-dikarbonil birikmalarining ammiak va aminlar bilan o'zaro ta'siridan olinadi (Paal-Knor sintezi):



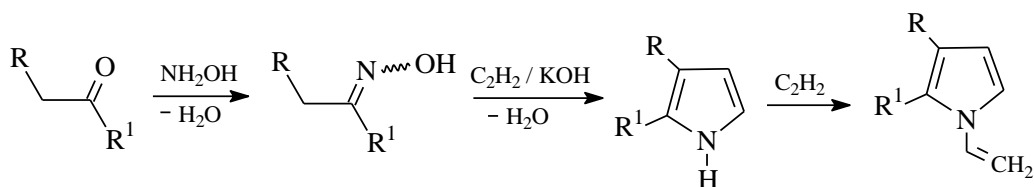
Reaksiya mexanizmi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi: aminoguruhning karbonil markazga nukleofil hujumidan *yarimaminal*, undan suv ajralishi natijasida *imin*, iminning izomerlanishidan *enamin*, enaminning aminoguruhi 2-karbonil markazga nukleofil hujum qilishi va halqalanish natijasida *digidropirrol*, undan suv chiqib ketib, pirrol halqasi hosil qilinadi. Oxirgi bosqichda suv osonlik bilan ajraladi, chunki energetik jihatdan qulay aromatik sistema hosil bo'ladi.



1,4-Dikarbonil birikmalarning kislotali muhitda furanlarga aylanishi ham shunga o'xshash holda sodir bo'ladi. α -Amino- β -ketoefirning β -ketoefir bilan kondensatsiyasidan almashgan pirrollar olinadi (Knor). Masalan:

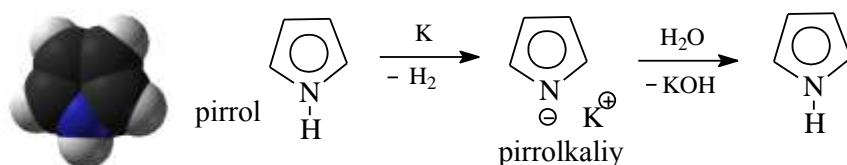


Atsetilening kuchli asoslar ishtirokida keton oksimlari bilan o'zaro ta'siridan pirrol halqasi hosil qilinadi (Trofimov reaksiyasi). Ushbu geterotsiklizatsiya jarayoni 70-120°C da DMSO eritmasida olib boriladi.

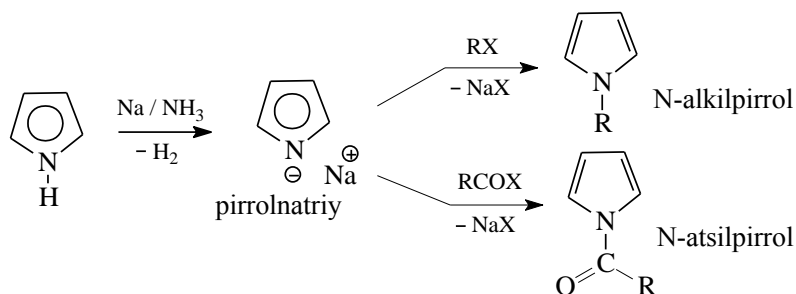


Geterotsiklik birikmalardagi kislota-asos xossalari geteroatomlarning elektron tuzilishi bilan bog'liq. Azot atomidagi bo'linmagan juft elektronning tsiklik delokallangan π -elektronlar sistemasida qatnashishi sababli pirrolida asoslik xossa

juda sust namoyon bo'ladi ($pK_a=16.5$). Aksincha, azot atomi bo'linmagan elektron juftining aromatik sistemadagi ishtiroki natijasida N-H bog'i qutbliligi va vodorodning harakatchanligi ortib, pirrolda kuchsiz NH-kislotalik xossa paydo bo'ladi. Shu sababli pirrol ishqoriy metallar va kuchli asoslar ta'sirida tuzlar (Na, K, NaOH va NaNH_2 bilan pirrolnatriy, pirrolkaliy) hosil qiladi. Bu tuzlar oson gidrolizga uchraydi:

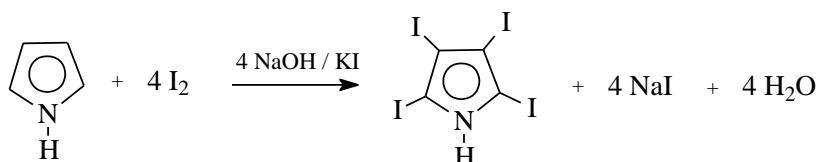


Ushbu tuzlardan N-alkil- va -atsil-pirrollar olish mumkin:



Pirrol va furanga kuchli mineral kislotalar (masalan, HCl, H_2SO_4) ta'sir qilinganida H^+ halqaning α -holatiga birikishi natijasida aromatik sistema buzilib, beqaror dien hosil bo'ladi va u tezda qora tusli polimerga o'tadi. Bu xossa "atsidofoblik" – "kislotaldan qo'rqish" deb ataladi. Aromatik halqaga elektronaktseptor guruhlar (NO_2 , CHO, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$) kiritilishi natijasida atsidofoblik kamayadi. Tiofen yadrosi S atomining elektron tuzilishidan kelib chiqqan holda kislotalar ta'siriga chidamli bo'ladi va atsidofoblik xossalarini namoyon qilmaydi.

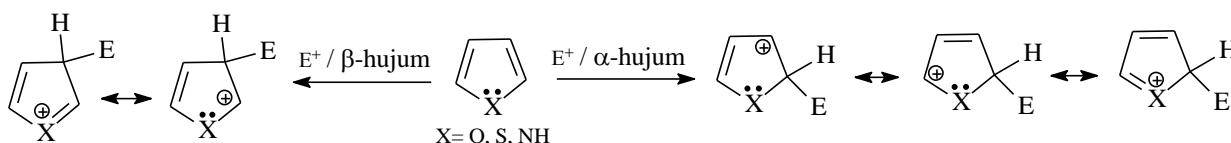
Besh a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalarning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati yuqori bo'lganligidan ular *superaromatik birikmalar* ham deyiladi. Kuchsiz elektrofil agent bo'lgan yod molekulasida ishqoriy muhitda pirrol yadrosining barcha vodorod atomlarini almashtiradi:



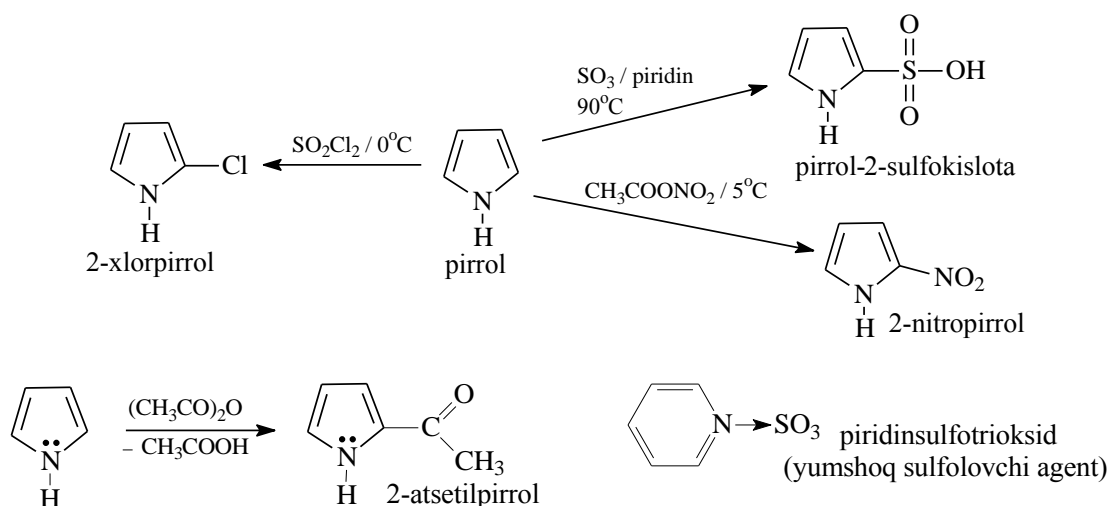
Tiofen, furan va pirrollarni bromlash reaksiyalarining tezliklarini benzolga solishtirilganda quyidagicha qiymatlar olingan:

Birikma:	Benzol	Tiofen	Furan	Pirrol
Bromlash reaksiyasi tezligi:	1	5	120	10 ⁸

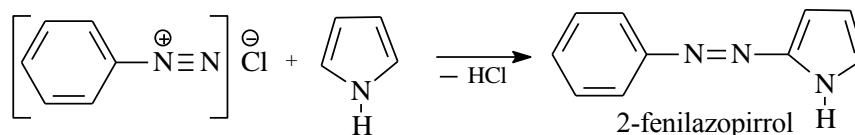
Elektrofil almashinish reaksiyalari α -holatda sodir bo'ladi. α -C atomi ishtirokida hosil bo'ladigan σ -kompleks "+" zaryadning delokallanish imkoniyatlari kattaligi sababli barqaror bo'ladi:



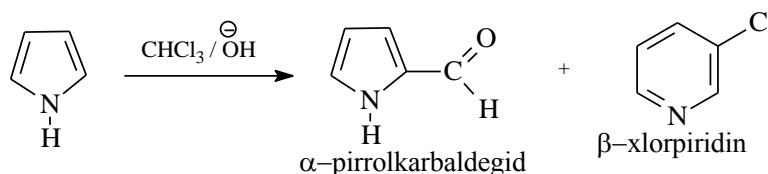
Pirrol va furanni sulfolash va nitrolash reaksiyalari piridin eritmasida piridinsulfotriksid $C_5H_5N \cdot SO_3$ yoki atsetilnitrat ta'sirida olib boriladi:



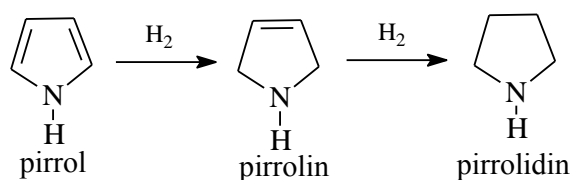
Pirrol fenol kabi azobirikish reaksiyalariga ham kirishadi:



Pirrolga ishqoriy muhitda xloroform ta'sir qilinsa formillanish bilan bir qatorda halqaning kattalashishi va β -xlorpiridin hosil bo'lishi kuzatiladi:

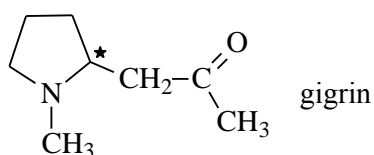


Pirrolni qaytarish natijasida *pirrolin* va *pirrolidinlar* olinadi:

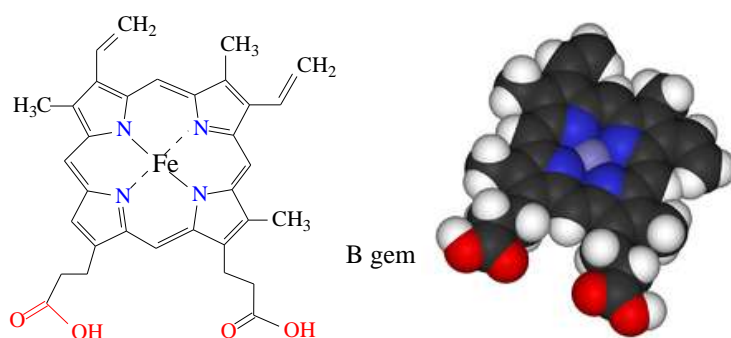


Bu mahsulotlarda aromatiklik yo'qolib, asosli xossalar yorqin namoyon bo'ladi, ular oddiy aminlar kabi kislotalar bilan ammoniy tuzlarini hosil qiladi.

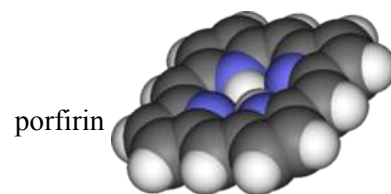
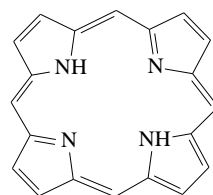
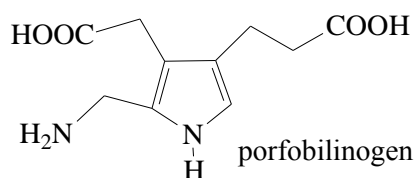
Pirrolidin halqasi tutgan nisbatan sodda tuzilishdagi *gigrin* alkaloidi Janubiy Amerikaning koka o'simligidan ajratilgan, uning kam miqdorlari umumiy doiradagi stimulyator ta'siriga ega:



Porfirinlar – tabiiy va sintetik tetrapirrol (*porfin*) birikmalari bo'lib, azotli bo'yoqlar hisoblanadi. Ular gemoglobin, xlorofill, ba'zi fermentlar molekulasining oqsil bo'lmagan qismi tarkibiga kiradi. Tirik hujayrada xlorofill va gem porfobilinogendan sintez qilinadi. Gemlardan birining tuzilishi quyidagicha:



Porfirinlar asosida katalizatorlar, sensorlar, dori vositalari, organik yarimo'tkazgichlar, suyuq kristallar va optika materiallari olingan. Porfirinlar vakili bo'lgan gem gemoglobin, mioglobin, tsitoxromlar tarkibiga kiradi. Porfirin skeleti o'simlik pigmentlari (xlorofill, feofitin, feoborbid) asosini tashkil etadi, ularni fotosintezning ba'zi bosqichlarini modellashtirishda ishlatish mumkin. Ba'zi porfirin hosilalari onkologik kasalliklarni davolashda katta qiziqish uyg'otadi. Masalan, *dimegin* rak hujayralarini tanlab fotosensibilizatsiya qiladi. Bundan foydalanib o'smali to'qimaga lazer nuri ta'sir ettirib uni yo'qotiladi:



Pirrol halqasi tutgan o'simliklarning yashil pigmenti *xlorofill* 3 xil modifikatsiyada bo'ladi (Bertselius, 1837y), u koordinatsion (kompleks) birikma (Shank, 1889y); 1906y Tsvet xlorofillni 2ta fraktsiyaga: α -va β -xlorofillarga ajratgan.

Xlorofill (chlorophyll) ishtirokida fotosintez jarayoni sodir bo'ladi. Barcha fotosintezlovchi organizmlarda (o'simliklar, suv o'tlari, tsianobakteriyalar), fotoavtotrof bakteriyalar tarkibida xlorofill bo'ladi. Kimyoviy tabiatiga ko'ra u ikki asosli xlorofillin kislotasi va 2ta spirtning (metil va fitol) murakkab efiridir. Xlorofillar porfirin tuzilishiga ega va tuzilishi jihatidan gemga yaqin. Masalan, *xlorofill a* C₁₀ atomida karboksimetil guruhi, C₇ da propion kislotasining fitol efiriga ega. Yumshoq sharoitda magniyni chiqarib yuborish natijasida xlorofilldan *feofitin* hosil bo'ladi. Fitol efir bog'i gidroliz qilinganida *xlorofillid* (metall atomi bo'lmagan xlorofillid - *feoforbida* deyiladi) olinadi.



R. Vilshtetter
(1872-1942)

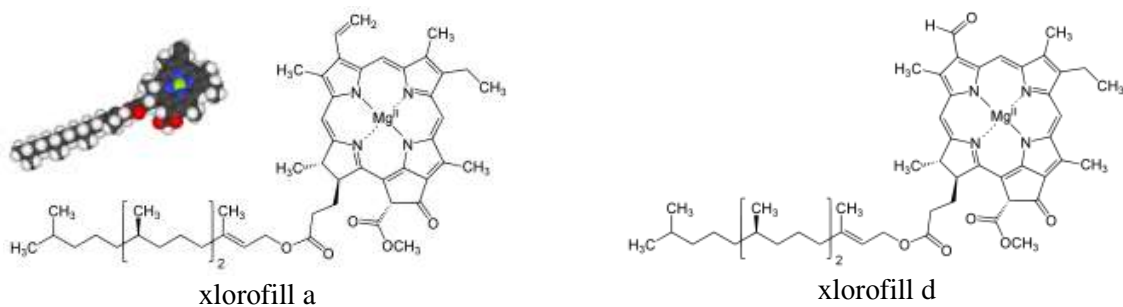
1915y Nobel mukofoti sohibi Vilshtetter (Willstätter) xlorofill va boshqa o'simlik bo'yoqlari ustida tadqiqotlar olib borgan. Tropin guruhi alkaloidlarining bir-biriga o'tishini o'rgangan. Kokain, ekgonin tuzilishlarini aniqlagan, anor alkaloidi – psevdopeleterinni o'rgangan. Alitsiklik uglevodorodlar (tsiklobutan, tsiklookten va tsiklooktatetraen) sintez qilgan. Xlorofill kristalini birinchi bo'lib ajratgan, tuzilishini isbotlagan, α -va β -xlorofillar mavjudligini tushuntirib bergan. Antotsianlar flavonlarning uglevod hosilalari ekanligini ochib bergan. O'simlik gullari rangi 3ta antotsianga (pelargonidin, delfinidin va tsianidin) bog'liqligini ko'rsatib bergan. Kristall fermentlar olishga uringan. Tsellyuloza gidrolizidan ayrim polisaxaridlarni ajratib olgan.

Barcha xlorofillar yorqin rangli bo'lib, kuchli fluorestsentsiya beradi. Ularga xos yutilish chiziqlarining mavjudligidan pigmentlarni sifat va miqdoriy tahlil qilishda foydalaniladi. YuQX yordamida ekstrakt namunalariidagi xlorofillni tez aniqlash mumkin. Xlorofillar yorug'likka chidamsiz, ular metanol yoki etanol eritmalarida havo ta'sirida allomer xlorofillargacha oksidlanadi.

Xlorofillar oqsillar bilan *in vivo* komplekslarini hosil qiladi, ularni shu holda ajratib olish mumkin. Xlorofillarni organik erituvchiga suv yoki Ca²⁺ qo'shib kristallanadi.

Xlorofill	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c1</i>	<i>c2</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Formula	C ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄ Mg	C ₅₅ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg	C ₃₅ H ₃₀ O ₅ N ₄ Mg	C ₃₅ H ₂₈ O ₅ N ₄ Mg	C ₅₄ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg	C ₅₅ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg
C ₂ guruh	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CHO
C ₃ guruh	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-CHO	-CH=CH ₂
C ₇ guruh	-CH ₃	-CHO	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
C ₈ guruh	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
C ₁₇ guruh	-H ₂ CSH ₂ COO-fitol	-H ₂ CSH ₂ COO-fitol	-HS=CHCOOH	-HS=CHCOOH	-H ₂ CSH ₂ COO-fitol	-H ₂ CSH ₂ COO-fitol
C ₁₇ -C ₁₈ bog'	Oddiy	Oddiy	Qo'sh	Qo'sh	Oddiy	Oddiy
Tarqalishi	Hamma erda	Ko'pchilik yer o'simliklarida	Ayrim suvo'tlari	Ayrim suvo'tlari	Tsianobakteriyalar	Tsianobakteriyalar

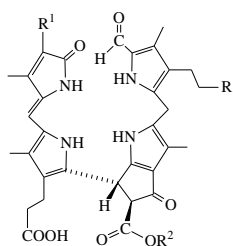
Xlorofill b – sariq rangli bo'lib, asosan spektrning ko'k sohasida yorug'likni yutadi, fotosintezda quyosh energiyasining to'planishiga xizmat qiladi. U xlorofill *a* ga nisbatan karbonil radikallari mavjudligi sababli qutbli erituvchilarda nisbatan yaxshi eriydi. *Xlorofill d* shakli 1996y kashf etilgan bo'lib, tsianobakteriyalarning yagona *Acaryochloris marina* turida uchraydi. Xlorofill *d* 710nm sohada **qizil** yorug'likni yutadi. Tarkibida xlorofill *d* tutgan organizmlar chuqur suv havzalarida yashashga moslashgan, bunda fotosintez energiyasi qizil nur hisobiga ta'minlanadi.



Tirik organizmlarning xlorofill va uning hosilalarini saqlashi va to'plashi bu birikmalarning muhim ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatadi. Keyingi vaqtlarda xlorofill preparatlarini tibbiyotning turli sohalarida qo'llash ortmoqda. Xlorofill preparatlarining hayvon organizmidagi fermentlarga (jumladan, inson qonidagi fibrinolitik fermentlar) boshqaruvchi ta'siri aniqlangan. Xlorofillning metall hosilalari ta'sirida kobra zahri va stafilokokk, benzpiren ta'sirida chaqirilgan mutageniz ingibirlanishi aniqlangan. Uning Cu, Fe va Na tuzlari xolesterin miqdorini kamaytirishi topilgan. Xlorofill hosilalari shamollashga qarshi, jarohatlarni (jumladan o'simlikdagi) tiklashda, qon kasalliklarida, onkologiya va stomatologiyada ham qo'llaniladi.

Natriy xlorofillin – sovunlangan xlorofill va alifatik, smola kislotalarining natriyli tuzi mahsuloti. U xlorofillning suvda eruvchan hosilasidir. Suvli eritmasi stomatologiyada ishlatiladi.

Barglarning yashilligi yo'qolganida xlorofill rangsiz tetrapirrollarga aylanadi. Ularning umumiy formulasi quyidagicha:



Rangsiz tetrapirrollar



Xlorofill miqdorini aniqlash uskunolari

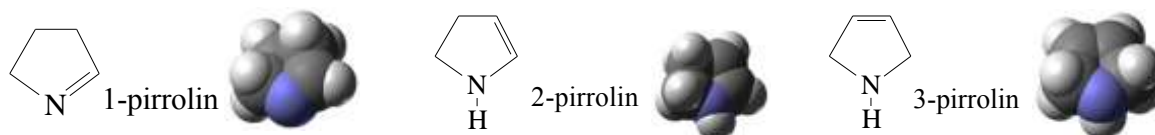


X. Fisher
(1881-1945)

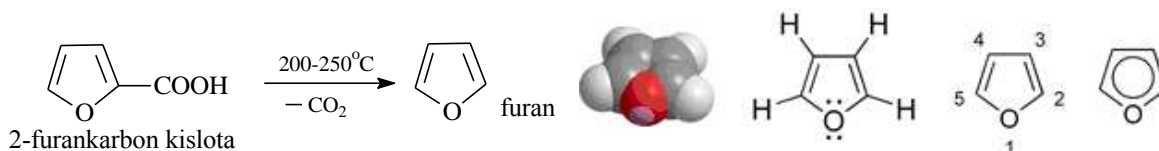
1930y Nobel mukofoti sohibi, organik va bioorganik kimyogar X. Fisher (H. Fischer)ning asosiy ilmiy ishlari pirrol va uning hosilalari kimyosiga bag'ishlangan. Porfirin, qonning bo'yoq moddasi - gemin va o't suyuqligi - bilirubinni sintez qilgan. Qon gemoglobini globin oqsili va temir kompleksi – gemindan iboratligini isbotlagan. α - va β -xlorofillar tuzilishini aniqlagan.

Pirrolning gidrogenlanishidan *pirrolinlar* (digidropirrollar) – besh a'zoli bitta qo'sh bog'li geterotsiklik birikmalar olinadi. Pirrolin halqasi *tienamitsin* antibiotigi tarkibiga kiradi.

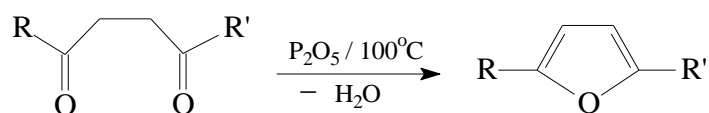
Tarkibida 1tadan N va qo'sh bog' tutgan 5 a'zoli geterotsiklik birikmalar qo'sh bog' o'rniga ko'ra quyidagicha nomlanadi:



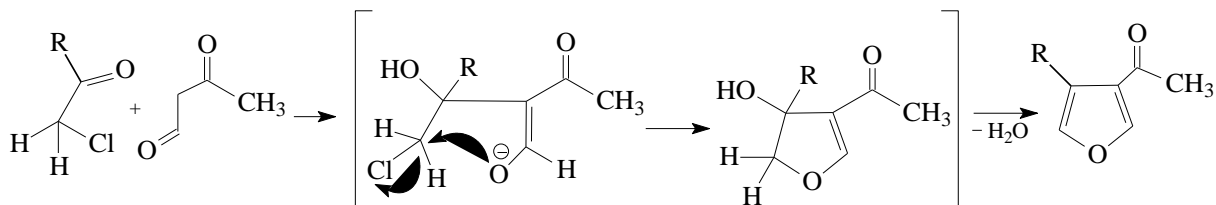
Furan (C_4H_4O , furan) o'ziga xos (xloroform) hidli rangsiz, yonuvchan suyuqlik, qayn.T. $32^\circ C$. Suvda kam, spirt va efirda yaxshi eriydi. Furan pentozanlar yoki yog'ochni quruq haydash mahsulotlaridan, jumladan, 2-furankarbon (pirosiliz) kislotani dekarboksillab olinadi:



Furankarbon va pirrolkarbon kislotalari oson dekarboksillanadi. Furanni gaz fazada furfurolning dekarbonillanishidan ham olinadi. Almashgan furanlar asosan 2 usulda olinadi. Paal-Knor sintezi - 1,4-dikarbonil birikmalarining kislota tabiatli katalizatorlar (P_2O_5 , $ZnCl_2$, kislota tabiatli ion-almashinish smolalari) ishtirokida halqalanishi:

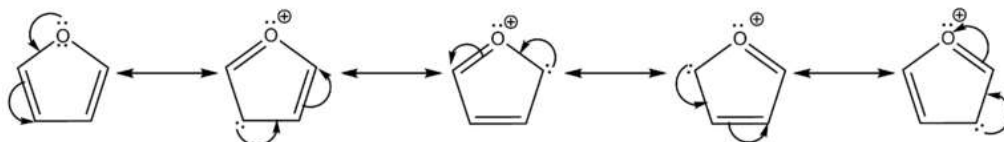


Feyst-Benari sintezi - α -galogenketonlarning 1,3-dikarbonil birikmalar bilan reaksiyalari asoslar ta'sirida boradi:

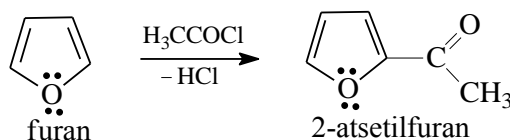


3-Atsilfuranlar aldol kondensatsiyasida hosil bo'ladi. Reaksiyada karbonil komponent sifatida α -xlorketon, metilen komponent sifatida esa 1,3-dikarbonil birikma qatnashadi. Kondensatsiyadan keyin ichkimolekulyar halqalanish (xlarning enolyat-anionga nukleofil almashinishi) va suv chiqib ketishidan furan halqasi hosil bo'ladi.

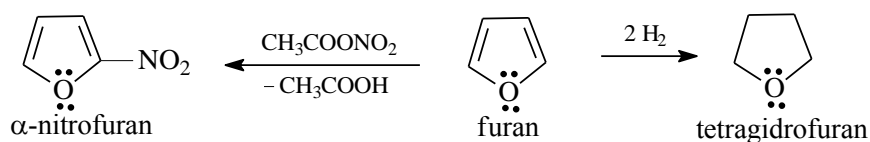
Furan katta amaliy ahamiyatga ega birikmalar sinfining dastlabki vakili (furfurol, tetragidrofuran, α -metilfuran - silvan) bo'lib, birinchi marta 1870y sintez qilingan, 6 p-elektronli aromatik birikmadir.



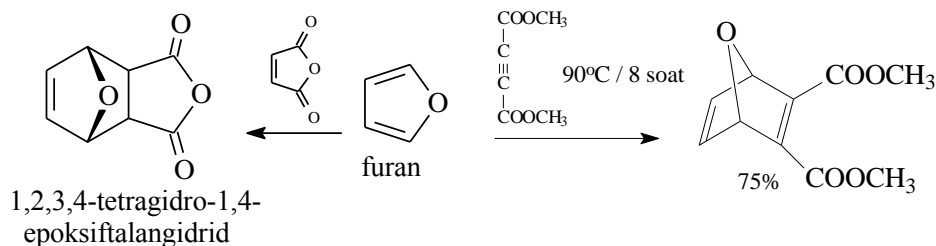
Furan tiofenga nisbatan beqaror. Chunki elektromanfiyligi katta bo'lgan O atomi π -elektronlarning halqa bo'ylab tekis taqsimlanishiga to'sqinlik qiladi. Shu bilan birga furanda elektrofil almashinish reaksiyalari benzol, tiofenlarga nisbatan oson ketadi. Bunga furan halqasining α -C atomlaridagi elektron zichlikning kattaligi sabab bo'ladi. Furanning nisbatan beqarorligi sababli elektrofil almashinish reaksiyalari past haroratda olib boriladi. Masalan:



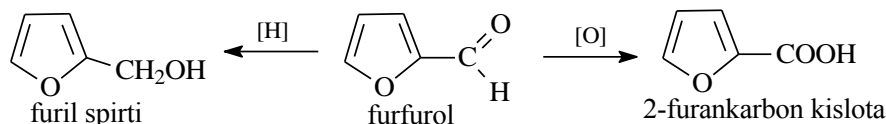
Furanni galogenlash, nitrolash, sulfolash reaksiyalari pirrolnikiga o'xshash tarzda borib, α -almashgan mahsulotlarga olib keladi. Masalan, u atsetilnitrat (sirka va nitrat kislotalar angidridi) ta'sirida oson nitrolanadi:



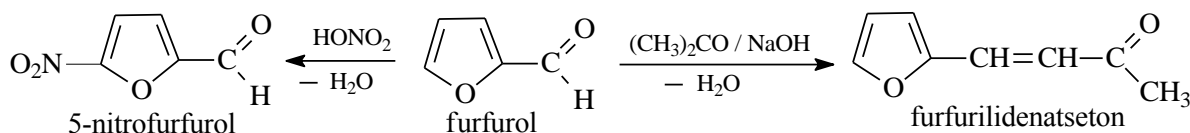
Furan qo'sh bog'lari bo'yicha birikish reaksiyalariga ham kirishadi. Uning gidrogenlanishidan tetragidrofuran hosil bo'ladi. Furan kon'yugirlangan dienlarga xos Dils-Alder reaksiyasiga ham kirishadi. Masalan, u malein anhidridi bilan shunday birikish mahsulotini hosil qiladi.



Furanning muhim hosilalaridan biri *furfurol* (furan-2-karboksaldegid) och-sariq rangli, yangi yopilgan javdar non hidli, moysimon suyuqlik, qayn.T. 162°C, suyuq.T. -38.7°C. U havo, yuqori harorat va yorug'lik ta'sirida tezda qorayadi va smola hosil qiladi. Furfurol somon, yog'och, paxta shulxasi va boshqa mahsulotlar tarkibidagi pentozan polisaxaridlarini kislotali gidroliz qilish orqali olinadi. U barcha aromatik aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Masalan:



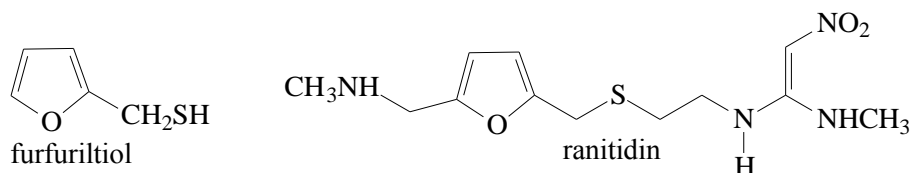
Furfurol boshqa aldegid va ketonlar bilan aldol-kroton kondensatsiyasiga kirishadi. Masalan, uning suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligida atseton bilan reaksiyasidan furfurilidenatseton hosil bo'ladi:



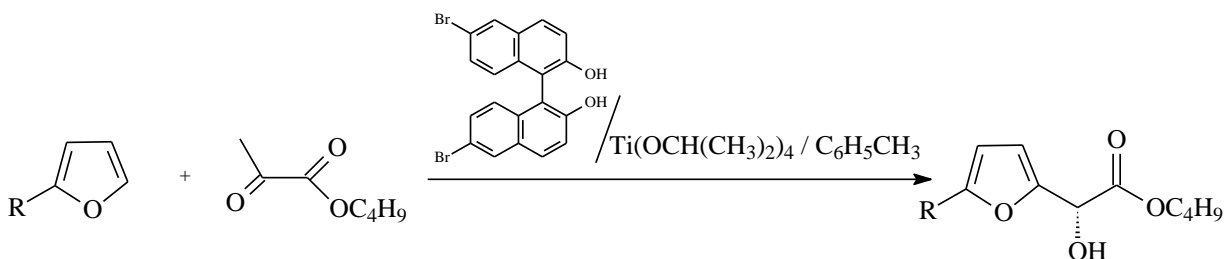
Furfurol erituvchi sifatida, organik sintezda, plastmassalar va dorivor preparatlar (*furatsilin*) olishda ishlatiladi.

Furil spirtining kislotali muhitdagi kondensatsiyasidan polimer mahsulotlar (furan smolalari) hosil bo'ladi. Ularning tuzilishi fenol smolalariga o'xshash – geterohalqalar metilen CH₂ guruhlari orqali bog'langan. Bu smolalarni kislotalar (toluolsulfokislova) katalizatorligida qizdirilganda qo'sh bog'lar ochilib, ularning

yangi tikilishi sodir bo'ladi. Natijada polimer erimaydigan holatga o'tadi. Bunday polimerlar shisha va ko'mirplastlar, yog'och-tola plitalarini presslashda ishlatiladi. Qattiq holdagi furan polimerlari kimyoviy inert (300°C) bo'lib, bu xususiyat ularni korroziya va olovbardosh germetik va mastiklar sifatida ishlatish imkonini beradi. *Furfuriltiol* qovurilgan kofe hidini beradi, *ranitidin* oshqozon yarasida samarali dori vositasidir:

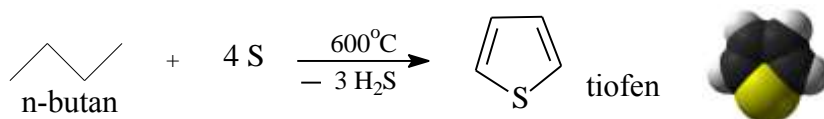


2-Alkil- va -arilfuranlarni glioksilatlar bilan alkillash orqali 2-furil-gidroksiatsetatlar olish mumkin:



Furan kislotalar ta'sirida oson polimerlanadi. U tetragidrofuran sintezida oraliq mahsulot bo'lib, pirrol olishda ishlatiladi. Furan halqasi *vitamin C* [(5*R*)-[(1*S*)-1,2-digidroksietil]-3,4-digidroksifuran-2(5*H*)-on] tarkibiga kiradi.

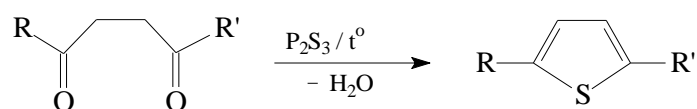
Tiofen (thiophene) toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi, benzol hidiga ega rangsiz suyuqlik, suyuq.T. -38.2°C; qayn.T. 84°C. Uglevodorodlar va boshqa organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi. 2-Metiltiofen (qayn.T. 112°C) va 3-metiltiofenlar (qayn.T. 112°C) rangsiz suyuqliklar bo'lib, ko'pgina organik erituvchilarda eriydi. Tiofen toshko'mirni kokslash va yonuvchi slanetslarni parchalash mahsulotlaridan ajratib olinadi. Uni sanoatda butan va oltingugurt bug'laridan sintez qilinadi:



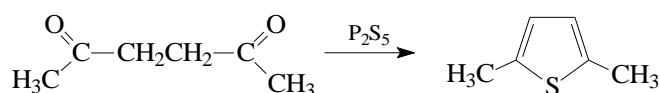
Dastlab S ta'sirida uglevodorod degidrogenlanadi, so'ngra to'yinmagan uglevodorodga H₂S birikadi. Bu usulda uglerod atomlari soni 5tdan oshmagan

uglevodorodlar ishlatilishi mumkin, chunki C soni bundan ortganida reaksiya sharoitida kreking sodir bo'ladi.

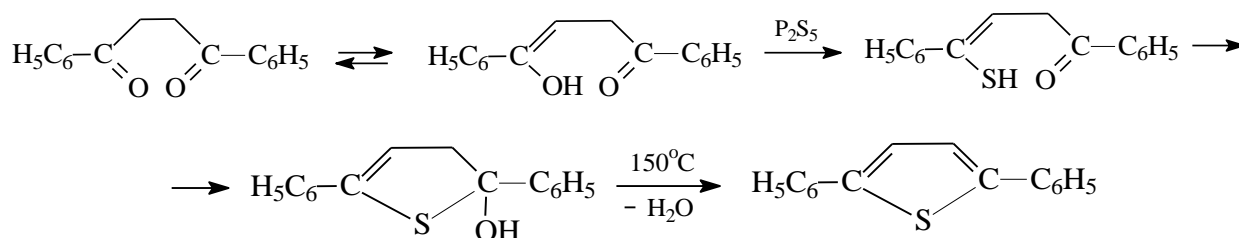
Furan, atsetilen yoki 1,3-butadien va H₂S aralashmasini Al₂O₃ ustidan o'tkazib tiofen olish mumkin. 1,4-Dikarbonil birikmalarning P₂S₅ ta'sirida halqalanishi ham tiofen hosilalariga olib keladi (Paal-Knor).



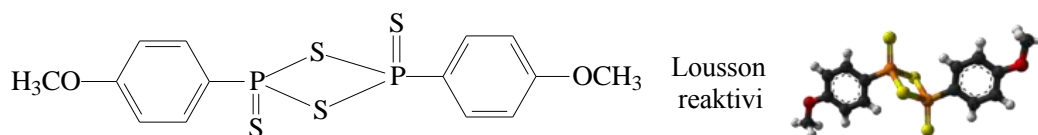
Masalan:



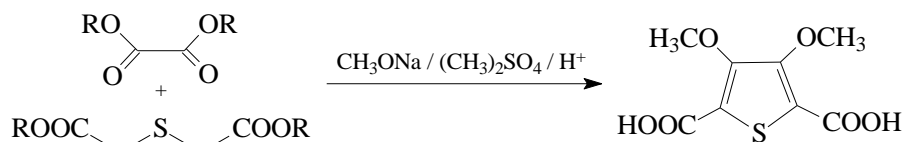
1,2-Dibenzoiletanga P₂S₅ ta'sirida 2,5-difeniltiofen olish mumkin.



Oltinugurt kirituvchi sifatida Lousson reaktivi ham ishlatiladi:



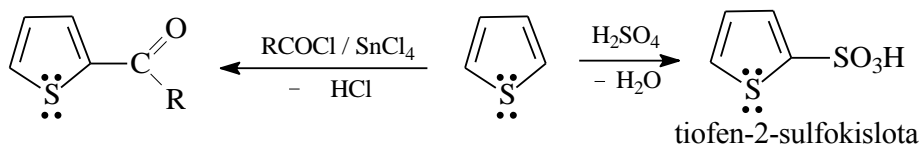
Dialkiltioatsetatning ishqoriy muhitda 1,2-dikarbonil birikma (oksalat kislota efiri) bilan o'zaro ta'siridan almashgan tiofenlar olinadi (Xinsberg usuli):



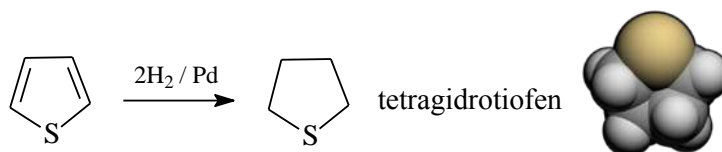
Asos ta'sirida dialkiltioatsetatdan binukleofil dianion hosil bo'ladi, u elektrofil karbonil markazlarga hujum qiladi.

Tiofenda aromatik barqarorlik xossa pirrol va furanga nisbatan kuchli ifodalangan. Elektrofil almashinish reaksiyalari nisbatan sust boradi. Uning yadrosi pirrol va furanga nisbatan barqaror bo'lib, kislotalar ta'sirida parchalanmaydi, oson nitrolanadi, sulfolanadi va galogenlanadi. Masalan, konts. H₂SO₄ ta'sirida

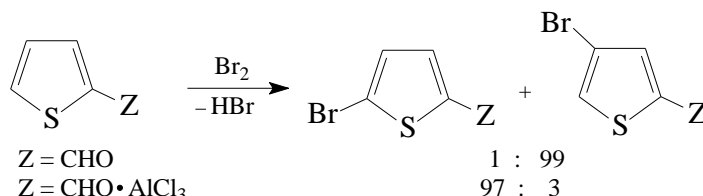
sulfolash sovuq holda ham deyarli 100% unum bilan boradi. Bu reaksiya texnik benzolni tiofen qo'shimchasidan tozalashda ishlatiladi:



Tiofen oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqaror. Furanga nisbatan qiyin gidrogenlanadi. Uni katalitik gidrogenlab tetragidrotiofen (tiofan, thiolane) olinadi:



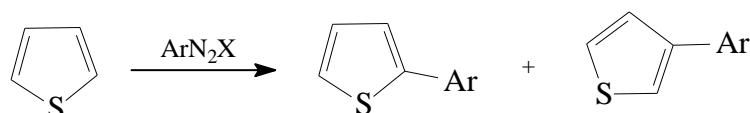
Elektrofil almashinish reaksiyalarida (galogenlash, nitrolash, formillash, deyteriylash va b.) tiofen benzoldan sezilarli darajada faol (ba'zan 10000 marta). Reaksiya odatda halqaning α -holatida sodir bo'ladi (boshqa holatlardan 2-3 marta tez). 2-Holatda II-guruh orientantlari bo'lgan tiofen hosilalarining elektrofil almashinish reaksiyalari 2,5-hoatlarda dialmashgan mahsulotlar hosil qiladi. AlCl_3 bilan kompleks hosil qilish hisobiga 2,4-izomerlarni olish mumkin. Bunda o'rinbosarning elektronaktseptorlik qobiliyati keskin ortadi:



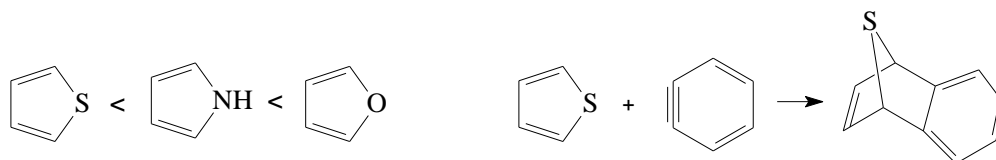
Tiofen va uning hosilalari benzol analoglariga nisbatan beqarorligi sababli ularning ko'pgina reaksiyalari polikondensatsiya va parchalanish bilan birga sodir bo'ladi. Tiofen yumshoq sharoitdagina uchlamchi va ikkilamchi (birlamchi emas) alkilgalogenidlar ta'sirida oson alkilalanadi. Tiofen va uning I guruh o'rinbosarlar tutgan hosilalari benzol eritmasida SnCl_4 yoki SnCl_2 ishtirokida oson atsillanadi. Tiofenni DMFA yoki N-metilformanilid ta'sirida formillash POCl_3 ishtirokida boradi. Uning aldegid va ketonlar bilan aprotion yoki proton kislotalar ishtirokida o'zaro ta'siridan di(2-tienil)metan qatori birikmalari hosil bo'ladi.

Tiofen va uning hosilalari litiyorganik birikmalar ta'sirida to'g'ridan-to'g'ri metallanadi (mexanizmi – protofil almashinish). Reaksiya xona haroratida tez va miqdoriy unumda, ko'pincha yuqori regiosektivlikda α -metallangan hosilalarga olib keladi. Past haroratda (-70°C) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ta'sirida tiofen halqasidagi galogen atomini metallga almashtirish mumkin; α -holatdagi galogenni almashtirish β -holatga nisbatan oson, shuningdek, yodning Li ga almashinishi Br ga nisbatan oson boradi. Tiofen halqasida II guruh o'rinbosarlari tutgan hosilalar nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Tiofen qatori birikmalar radikal almashinish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Masalan, tiofenni arillashda 2- va 3-ariltiofenlar hosil bo'ladi; furanni arillash esa regioformatsif holda 2-holatda boradi (Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi):



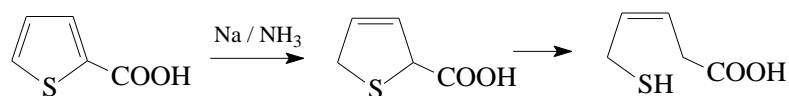
Tiofenda to'yinmaganlik xossasi kuchsiz ifodalangan. Masalan, dien sinteziga faqat kondensirlangan tiofenlar (benzo[c]tiofen) kirishadi. Besh a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda ortadi, chunki shu qatorda ularning aromatikligi kamayadi, dienlik tabiati ortadi:



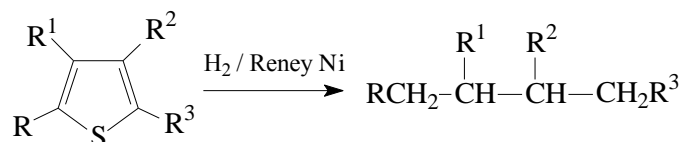
Tiofen kuchli dienofil bo'lgan arinlar bilangina bunday reaksiyaga kirishishi mumkin.

Tiofen qatorida gidrogenlash qiyin sodir bo'ladi, chunki u ko'pgina katalizatorlarga zaharlovchi ta'sir ko'rsatadi. Shunday bo'lsada tiofen Pd/C, MoS va b. ishtirokida tetragidrotiofenga (*tiofan*, suyuq.T. -96.2°C , qayn.T. 121°C) o'tadi. Ion gidrogenlash (masalan, CF_3COOH va $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ ta'sirida) sharoitida digidrotiofen gomologlari tiofanlarga oson o'tadi.

Suyuq ammiakdagi Na ta'sirida tiofenni qaytarib digidrotiofen olish mumkin. Tiofen gomologlarining bunday reaksiyasi digidrohosalilar hosil bo'lish bosqichida to'xtamaydi, balki ular halqa ochilishi mahsulotlariga o'tadi. Masalan:



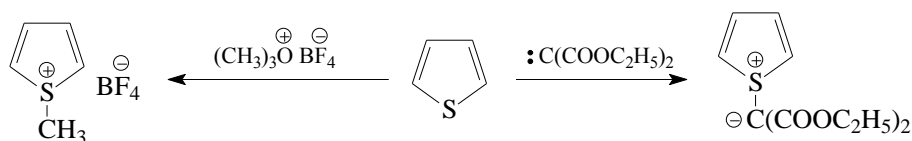
Reney nikel ta'sirida almashgan tiofenlarni gidrogenlash desulfurlanish bilan boradi va alifatik birikmalar hosil bo'ladi:



Bu reaksiyadan foydalanib tiofen hosilalaridan karbon kislotalar, yuqori molekulyar massali spirtlar, oddiy efirlar, aminospirt va aminokislotalar, makrotsiklik ketonlarning laktamlari, ketokislotalar va ketolaktonlar olish mumkin.

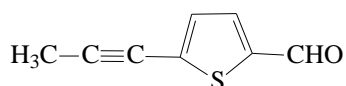
Tiofen va uning hosilalari oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Ularga H₂O₂ yoki peroksokislotalar ta'sir qilinganda sulfoksidlargacha (erkin holda ajratib olinmagan) yoki sulfonlargacha oksidlanadi. Bu birikmalar tuzilishiga ko'ra Dils-Alder reaksiyalarida dien va dienofil sifatida ishtirok etishi mumkin.

Tiofenga ayrim alkillovchi agentlar yoki di-(etoksikarbonil)karben ta'sirida III valentli musbat zaryadlangan S atomi tutgan birikmalar (*sulfony*) hosil bo'ladi. Masalan:

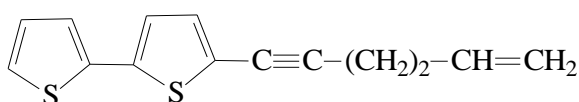


Tiofen qatori birikmalari orasida elementlarni ajratish uchun reagentlar, optik oqartiruvchilar (2,5-tiofendikarbon kislotalar asosida), fiziologik faol birikmalar mavjud. Tiofenning ko'pgina hosilalari dori preparatlari (antigelmint - komantrin, modifikatsiya qilingan antibiotiklar - tsefalotin, tsefaloridin), elektr toki o'tkazuvchi polimerlar olishda monomer sifatida ishlatiladi.

Tiofen hosilalari zamburug'lar va ayrim yuqori o'simliklar tarkibida uchraydi. Masalan, *Daedelia juniperina* zamburug'i va *Echinops spaerocephalus* ildizlari tarkibida to'yinmagan tiofen hosilalari topilgan:

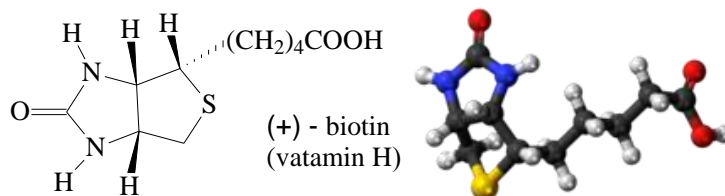


Daedelia juniperina zamburug'idan olingan 2-formil-5-propin-1-il-tiofen

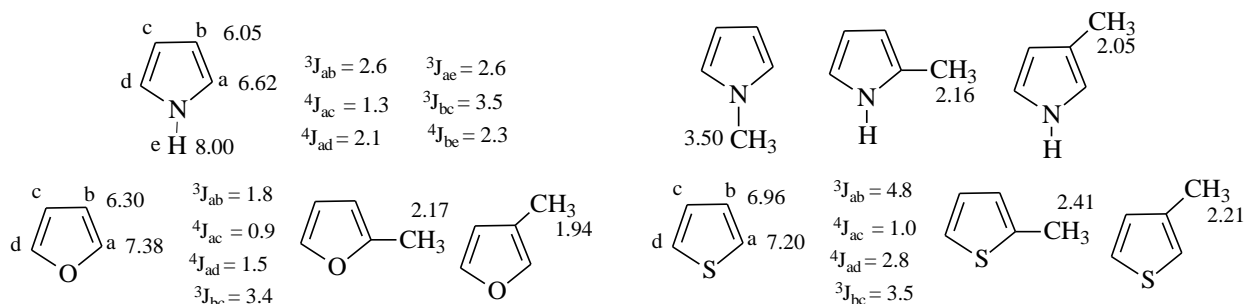


Echinops spaeocephalus ildizlaridan ajratilgan 2-(geksen-5-in-1-il)-5-(tiofenil-2)-tiofen

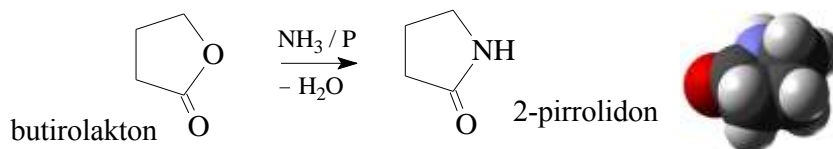
Achitqi va tuxumlar tarkibida tiofen kislotasining tabiiy hosilasi (+)-biotin (vitamin H) uchraydi. U tetragidrotiofen halqasiga ega:



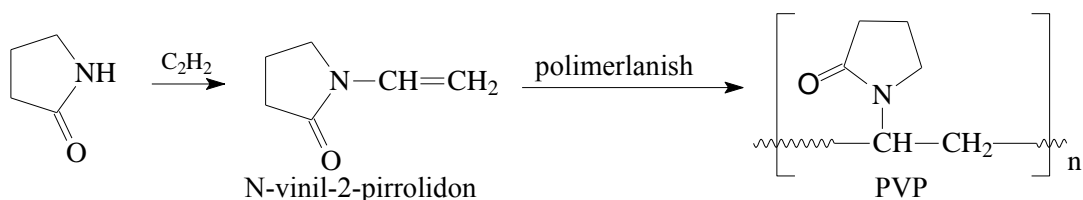
Besh a'zoli geterotsiklik birikmalar UB-spektrning yuqori intensivlikdagi 180-210nm sohasidagi (λ_{\max} : tiofen 190nm, furan 200nm va pirrol 209nm) va kam intensivlikdagi 230-270nm sohada yutilish chiziqlariga ega. Pirrol, furan va tiofen molekularidagi C-H bog'i protonlari ^1H YaMR-spektrning 6.0-7.4m.u. sohasida namoyon bo'ladi. Pirrol, furan, tiofen va ularning metil-hosilalari ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyida keltirilgan:



Besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning muhim hosilalaridan bo'lgan 2-pirrolidonni butirolaktondan olish mumkin:

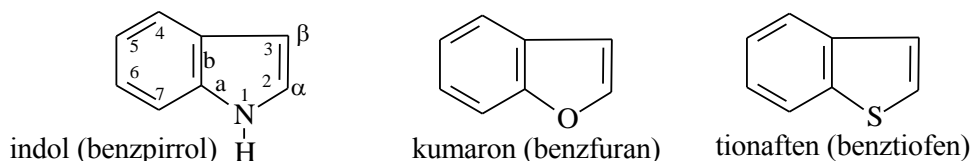


Pirrolidon (γ -butirolaktam, pirrolidin-2-on) – rangsiz o'ziga xos hidli suyuqlik. Erituvchi sifatida va polivinilpirrolidon olishda ishlatiladi. Pirrolidon halqasi dori vositalari tarkibiga kiradi. 2-Pirrolidonning atsetilen bilan kondensatsiyasidan N-vinil-2-pirrolidon hosil bo'ladi. U oson polimerlanadi (polivinilpirrolidon):

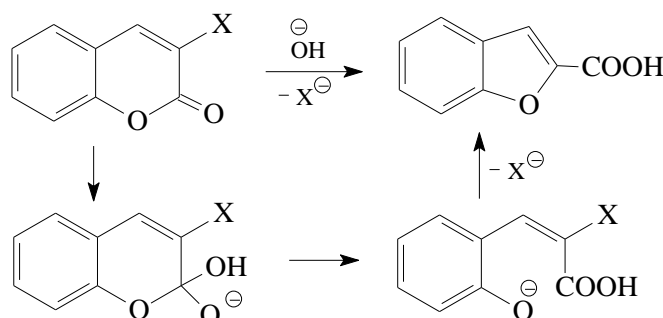


5. Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli geterotsiklik birikmalar

Toshko'mir smolasi tarkibida indol (benz[b]pirrol), kumaron, tionaftenlar bo'ladi:



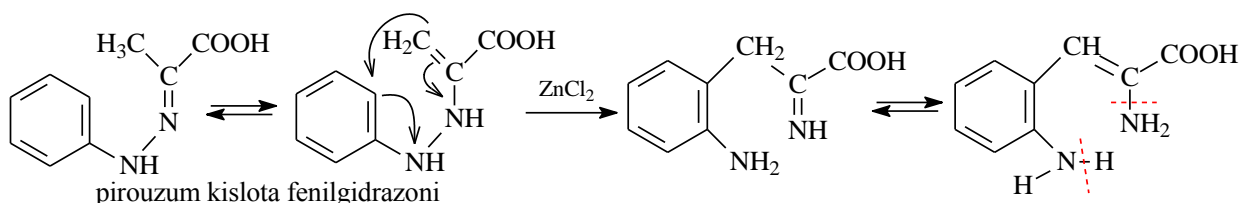
1-Benzofuran salitsil aldegidini xlorcirka kislotasi bilan O-alkillash va olingan efirning degidrogenlanishda hosil bo'ladi. Kumaringa ishqorlar ta'siridan ham benzofuran halqasini hosil qilish mumkin (*Perkin qayta guruhlanishi*):

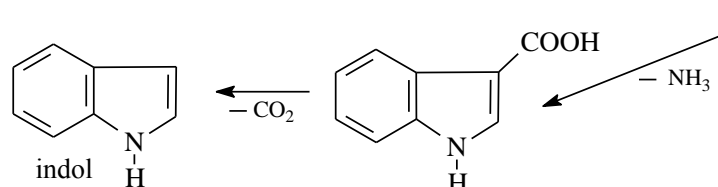


Izobenzofuran beqaror bo'lib, uning reaksiya qobiliyati yuqori, tez polimerlanadi. Uning kompleks birikmalari barqaror.

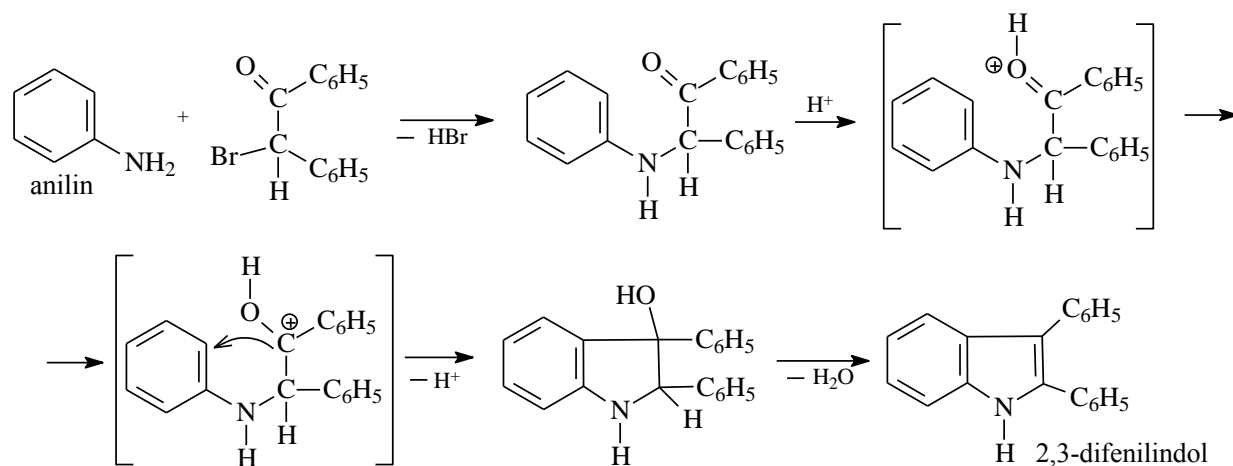
6. Indol guruhi

Indol (indole) rangsiz kristall, o'ziga xos noxush hidli, suvda erimaydi, etanol, efir va toluolda yaxshi eriydi, suyuq. T. 52-53°C. Kam miqdordagi indol yoqimli gul hidiga ega. Bayer o-nitrodolchin kislotasi va KOHni birgalikda suyuqlantirib indol, so'ngra uning hosilalarini sintez qilgan. Bayer etilanilindan ham indol sintez qilgan. Indolni pirouzum kislotasining fenilgidrazonidan olish mumkin (E. Fisher):

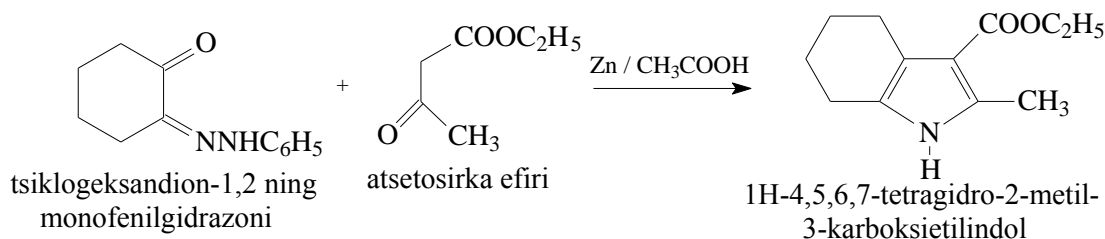




Indol hosilalarini olishning Bishler usuli aromatik aminlarning α -galogen, α -oksikarbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi:

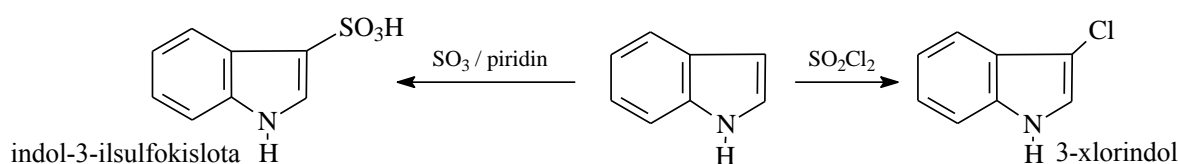


α -Diketon (masalan, tsiklogeksandion) monofenilgidrazonining β -ketoefir (atsetosirka efiri) bilan reaksiyasida kondensirlangan tetragidroindol hosilalarini olish mumkin:

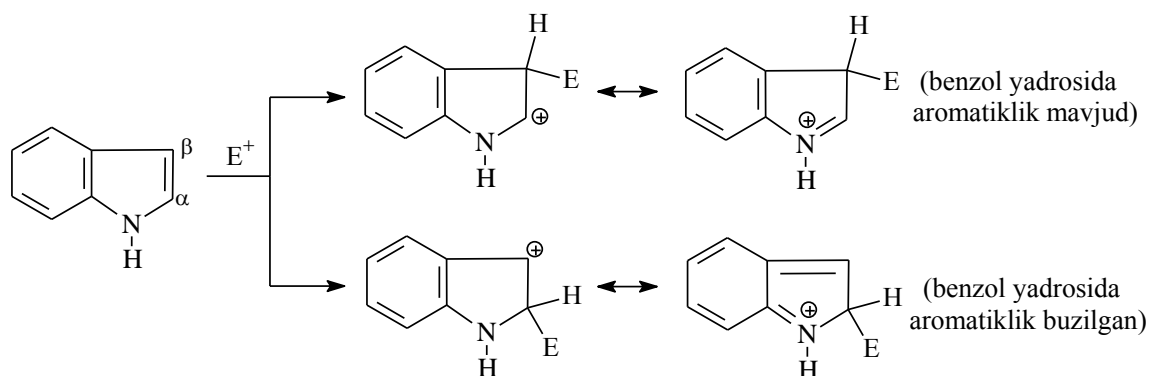


Indol va uning hosilalarini olishning boshqa usullari ham ko'p. Sanoatda indol toshko'mir smolasidan (toshko'mir smolasi 3-5% indol saqlaydi) olinadi.

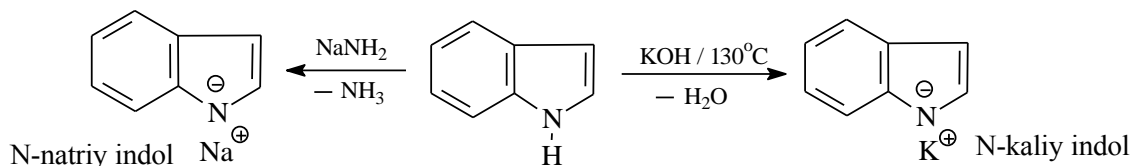
Molekulasida benzol halqasi mavjudligi indoldagi pirrol halqasining reaksiya qobiliyatini kamaytiradi. Elektrofil almashinish reaksiyalari indolning 3-holatida sodir bo'ladi. Chunki β -holatda σ -kompleks hosil bo'lishi va "+" zaryadning delokallanishi benzol halqasidagi aromatiklikning buzilishiga olib kelmaydi:



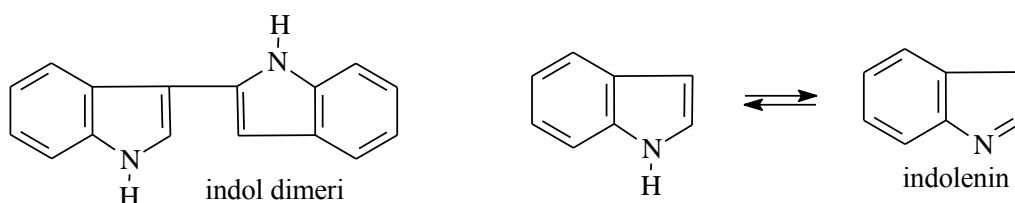
Aksincha, elektrofil hujumi α -holatga borsa, σ -kompleksdagi “+” zaryadning delokallashtirishi benzol halqasidagi aromatiklikning buzilishiga olib keladi, bu esa molekula uchun energetik noqulay hisoblanadi:



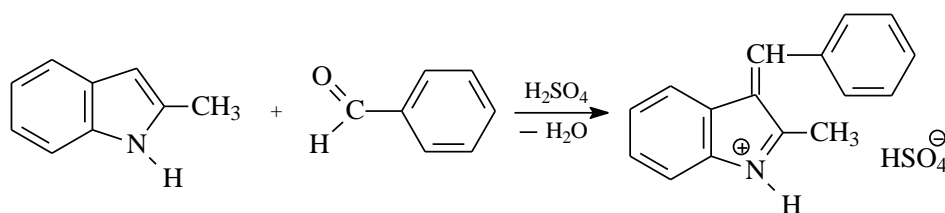
Indol pirrolga nisbatan yanada kuchsiz asos bo'lib, kislotalar bilan tuz hosil qilmaydi. U kuchsiz kislota xossasiga ega ($pK_a=16.97$):



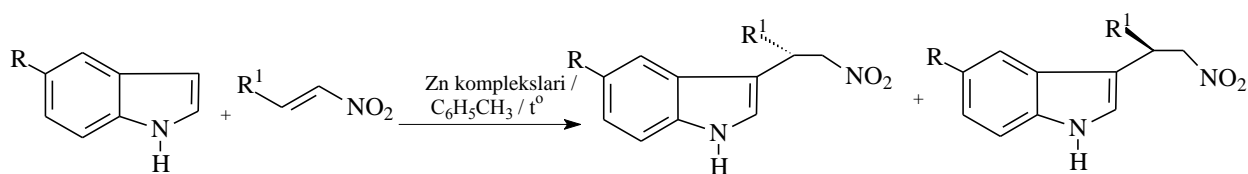
Kuchli kislotali muhitda indol dimerlanishi va trimerlanishi mumkin. Bunday reaksiyalarning borishi indolning ajratib olinmagan tautomer shakli – *indolenin* mavjudligi bilan izohlanadi:



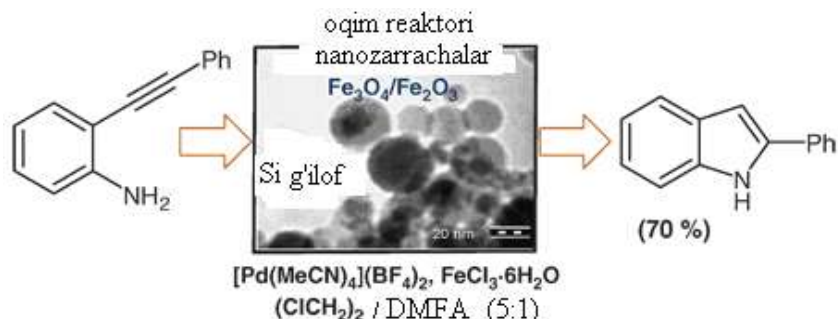
Indol hosilalari kondensatsiya reaksiyalariga kirishadi. Masalan, 2-metilindolning benzaldegid bilan H_2SO_4 ishtirokida kondensatsiyasidan indolenin shaklning hosilasi olinadi:



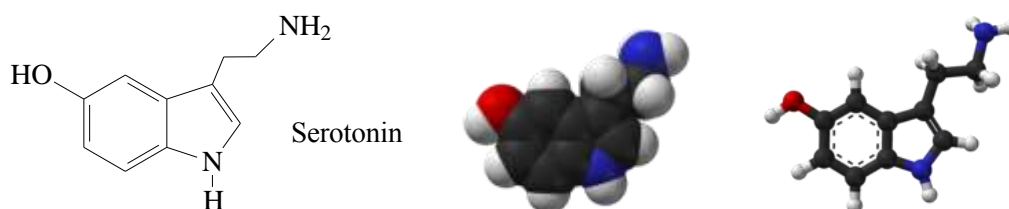
Indol hosilalari Zn komplekslari katalizatorligida nitroalkenlar bilan 3-holatga alkilalanadi. Haroratni o'zgartirish natijasida optik faol izomerlardan birining unumini oshirish mumkinligi ko'rsatilgan:



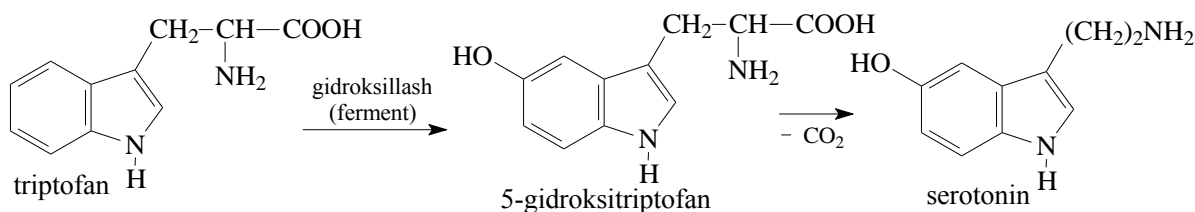
Zamonaviy usullardan birida 2-fenilindol olish sxemasi quyidagicha:



Indol halqasi tutgan 5-gidroksitriptamin (*serotonin*, 3-(2-aminoetil)-5-gidroksi-1H-indol) bosh miya neyromediatorlaridan biridir. Organizmda serotonin almashinish faoliyati buzilsa shizofreniya kasalligi kelib chiqadi.



Triptofandan serotonin sintezi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Indol parfyumeriyada hidlar fiksatori va ayrim dori vositalarini (indometatsin) tayyorlashda ishlatiladi. 3-Indolilsirka kislota o'simliklar o'sishiga kuchli ta'sir qiluvchi birikmalar (auksinlar, gibberelinlar) qatoriga kiradi.

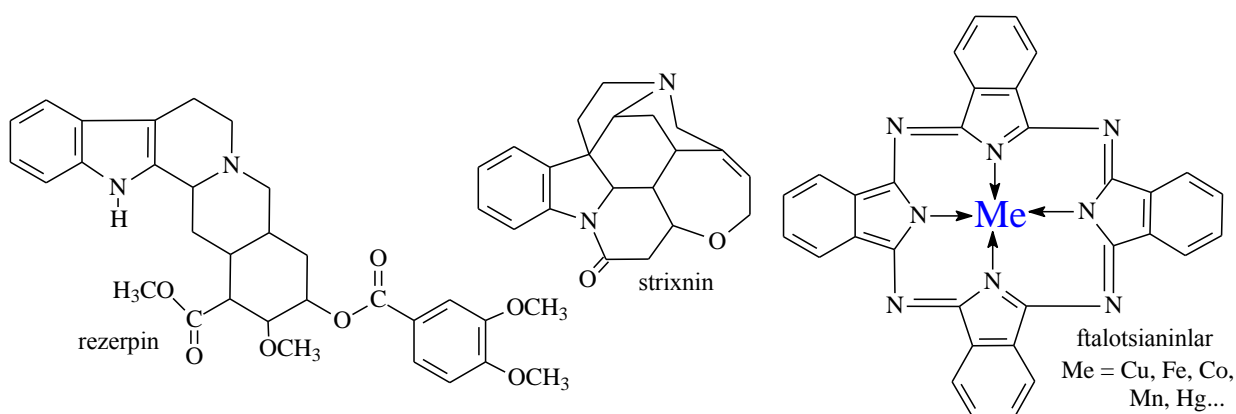
S.F. Oripova (1939y.t.) Markaziy Osiyo o'simliklari tarkibidagi oltingugurt saqlovchi tropan, indol, pirrolidin alkaloidlarini o'rgangan.

Indol yadrosiga ega bo'lgan alkaloidlardan *rezerpin* tibbiyotda arterial bosimni pasaytiruvchi (gipotenziv), ya'ni, gipertoniya kasalligiga qarshi va ruhiy zo'riqishda samarali vosita bo'lib, molekulasida 6ta asimmetrik C atomi tutadi, u 64ta izomerga ega birikmaning yagona farmakologik ta'sir namoyon qiluvchi

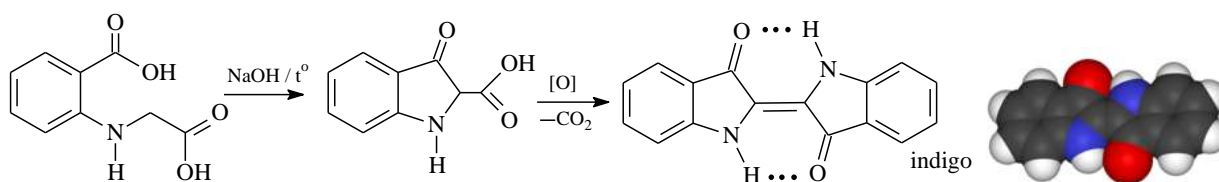
vakilidir. *Rezerpin* – sariq mayda kristall kukun, suv, etanol, efirda kam, xloroform va sirka kislotada yaxshi eriydi.

Strixnin alkaloidi molekulasida 7ta halqadan iborat. Uning tarkibidagi 2ta N atomidan bittasi asosli xossa namoyon qiladi. Tarkibida C=C qo'sh bog'i borligi sababli strixnin gidrogenlanadi, bromli suv va $KMnO_4$ eritmasini rangsizlantiradi. U kuchli zahar. Kam miqdorlarda markaziy nerv sistemasini uyg'otadi, skelet va yurak mushaklarini tinchlantiradi, yuqori miqdorlari tutqanoqqa olib keladi.

Indolga izomer bo'lgan *izoindol* molekulasida aromatiklik yo'qolgan, u asosan dienlarga o'xshash reaksiyalarga kirishadi, oddiy sharoitda beqaror birikma. Ammo tarkibida izoindol skeleti saqlagan minglab *ftalotsianin* bo'yoqlari olingan bo'lib, ular bo'yash xossalari, katalizatorligi, elektr o'tkazishi, fotoeffekt xossalari va radioaktiv izotoplar olishda ishlatilishi kabi muhim ahamiyatga ega birikmalardir:

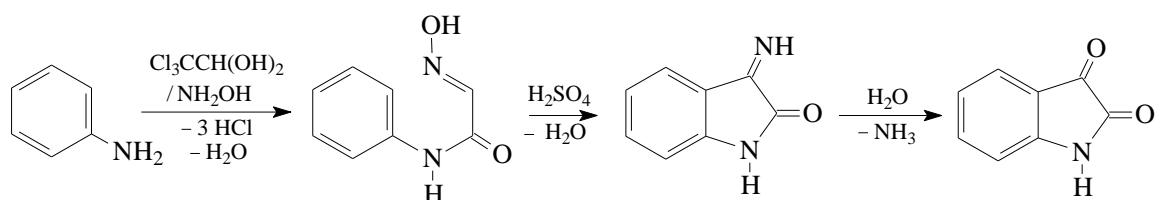


Indigo - 2-(1,3-digidro-3-okso-2H-indol-2-iliden)-1,2-digidro-3H-indol-3-on, (2,2'-biindolin)-3,3'-dion - **binafsha** rangli kristall, organik erituvchilarda (nitrobenzol, xloroform) kam eriydi; kub bo'yog'i sifatida ishlatiladi, suyuq.T. 390-392°C. Sanoatda indigo N-fenilglitsinni Klayzen kondensatsiyasi bo'yicha halqalanishidan olinadi. Bunda dastlab indoksilat hosil bo'ladi, u havo kislorodi ta'sirida indigogacha oksidlanadi. Indigoning laboratoriyada sintezi quyidagicha:



Indigo sanoat miqyosida jinsi matolarini bo'yash uchun ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. 6,6'-Dibromindigo ham bo'yoq. Indigoni sulfolab indigokarmin (indigo-5,5'-disulfokislota) olinadi, u oksidlanish-qaytarilish indikator (pH=11.6-14.0) bo'lib, siyoh, akvarel bo'yoqlari tayyorlashda ishlatiladi.

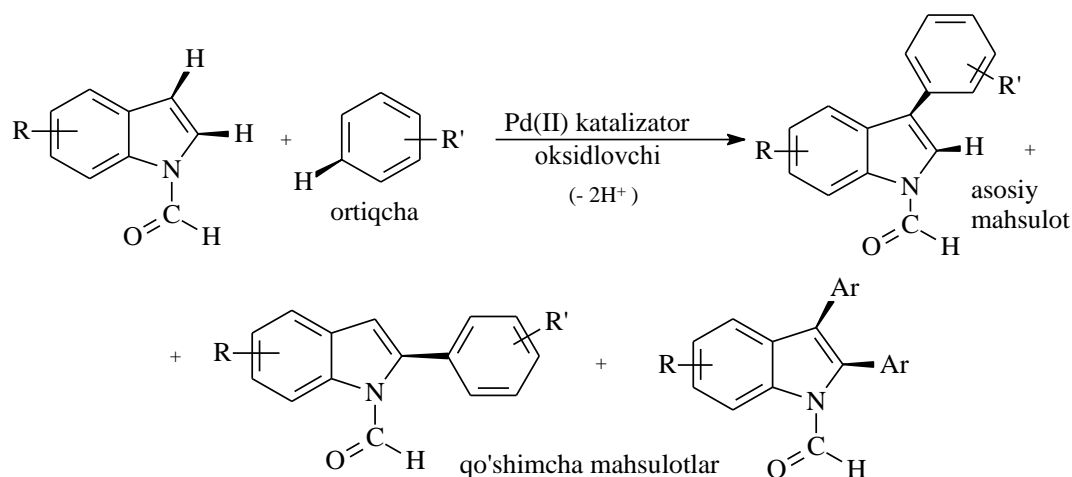
Izatin (indol-2,3-dion) **qizil** kristall modda, suvda kam eriydi, ishqorning suvli eritmasi, xloroform va etanolda yaxshi eriydi, atseton, benzol, metil spirti va qaynoq suvda ham eriydi. Izatin sanoatda anilin va xloralgidratdan sintez qilinadi (Zandmeyer). Dastlab anilinning xloralgidrat va gidroksilamin bilan suvli eritmadagi kondensatsiyasidan izonitrozoatsetanilid olinadi. Ikkinchi bosqichda u konts. H_2SO_4 ta'sirida ichkimolekulyar qayta guruhlanib izatinni hosil qiladi. Shu usulda almashgan anilinlardan izatin hosilalarini olish mumkin.



Anilinlarning oksalilxlorid bilan ta'siridan xloroksoanilid, uning Lyuis kislotalari ta'siridagi halqalanishidan izatinlar olinadi (Shtolle). Indollarning turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishi almashgan izatinlarga olib keladi. Izatin laktam va laktim tautomer shakllarida bo'lib, kuchsiz asoslilik va kislotalik xossalarini namoyon qiladi. Azot atomidagi H harakatchan bo'lib, uni aminometillashda (Mannix reaksiyasi) N-dialkilaminometilizatin, sirka angidridi ta'sirida N-atsetilizatin hosil bo'ladi. Izatinga nukleofillarning hujumi (NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , $C_6H_5NHNH_2$) 3-holatdagi karbonil guruhida borib, 3-almashgan mahsulotlar hosil bo'ladi. Elektrofil almashinish reaksiyalari esa laktam azot atomining yo'naltiruvchi ta'siri natijasida izatin aromatik halqasining 5- va 7- (azotga nisbatan *para*- va *orto*-) holatlarida sodir bo'ladi. Masalan, bromlash va nitrolash 5-holatda kuzatiladi. Izatin va uning ayrim hosilalari indigoid bo'yoqlar olishda yarimmahsulotlar hisoblanadi. Ular benzoldagi tiofenni, havodagi pirrol va merkaptanlarni fotometrik aniqlashda ishlatiladi. Izatinning gidroksilamin bilan o'zaro ta'siridan izatin- β -oksim olinadi. U uranni va boshqa oraliq metallarni (Ag, Co) sifat va miqdoriy aniqlashda ishlatiladi. Izatin benzol bilan konts. H_2SO_4

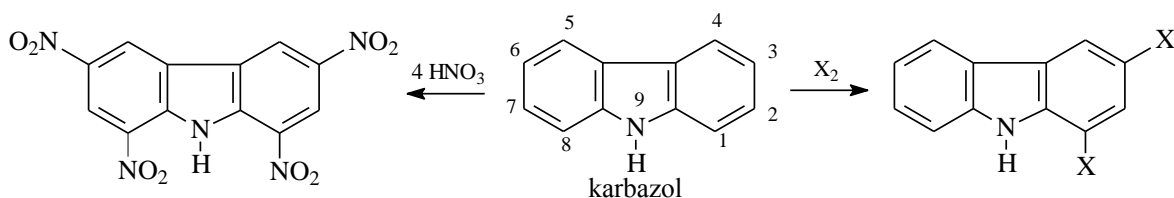
ishtirokida reaksiyaga kirishsa ko'k rang paydo bo'ladi (*indofenil reaksiyasi*, Bayer, 1879y).

Tarkibida indol fragmenti saqlagan biarillar farmatsevtik vositalar, diodlar, suyuq kristallar va b. ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ularni Suzuki usulida olinadi (galogenaren va arilbor kislotasining kross-birikishi, Pd katalizatori). Aromatik birikmaga galogen va H_3BO_3 qoldiqlarini kiritish sintez bosqichlarini ko'paytiradi, biarillar unumini kamaytiradi, birikishdagi qo'shimcha mahsulotlarni yo'qotish muammolarini keltirib chiqaradi. Kross-birikish reaksiyasidan farqli ravishda ikkita aromatik birikmadagi C-H bog'larini bevosita faollantirish evaziga biarillar sintezi amalga oshirilgan:

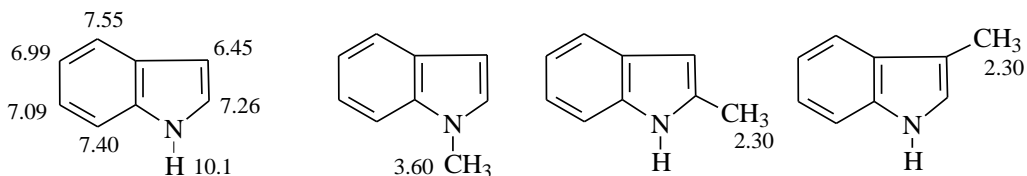


Natijada biarillar sintezi uchun H_3BO_3 hosilalari yoki arilgalogenidlarni ishlatish zarurati bartaraf etilgan. Benzol va N-atsetilindolning bevosita reaksiyasidan foydalanib biarillar sintez qilish mumkin [Fagnu (Fagnou), Styuart (Stuart)]. Dastlab ikkala aromatik birikmaga kerakli funktsional guruhlar kiritildi. Ushbu topilgan reaksiya yuqori unum va yuqori tanlanish hisobiga amalga oshadi, bunda qo'shimcha gomo-birikish mahsulotlari (difenil va bis-indol) hosil bo'lmaydi.

Ikkita benzol yadrosi bilan kondensirlangan pirrol halqasi tutgan aromatik birikma *karbazol* toshko'mir smolasidan olinadi. Elektrofil almashinish reaksiyalari uning 1- va 3-holatlarida sodir bo'ladi. Karbazolni nitrolash va galogenlash reaksiyalarida uning 1,3,6,8-tetraalmashgan hosilalarini olish mumkin:

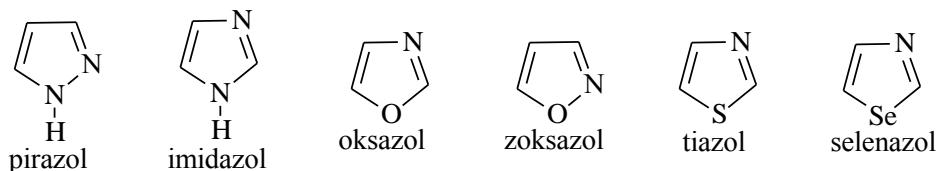


Indol halqasi protonlarining ^1H YaMR-spektrdagi k.s. qiymatlari va bu halqaning metil guruhi protonlarining k.s. qiymatlariga ta'siri:

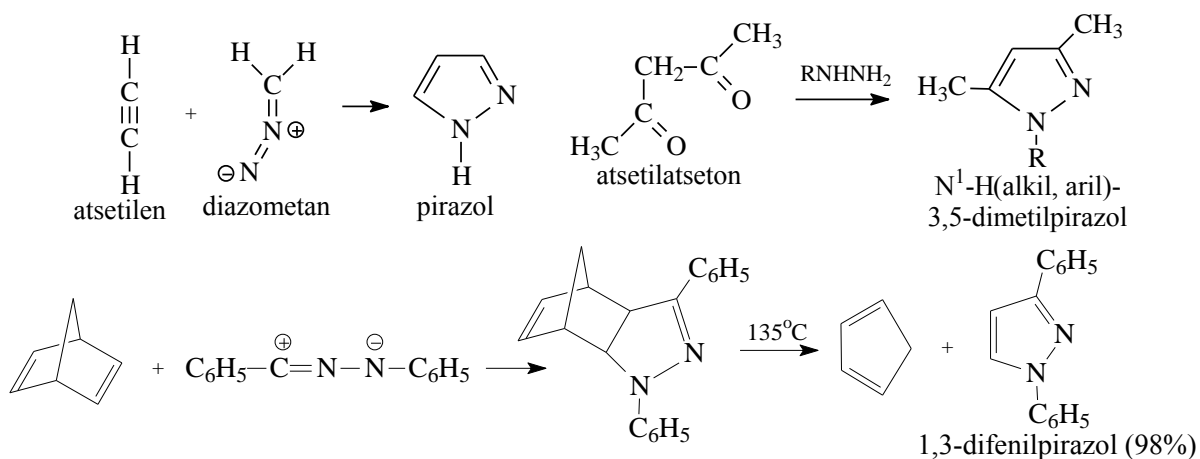


7. Pirazol, imidazol, oksazol, tiazol, selenazol guruhlari

Besh a'zoli ikki geteroatomli geterotsiklik birikmalarga quyidagilarni misol keltirish mumkin:



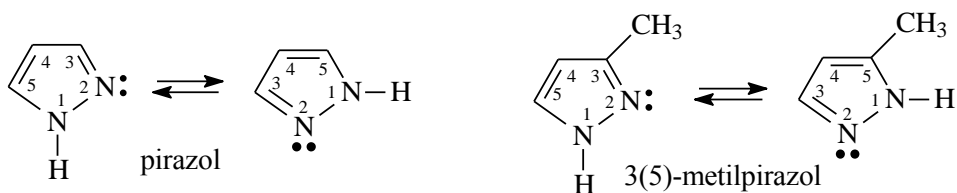
Pirazol (1,2-diazol) va uning hosilalari tabiatda uchramaydi. Ularni sintetik usullarda olinadi. Masalan:



Pirazol (Pyrazole) rangsiz kristall, kuchsiz piridin hidiga ega, suv, etanol va efirda yaxshi eriydi, suyuq.T. 70°C , qayn.T. 187°C . Pirazol qutbsiz erituvchilarda molekulararo vodorod bog'lar hisobiga dimer va trimerlar hosil qiladi.

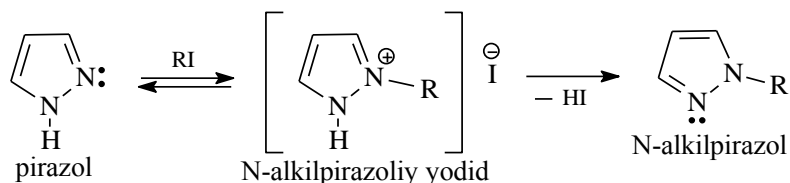
Pirazol piridin tipidagi N atomi hisobiga asoslilik, pirrol tipidagi N atomi hisobiga esa kuchsiz kislotalik xossalarini namoyon qiladi. Demak, u amfoter birikmadir. Pirazol tuzlarida musbat va manfiy zaryadlar aromatik halqa bo'ylab delokallanishi tufayli ular barqaror bo'ladi. Pirazol molekulasida *prototrop (azol)*

tautomeriyasi kuzatiladi. Bunda NH-guruhi protoni ikkinchi azot atomiga ko'chib o'tadi:

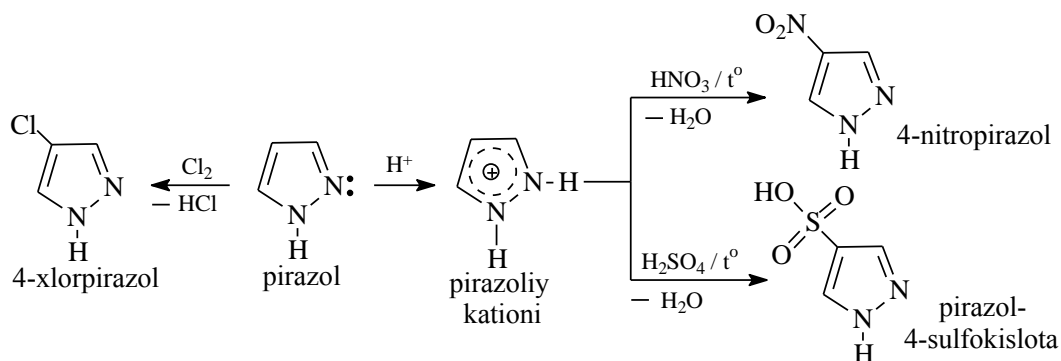


Ushbu tautomerlarning bir-biriga o'tishi tufayli pirazol molekulasining 3- va 5-hoatlari bir xil bo'ladi. Masalan, 3-metilpirazol va 5-metilpirazol bitta moddaning tautomer shakllaridir. Ularni alohida ajratib olishning imkoni yo'q. Bunday birikmalarni nomlashda qavs ichida boshqa N atomidan raqamlash boshlanganida o'rinbosar qanday raqamga ega bo'lishi ko'rsatiladi.

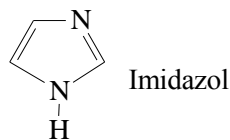
Piridin tipidagi N atomining elektronaktseptor ta'siri sababli pirazolning elektrofil reagentlar bilan ta'siri sust bo'ladi. Elektrofil almashinish hujum qiluvchi guruh tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq. Masalan, alkillash va atsillash reaksiyalarida N-alkil(atsil) mahsulotlar hosil bo'ldi:



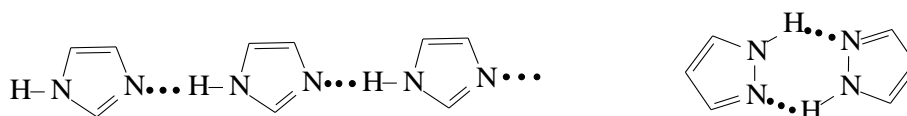
Pirazolning kuchli elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari 4-holatda boradi. Uni atsidofoblik xossasi yo'qligi sababli to'g'ridan-to'g'ri kontsentrlangan HNO₃ va H₂SO₄ ta'sirida nitrolash va sulfolash mumkin:



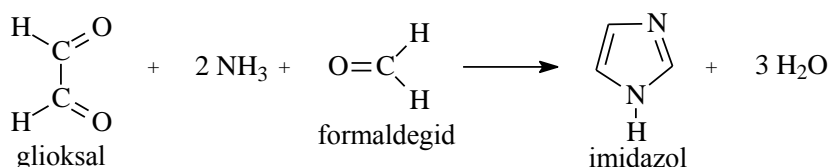
Imidazol (imidazole) rangsiz kristall, suv, spirt va efirda yaxshi eriydi, suyuq.T. 90°C, qayn.T. 256°C. Qutbsiz erituvchilarda molekulararo vodorod bog'larning hosil bo'lishi sababli chiziqli assotsiatlar hosil qiladi.



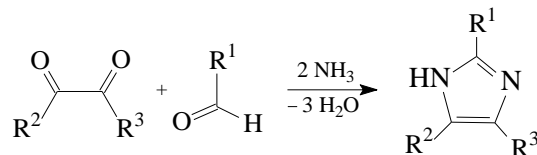
Imidazol va pirazol yuqori suyuqlanish va qaynash temperaturalari bilan ajralib turadi. Chunki ular mustahkam molekulalararo vodorod bog'lariga ega. Masalan, pirrolning qayn.T. 130°C, pirazolda 187°C, imidazolda 250°C. Imidazol eritmada 20ta va undan ortiq molekulalar tutgan assotsiatlar holatida, pirazol esa dimer holatida bo'ladi:



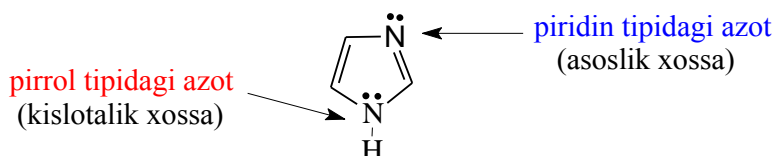
Imidazol birinchi marta glioksalning ammiak va formaldegid bilan kondensatsiyasidan olingan (Debyus, 1858y):



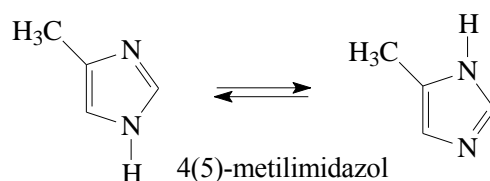
Bu usulda almashgan imidazollarni ham sintez qilish mumkin.



Benzimidazolning oksidlanishidan olingan imidazol-4,5-dikarbon kislotani dekarboksillab laboratoriyada indol sintez qilinadi. Ikki geteroatomli imidazol aromatik 6p-elektronli sistemaga ega. U bir vaqtning o'zida asoslilik va kislotalik xossalarini namoyon qiladi:



Imidazol amfoterligi va prototrop tautomeriyasi mavjudligi bilan pirazolga o'xshaydi. Almashgan imidazolda 4- va 5-holatlar tautomeriya sababli bir xil bo'ladi. Masalan, 4- va 5-metilimidazollar ayni bitta moddaning tautomer shakllaridir. Shuning uchun imidazolni pirazol kabi ikkiyoqlama raqamlash qabul qilingan. Masalan, 4-metilimidazolni 4(5)-metilimidazol deb nomlanadi:

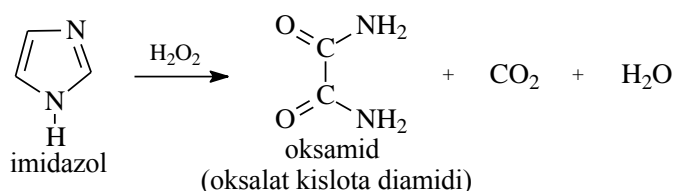


Barcha azollar asoslilik xossalariga ega bo'lib kislotalar ta'sirida tuzlar hosil qiladi. Ular orasida eng kuchli asoslilik xossasi imidazolda ($pK_a=7$) kuzatiladi. Shuningdek, imidazol pirrol kabi NH-kislota bo'lib, kuchli asoslar (masalan, Grinyar reaktivlari) bilan tuz hosil qiladi.

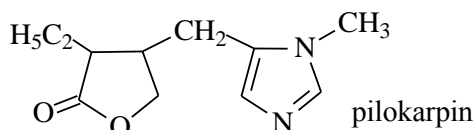
Imidazolni alkillash va atsillash azot (imin) atomiga ketadi. Pirroldan farqli o'laroq, imidazolni alkillash uchun uni anion holatga o'tkazish talab etilmaydi. Chunki imidazol halqasi tarkibida taqsimlanmagan elektron juftga ega N atomi mavjud, shuning uchun imidazol kuchli nukleofildir.

Kislotali sharoitda imidazolni 4-holatga nitrolash va sulfolash mumkin. Ishqoriy muhitda galogenlar 2-holatga yo'naladi, kislotali muhitda 4-galogen mahsulotlar hosil bo'ladi. Shuningdek, brom va yod ta'sirida 2,4,5-uchgalogenalmashgan mahsulotlar oson olinadi. Kuchli kislota eritmaları va peroksidlar ta'sirida halqa ochiladi.

Imidazol halqasi oksidlovchi (O_2 , $KMnO_4$) va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqaror. Ammo, peroksidlar ta'sirida halqa ochiladi:



Imidazol aromatik diazoniyl tuzlari bilan ta'sirlashadi (azobirikish). U qiyin sovunlanadigan murakkab efirlar va karbon kislota amidlari gidrolizida katalizatorlik qiladi. Imidazol asosida hozirgi paytda organik kimyoda ko'p turdagi *ion suyuqliklar* (ионные жидкости; ion liquids) ishlab chiqariladi. Imidazol halqasi almashinmaydigan aminokislota - gistidin tarkibiga kiradi. Ko'z kasalliklarida imidazol halqasiga ega *pilokarpin* alkaloidi qo'llaniladi:

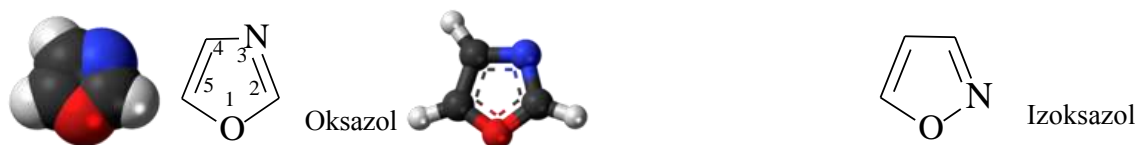


Azollar elektrofil almashinish reaksiyalarida besh a'zoli 1 geteroatomli geterotsiklik birikmalarga nisbatan kam faollikka ega. Azollar asoslilik xossalariga ega, elektrofil almashinish reaksiyalari esa kuchli kislotali muhitda olib boriladi. Demak, bu sharoitda azollar protonlangan shaklda bo'ladi. Bu esa neytral molekulaga nisbatan elektrofillar ta'sirida ular kam faollik namoyon qilishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun azollarni kuchli kislotalar ishtirok etmagan sharoitda galogenlash nitrolash yoki sulfolashga nisbatan oson sodir bo'ladi. 1,2-Azollarda elektrofil almashinish barqaror σ -kompleks hosil bo'lishi sababli 4-holatda ketadi. 1,2-Azollar Fridel-Krafts, Vilsmeyer reaksiyalariga kirishmaydi, diazoniyl tuzlari bilan ta'sirlashmaydi:

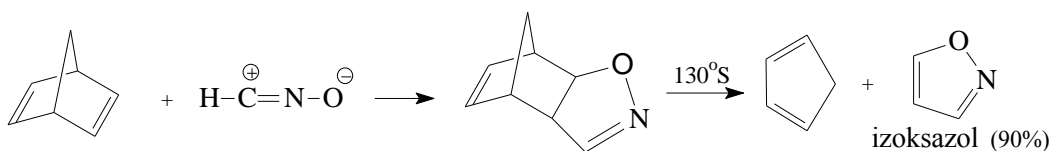


1,3-Azollarning elektrofil almashinish reaksiyalari ham asosan 4-holatda sodir bo'ladi.

Oksazol (1,3-oksazol, oxazole) rangsiz suyuqlik, etanol va efir bilan aralashadi, qayn.T. = 69°C. *Izoksazol* (1,2-oksazol) rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. qayn.T. = 95°C.



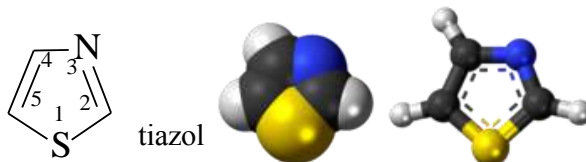
Retro-parchalanish reaksiyasidan foydalanib izoksazol sintez qilish mumkin:



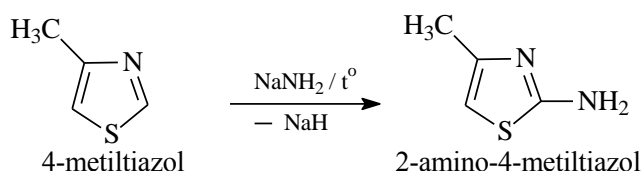
Azot atomidagi erkin elektron juft hisobiga oksazollar kuchsiz asos xossalarini namoyon qiladi. α -Atsilaminoketonlarni mineral kislotalar ishtirokida tsiklodehidratlash oksazollar sintezida keng ishlatiladi. Oksazollar geteroaromatik birikmalar bo'lsada elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Bunga N atomining elektronaktseptorligi sabab bo'ladi. Oksazol halqasi elektrondonor

guruhlar ta'sirida faollashganda elektrofil almashinish reaksiyalari halqaning 4- va 5-holatlarida ketishi kuzatiladi.

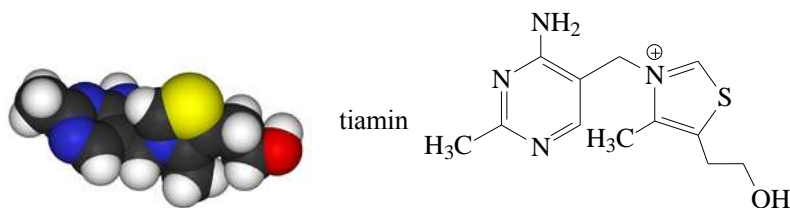
Tiazol (thiazole) yoqimsiz hidli rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi, qayn.T. 117°C:



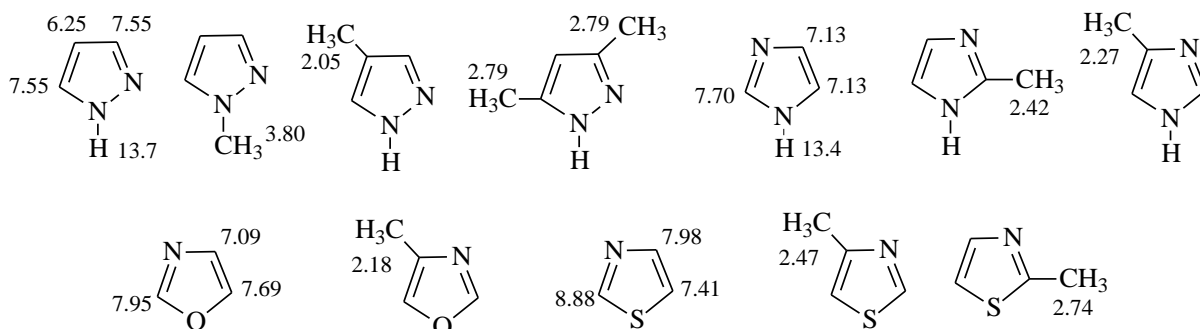
Alkilgalogenidlar ta'sirida tiazol N-alkiltiazoliy tuzlarini hosil qiladi. Piridin tipidagi N atomi tiazol halqasi elektron zichligini kamaytiradi, natijada elektrofil almashinish (5-holatda) reaksiyalari qiyin sodir bo'ladi. Aksincha, bu N atomi ta'sirida 2-holatda nukleofil almashinish imkoniyati yuzaga keladi. Masalan, 4-metiltiazolga NaNH_2 ta'sirida 2-amino-4-metiltiazol olinadi:



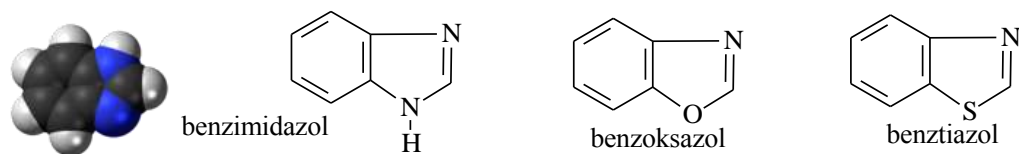
Tiazol qaytaruvchilar ta'siriga chidamli. Peroksikislotalar bilan N-oksidlar hosil qiladi. *Tiamin* alkaloidi (2-[3-[(4-amino-2-metilpirimidin-5-il)metil]-4-metiltiazol-5-il] etanol) tarkibida pirimidin va tiazol halqalari bo'ladi:



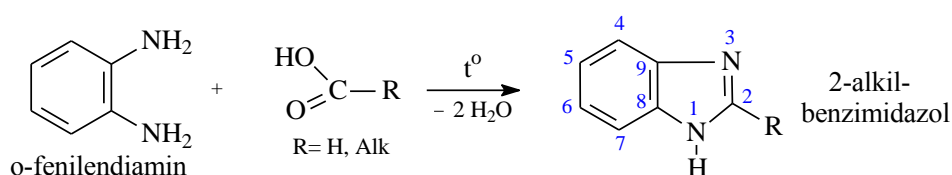
Ikki geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalar va ularning metil-hosilalari ^1H YaMR-spektridagi protonlarining k.s. qiymatlari:



Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli ikki geteroatomli geterotsiklik birikmalarning vakillari quyidagilardir:

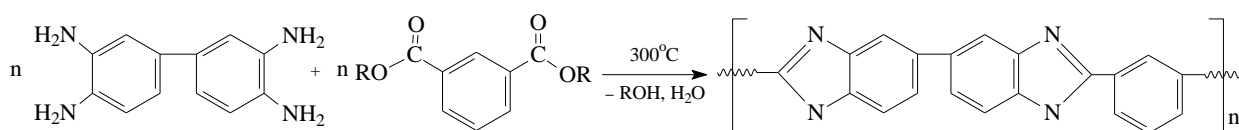


Benzimidazol rangsiz kristall modda, suv, etanol va boshqa qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi, suyuq.T. 170°C. Benzimidazol va uning gomologlari o-fenilendiaminni (1,2-diaminobenzol) karbon kislotalar bilan qizdirish orqali olinadi:

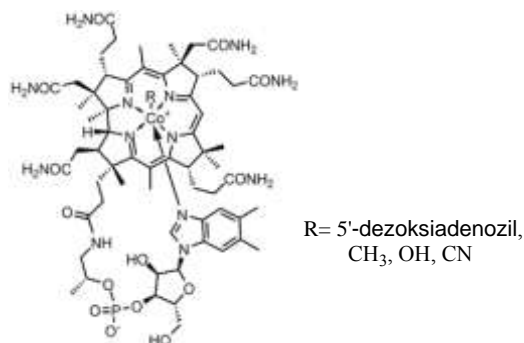


Amfoterligi, prototrop tautomeriyasi, N atomi bo'yicha alkillash reaksiyalariga kirishishi jihatidan benzimidazol imidazolga o'xshaydi. Ammo kondensirlangan benzol halqasi ta'sirida uning asosligi imidazolga nisbatan kamayadi, kislotaliligi ortadi. Elektrofil almashinish qiyinchilik bilan 5- va 6-holatlarda sodir bo'ladi.

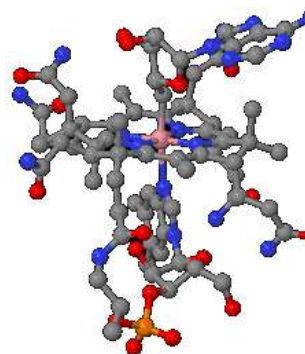
Aromatik tetraminlar (4ta amino-guruhli) va aromatik dikarbon kislotalarning efirlari kondensatsiyasida benzimidazol fragmenti tutgan polimerlar olinadi:



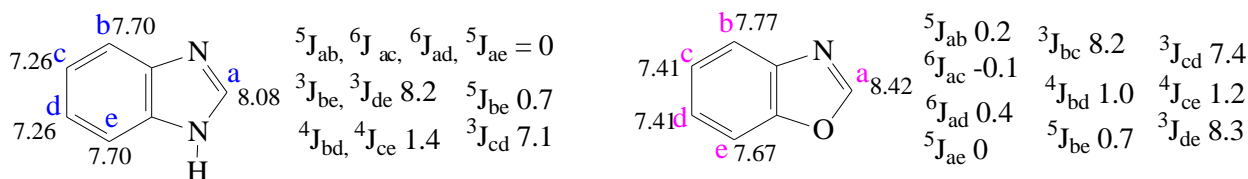
Bunday polibenzimidazollar yuqori mustahkamlik va issiqbardoshlikka ega (500°C gacha). Ulardan plenkalar, tolalar, plastiklar tayyorlanadi. Benzimidazol hosilalari dori preparatlari (dibazol, 2-benzilbenzimidazol), vitamin B12 tarkibiga kiradi.



Vitamin B12 - α-(5,6-dimetil-benzimidazolil)-kobamidtsianid tuzilishi va modeli



Benzimidazol va benzoksazolning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

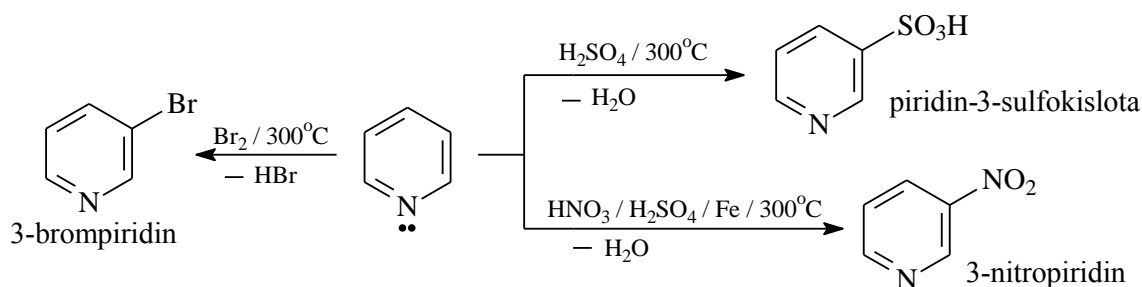


8. Piridin guruhi

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Piridin toshko'mir smolasi, yog'och va torfni quruq haydash mahsulotlaridan olinadi. *Piridin* ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pyridine) – kuchli noxush hidli, rangsiz suyuqlik, suyuq.T. -42°C ; qayn.T. 115.6°C ; $d=0.982$. Piridin benzol kabi 6ta π -elektronlar sistemasidan iborat aromatik birikma. Ammo uning elektronlari N atomining elektronaktseptorlik ta'siri tufayli notekis taqsimlangan. Natijada α - va γ -holatlarda elektron zichlik kam, β -holatlarda esa yuqori bo'ladi:

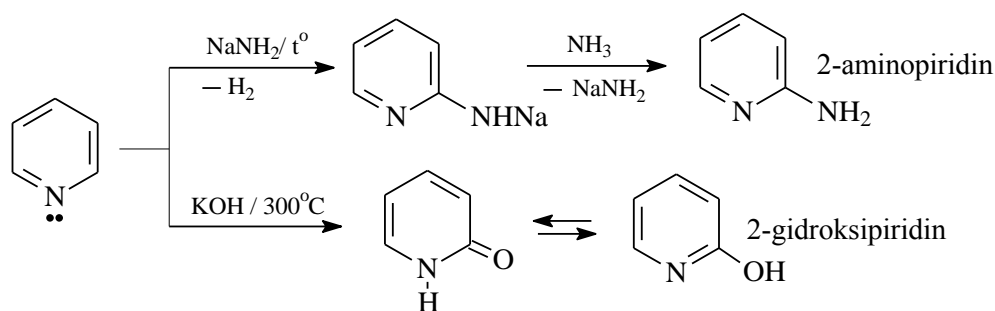


Shu sababli piridinda elektrofil almashinish reaksiyalari benzolga nisbatan qiyin borib, β -holatda sodir bo'ladi:

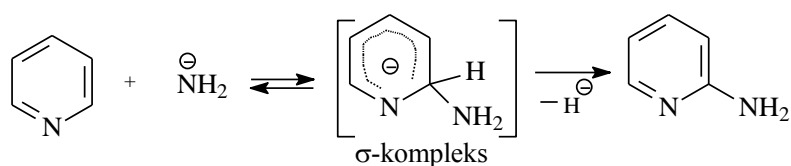


Kuchli kislotali muhitda piridiniy $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ kationining hosil bo'lishi ham elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi.

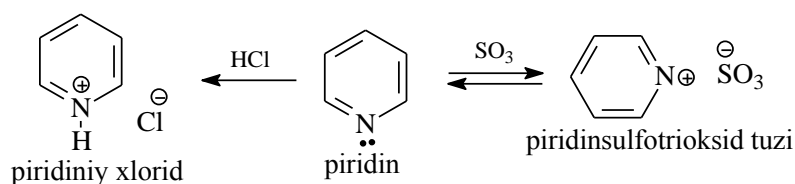
Boshqa aromatik birikmalardan farqli ravishda piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil reagent elektron zichligi kam bo'lgan α - va γ -holatlarga hujum qiladi:



Piridinning natriy amidi (Chichibabin reaksiyasi) yoki KOH bilan reaksiyalarining mexanizmi nukleofil almashinishdir:



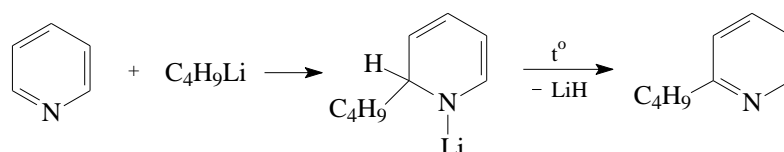
Piridin molekulasidagi azot atomi juft elektronlari pirroldan farqli o'laroq aromatik sistemada qatnashmaydi va u halqadan tashqarida yotadi. Shuning uchun piridin va uning gomologlari asosli xossa namoyon qilib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



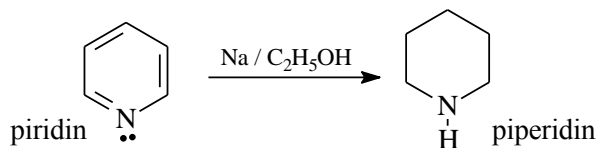
Bunday tuzlar oson gidrolizlanadi.

Elektron juftlari hisobiga piridin aproton kislotalar bilan komplekslar hosil qiladi. Masalan, uning SO_3 bilan kompleksi pirrol va furanni “yumshoq” sulfolovchi agent hisoblanadi.

Alkil va atsilgalogenidlar ta'sirida piridin N-alkil- va N-atsilpiridiniy tuzlarini hosil qiladi. N-Atsilpiridiniy tuzlari aminobirikmalar va spirtlar uchun samarali atsillovchi agentlardir. Piridinni C atomi bo'yicha alkilash alkilativ reagentlari ta'sirida amalga oshiriladi (*Tsigler bo'yicha alkilash*). Reaksiya birikish-ajralish mexanizmidan boradi va oraliq birikmalarni ajratib olish imkoni bo'ladi.

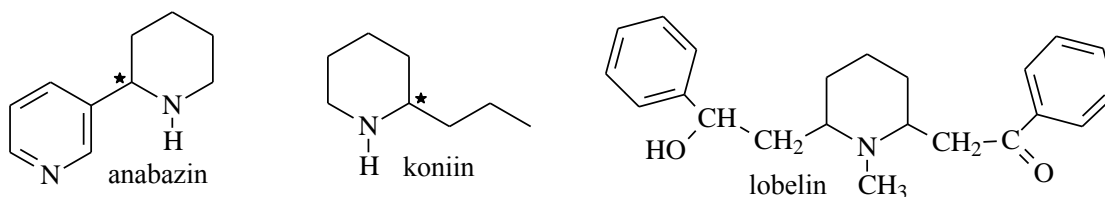


Piridin benzolga nisbatan oson gidrogenlanadi. Uni spirtida natriy metalli ishtirokida qaytarish natijasida *piperidin* hosil bo'ladi:



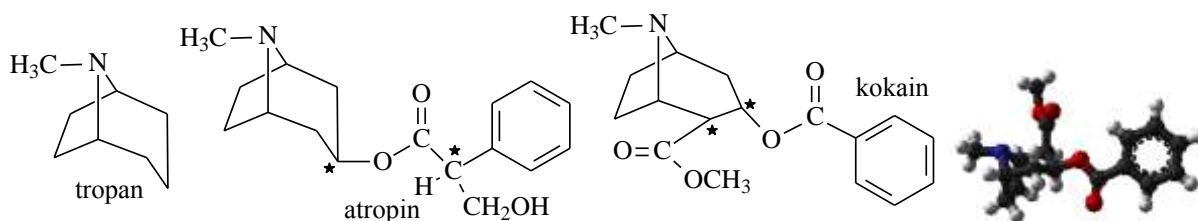
Piperidin – o'tkir ammiak hidli, rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilar bilan aralashadi, suyuq.T. -10.5°C ; qayn.T. 106°C ; $d=0.861$. Uning asoslik xossasi piridinnikidan yuqori va alifatik aminlarga o'xshash bo'ladi.

Anabazin, *koniin*, *lobelin* alkaloidlari tarkibida piperidin halqasi mavjud. *Koniin* teri innervatsiyasida ishtirok etadigan harakat va sezgi nervlarining oxirlarini falajlaydi. U birinchi marta sintez qilingan alkaloid hisoblanadi (Ladenburg, 1886y.). Koniin 2ta stereozomerga ega: (*S*)-(+)-koniin va (*R*)-(-)-koniin. *Lobelin* [*L*-(-)-2-benzoilmetil-6-(2'-gidroksi-2'-feniletill)-1-metilpiperidin] va unga o'xshash tuzilishdagi alkaloidlar tibbiyotda gidroksloridlar shaklida nafasni stimullovchi preparatlar sifatida ishlatiladi:

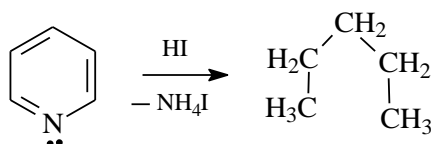


A.P. Orexov tomonidan kashf etilgan va o'rganilgan anabazin [β -(α '-piperidil)piridin] alkaloidi qishloq xo'jaligida zararkunandalarga qarshi insektitsid, tibbiyotda esa xlogidrat holida chekishga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi.

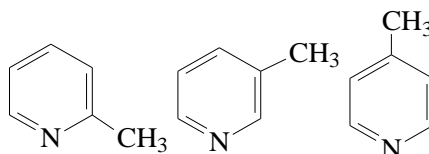
Tropan pirrolidin va piperidin halqalaridan iborat bitsiklik birikma bo'lib, uning hosilalari bo'lgan *atropin* va *kokain* tibbiyotda ishlatiladi. *Atropin* [(\pm)- β -gidroksi- α -fenilpropion kislotasining tropin efiri] ko'z amaliyotida qorachiqni kattalashtiruvchi, *kokain* (benzoilekgonin metil efiri) esa mahalliy og'riq qoldiruvchi (anestetik) va narkotik vosita sifatida qo'llaniladi. Uning sintetik analoglari p-aminobenzoy kislota hosilalari bo'lib, narkotik ta'sirga ega emas:



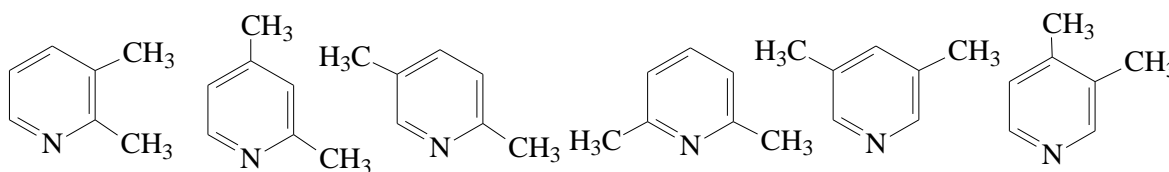
Piridin vodorod yodid bilan qizdirilganda aromatik halqa ochiladi va to'yingan uglevodorod - n-pentan hosil bo'ladi.



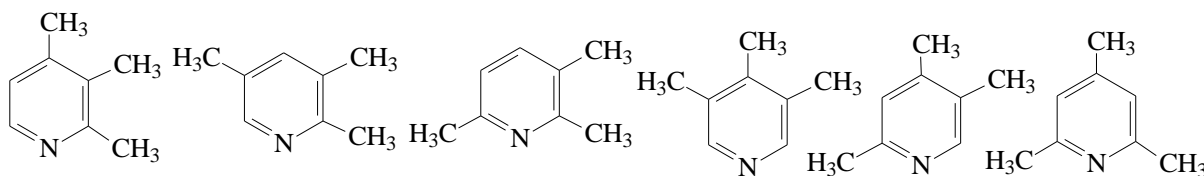
Monometilpiridinlar – *pikolinlar*, dimetilpiridinlar – *lutidinlar* va trimetilpiridinlar – *kollidinlar* deb ataladi. Pikolinlarning 3ta izomeri:



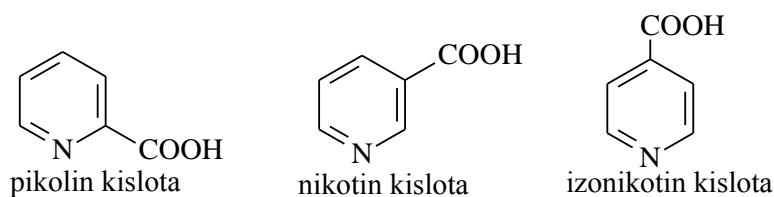
Lutidinlarning 6ta izomeri:



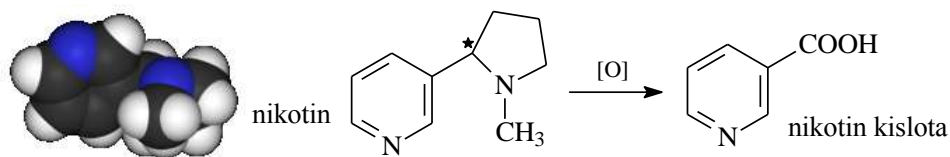
Kollidinlarning 6ta izomeri quyidagi tuzilishga ega bo'ladi:



Bayer atsetaldegidning NH₃ bilan kondensatsiyasidan pikolinlar va kollidinlar sintez qilgan (1870y). Alkilpiridinlar oson oksidlanib, piridin karbon kislotalarni hosil qiladi. Monopiridinkarbon kislotalar amfoter xossaga ega:

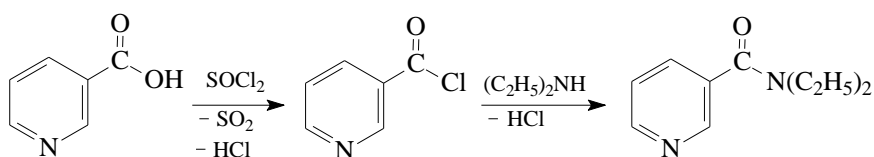


Tamaking barg va ildizlarida bo'ladigan (8% gacha) *nikotin* tarkibida piridin va pirrolidin halqalari mavjud, u kuchli zahar, uning oksidlanishidan nikotin kislota (β -piridinkarbon kislota) hosil bo'ladi:

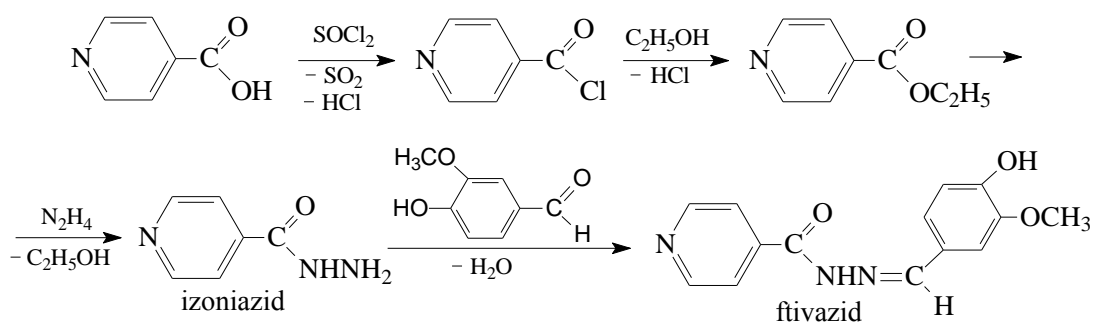


Nikotin (3-[2'-(N-metilpirrolidinil)]piridin) – rangsiz moysimon suyuqlik, suv bilan aralashadi. Havoda tezda oksidlanib qorayadi. Optik faol, zaharli, ammo organizm unga vaqt o'tishi bilan ko'nikib qolishi mumkin. Qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi insektitsid sifatida ishlatilgan.

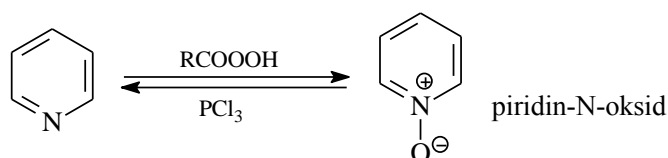
Nikotin kislota dietilamidi (“*Kordiamin*”) markaziy nerv sistemasini stimullovchi, bosh miya nafas olish va harakatlantirish qorinchalarini qo'zg'atuvchi vosita bo'lib, quyidagi sxema asosida olinadi:



Sil kasalligini davolashda ishlatiladigan izonikotin kislota gidrazidi (*izoniazid*) va 4-gidroksi-3-metoksibenzilidengidrazidi (*ftivazid*) sintezi yuqoridagiga o'xshash sxema orqali boradi:

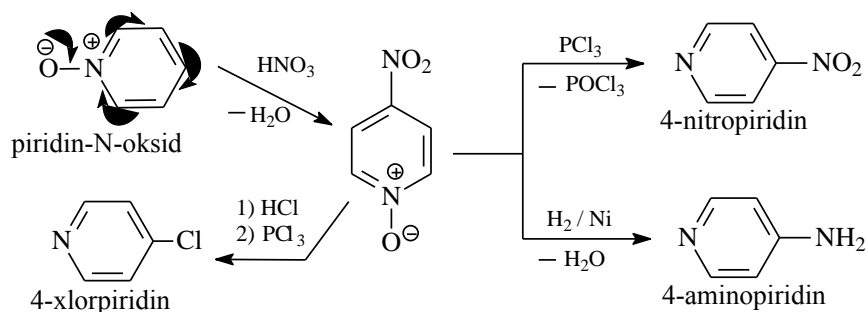


Piridin qatori birikmalaridan peroksidlar ta'sirida N-oksidlar olish mumkin. Ular qaytarilganda yana dastlabki piridinlarni hosil qiladi:



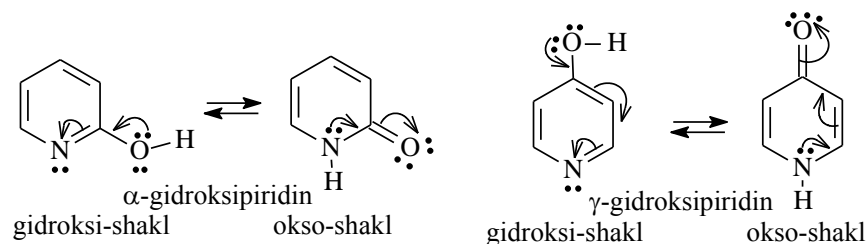
Kislorod atomining elektrondonorligi (+M) ta'sirida piridin-N-oksid molekulasida piridinning nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Bu γ -almashgan piridinlarni olish imkonini beradi:

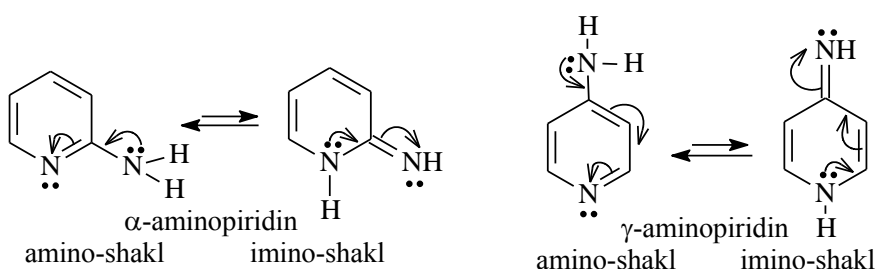


N-Oksidlarni alkilash va atsillash O atomi bo'yicha ketadi va N-alkoksi- va N-atsiloksipiridiniy tuzlari hosil bo'ladi. N-Oksidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari asosan 2-holatda sodir bo'ladi.

Gidroksi- va aminopiridinlar gidroksi- va okso-tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. α - va γ -Gidroksipiridinlar suvli eritmalarda asosan okso- (piridon) shaklda, qutbsiz erituvchilar va gaz fazada esa gidroksi-shaklda bo'ladi:

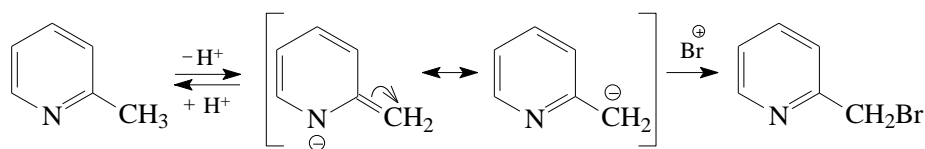


Bundan farqli o'laroq α - va γ -aminopiridinlarda amino-shakl barqaror:

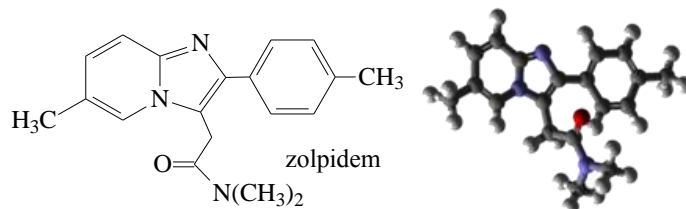
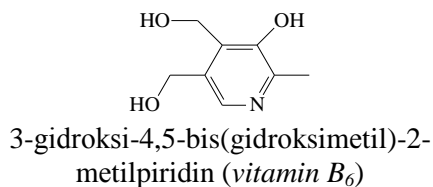


Ularda elektrofil almashinish reaksiyalari OH yoki NH_2 -guruhlariga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda sodir bo'ladi.

Piridinning α - va γ -metil (alkil) hosilalaridagi CH_3 guruhning H atomlari kuchli nukleofil reagentlar (masalan, NaNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$) ta'sirida deprotonlanadi, hosil bo'ladigan anion elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi:

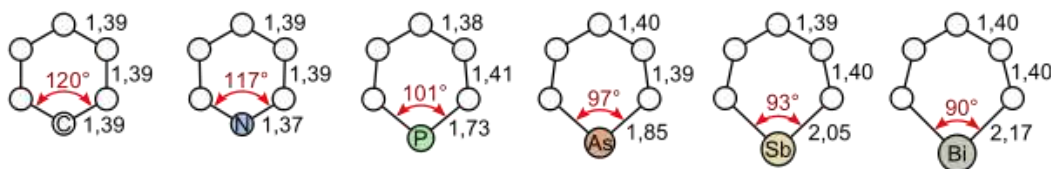


Piridinning muhim hosilalaridan biri sifatida vitamin B₆ ni misol qilib keltirish mumkin:

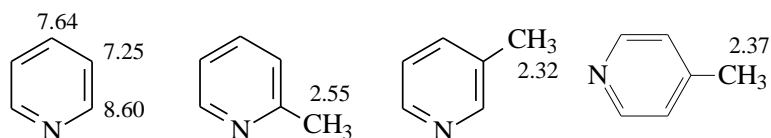


N,N,6-Trimetil-2-(4-metilfenil)imidazolo[1,2-a]piridin-3-atsetamid tartrat tuzi holida (*zolpidem*) imidazopiridinlar qatoriga mansub uyqu chaqiruvchi zamonaviy vositalar tarkibiga kiradi. U AQSh va Evropada keng ishlatiladi. Benzodiazepinga o'xshash bo'lib, miorelaksant, anksiolitik, sedativ, amnestik va tutqanoqqa qarshi ta'sirlarga ega.

Benzol, piridin, fosforin, arsabenzol, stilbabenzol va vismabenzollardagi bog' uzunliklari (Å) va burchaklari quyidagicha bo'ladi:

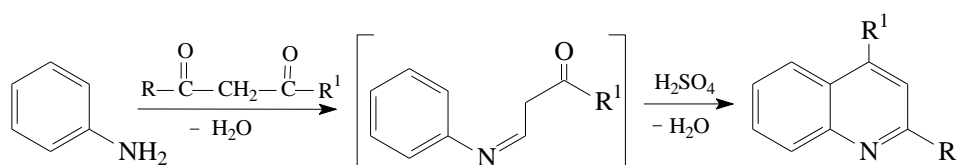


Piridin va metilpiridinlarning ¹H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

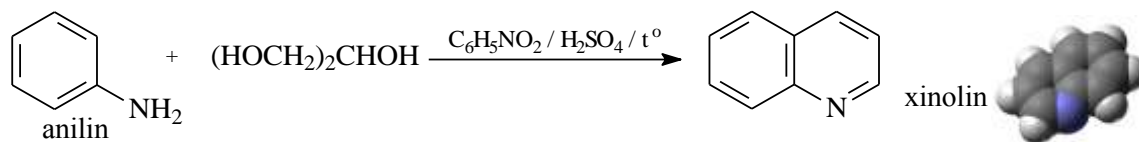


9. Kondensirlangan olti a'zoli geterotsiklik birikmalar

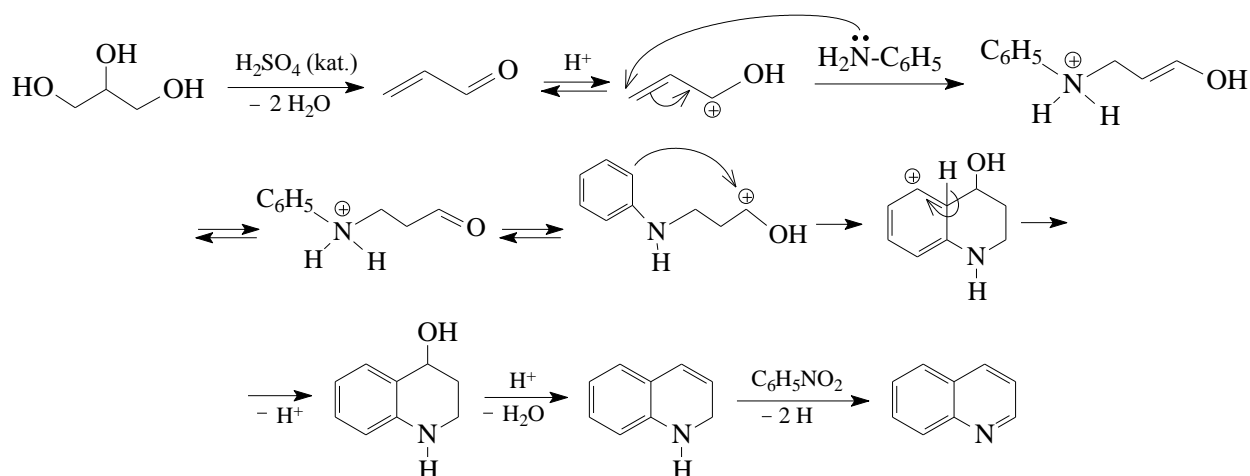
Benzol halqasi bilan kondensirlangan piridin - *xinolin* – noxush hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib suv, etanol, efir va boshqa organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi, suyuq.T. -16 °C, qayn.T. 237°C. U suv bug'i bilan haydaladi. Xinolin toshko'mir smolasidan olinadi. Xinolinning 2- va 4-holatlarida o'rinbosarlar tutgan hosilalarini anilinning β-diketonlar bilan kislotali muhitdagi kondensatsiyasidan olish mumkin (Komb).



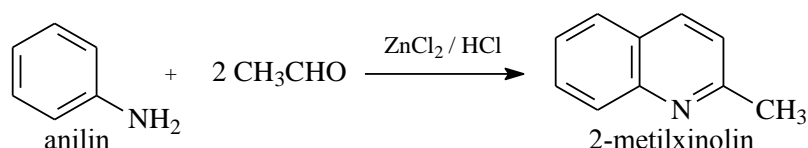
Anilin va α -holatda o'rinbosar saqlamagan anilinlarga sulfat kislotasi muhitida glitserin va nitrobenzol ta'sirida ham xinolinlar olish mumkin (Skraup sintezi):



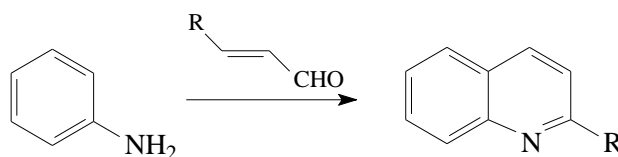
Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:



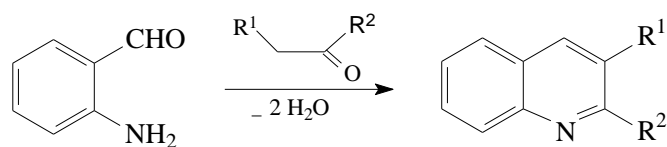
Piridin halqasida alkil o'rinbosarlar tutgan xinolinlar aromatik amingaldegid ta'sir ettirib olinadi (Dyobner-Miller):



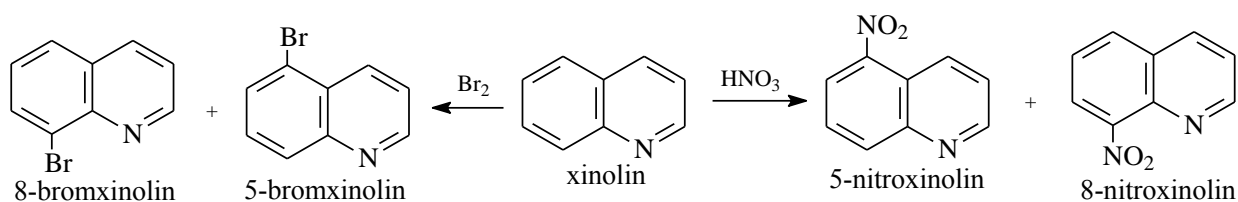
Ushbu reaksiyalar dastlab to'yinmagan aldegid hosil bo'lishi va ularning anilin bilan halqalanish reaksiyasiga kirishishi, so'ngra hosil bo'lgan digidroalkilxinolinlarning oksidlovchilar ta'sirida alkilxinolinlarga o'tishi bilan boradi.



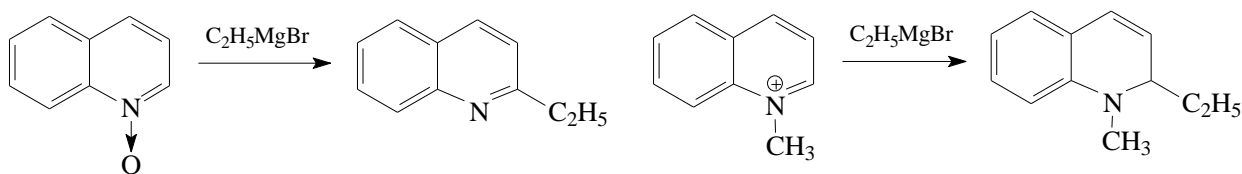
2-Aminobenzaldegid va α -metilen guruhi tutgan karbonil birikmalarning o'zaro ta'siri (Fridlender sintezi) hozirda deyarli ishlatilmaydi.



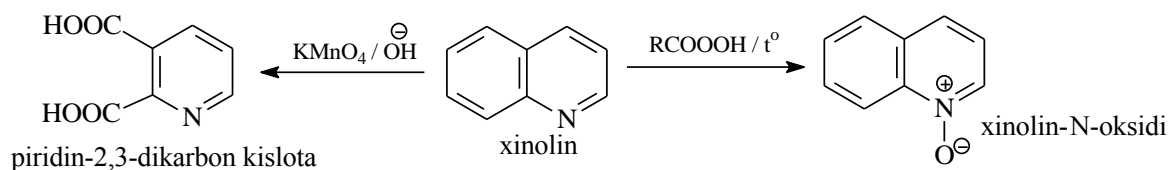
Xinolinning asosilik xossasi (pK_a 4.9) anilindan yuqori, piridindan kam bo'lib, unga alkilgalogenidlar ta'sirida to'rtlamchi xinoliniy tuzlari hosil bo'ladi. Xinolin kimyoviy xossalari jihatidan piridinni eslatadi. Uning molekulasida elektron zichlik benzol yadrosi tomon siljigan. Elektrofil (5- va 8-holatlarda) va radikal almashinish reaksiyalari xinolinning benzol yadrosida piridinga nisbatan oson boradi:



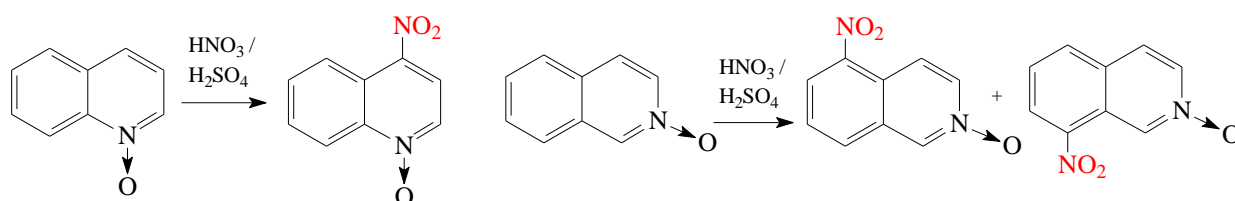
Uning nukleofil almashinish reaksiyalari odatda xinolinning piridin halqasida, piridinga nisbatan shiddatliroq boradi. Masalan, unga NaNH_2 ta'siri (Chichibabin reaksiyasi)da 2-aminoxinolin olinadi. Mos ravishda izoxinolidan 1-aminoizoxinolin hosil bo'ladi. Xinolinni litiy- yoki magniyorganik birikmalar ta'sirida alkillash va arillash, KOH yoki ishqoriy metall gipoxloritlari ta'sirida gidroksillash reaksiyalari 2-almashgan xinolinlarga olib keladi. Piridindagi kabi xinolin va izoxinolinlarning N-oksidlarda nukleofil almashinish osonlashadi. Nukleofil birikish reaksiyalarida esa alkilxinoliniy va -izoxinoliniy tuzlari faoldir.



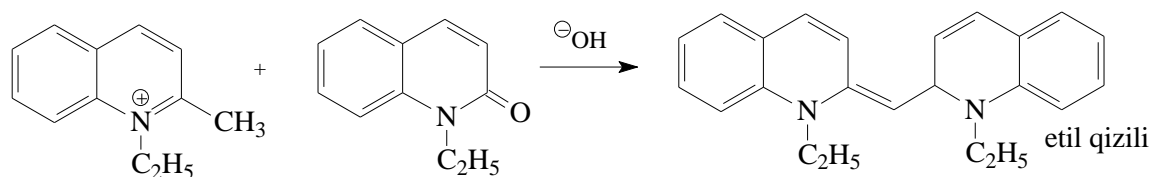
Xinolin va uning hosilalariga KMnO_4 ta'sir qilinganda benzol halqasi oksidlanishga uchraydi. Peroksidlar ta'sirida N-oksidlari hosil bo'ladi:



N-Oksid hosil bo'lishi xinolin va izoxinolin yadrolarining reaksiya qobiliyatida sezilarli o'zgarishlarga olib keladi. Masalan, elektrofil almashinish nisbatan yumshoq sharoitlarda boradi. Nitrolash reaksiyasi xinolin-N-oksidning 4-, izoxinolin-N-oksidning 5- va 8-holatlarida (9:1 nisbatda) kuzatiladi. Bu xinolin-N-oksididan farqli o'laroq izoxinolin-N-oksidida protonlangan shaklning reaksiyada qatnashishi bilan tushuntiriladi.



Qaytaruvchilar ta'sirida dastlab xinolinning piridin halqasi qaytariladi va tetragidroxinolin olinadi. Geteroatomga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda CH₃ guruhi tutgan xinolinlar, α- va β-pikolinlar kabi, metil guruhi hisobiga CH-faol komponent sifatida kondensatsiyaga kirishadi. Shuningdek, 1-metil- va 3-metilizoxinolinlar ham shunday reaksiyalarga kirishishi mumkin. Bu birikmalar ishqoriy muhitda aromatik aldegidlar bilan kroton tipidagi kondensatsiya mahsulotlarini hosil qiladi. Kondensatsiya piridiy tuzlari kabi xinoliniy va izoxinoliniy tuzlariga xosdir. Masalan, 2-metil-1-etilxinoliniy iodidning 1-etilxinolon bilan kondensatsiyasidan tsianin bo'yoqlari vakili “Etil qizili” sintez qilinadi:

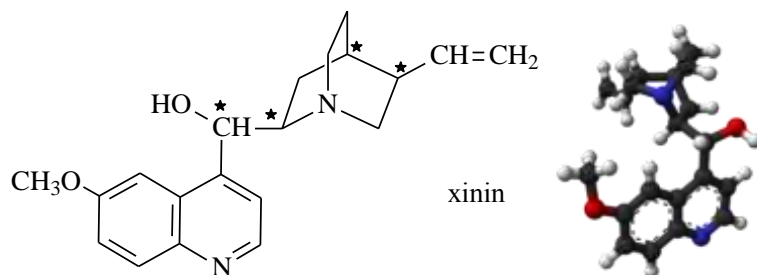


Reaksiyada ishlatiladigan 1-etilxinolon etilxinoliniy tuzini havo kislorodi bilan oksidlab olinadi va kondensatsiyada qatnashadi.

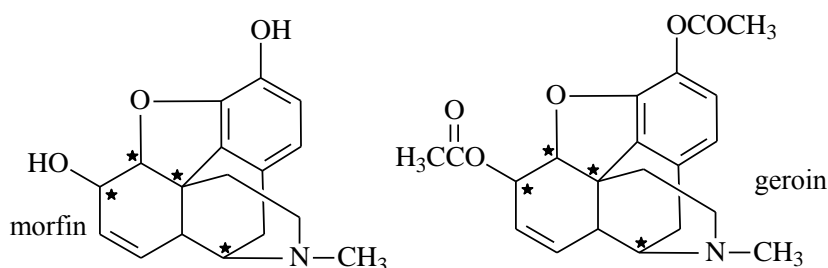
Xinolin oltingugurt va fosfor erituvchisi sifatida, organik bo'yoqlar sintezida ishlatiladi. Uning hosilalari (plazmotsid, xinin) tibbiyotda qo'llaniladi.

Xinolin va xinuklidin geterohalqalariga ega bo'lgan *xinin* alkaloidi (xinin daraxti po'stloqlaridan ajratilgan) bezgakka qarshi samarali dori vositasidir.

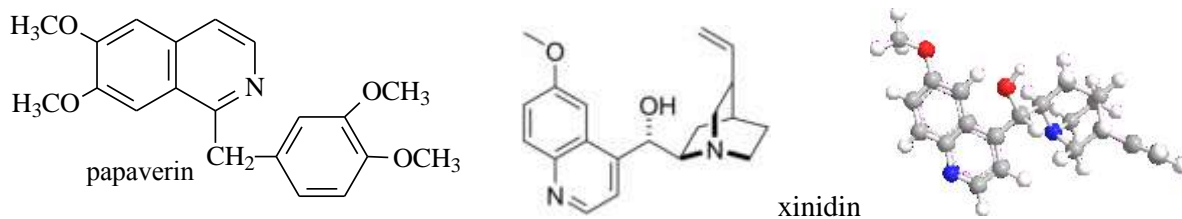
Shuningdek u xomilador ayolning to'lg'oq jarayonini kuchaytiruvchi ta'sirga ega. *Xinin* rangsiz kristall, achchiq ta'mli, suvda kam eriydi, suyuq.T. 177°C.



Opiy alkaloidlaridan *morfin* (etilmagan ko'knori ko'saklaridan olinadi) kuchli og'riq qoldiruvchi vosita (gidrokslorid holida), ammo uni uzoq vaqt ishlatish narkomanlikka olib keladi. *Morfin* - oq kristall, suv, etanol, efir, xloroform va benzolda kam eriydi, suyuq.T. 254°C. Boshqa alkaloidlardan farqli o'laroq morfin asosli xossadan tashqari kuchsiz kislota xossasini ham namoyon qiladi. Mineral kislotalar bilan N atomi bo'yicha, fenol gidroksili hisobiga esa ishqorlar bilan tuz hosil qiladi. Shuningdek, u FeCl₃ eritmasi bilan havorang xelat kompleks beradi. Morfinning diatsetilhosilasi gidroksloridi - *geroin* kuchli narkotik ta'sirga ega:



Opiy alkaloidlaridan izoxinolin geteralqasi tutgan *papaverin* [6,7-dimetoksi-1-(3',4'-dimetoksibenzil)izoxinolin] spazmolitik (tomirni kengaytiruvchi) ta'sirga ega bo'lib, tibbiyotda tutqanoqqa qarshi vosita sifatida qo'llaniladi. *Papaverin* – oq kristall modda, suvda erimaydi, qaynoq etanol va xloroformda eriydi, suyuq.T. 147°C:

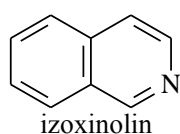


Izoxinolin alkaloidlari qatoriga kiruvchi *xinidin* alkaloidi antiaritmik ta'sirga ega.

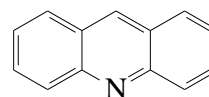
8-Oksixinolin (oksixinolin, oksin) C_9H_7NO , och-sariq kristall, suyuq.T. 75-76°C, organik erituvchilarda, kislota va ishqorlarda eriydi, suvda kam eriydi. 8-Oksixinolinda asoslilik xossa xinolinga nisbatan kuchli ifodalangan. U ko'pchilik metall ionlari bilan suvda kam eriydigan ichki kompleks [xelat, masalan, $Mg(C_9H_6ON)_2$, $Al(C_9H_6ON)_3$] tuz hosil qiladi. 8-Oksixinolinning bu xossasidan analitik kimyoda metallarni (Al, Zn, Cd, Mg) miqdoriy aniqlash va ajratishda foydalaniladi. 8-Oksixinolinning ayrim hosilalari fungitsid [masalan, $(C_9H_6ON)_2Cu$] va antiseptik (masalan, xinozol, enteroseptol, yatren) xossaga ega.

Z.F. Ismoilov (1927) O'rta Osiyodagi *Thalictrum* oilasiga mansub 8 turdagi o'simlik alkaloidlarini o'rgangan. Bular asosan *izoxinolin* (aporfin, diizoxinolin, bisbenzilizoxinolin, benzilizoxinolin-aporfin) va liriodenin, kriptopin alkaloidlaridir. Uning rahbarligida fetidin, talizopin, talsimin, talikdimin, talikminin, talizopin, talizopidin, talfin, talfinin, degidrotalikmin, taliksin alkaloidlarining tuzilishi tasdiqlangan. *Thalictrum* oilasi o'simliklari alkaloidlaridan sedativ (fetidin), tutqanoqqa qarshi (talizopin), gipotenziv, spazmolitik va shamollashga qarshi (talsimin, gernandezin) preparatlar yaratilgan.

Izoxinolin – rangsiz kristall modda, suv, etanol, dietilefiri, xloroform va benzolda eriydi, suyuq.T.= 24.6°C:



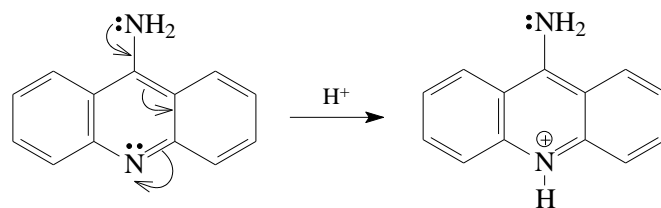
akridin



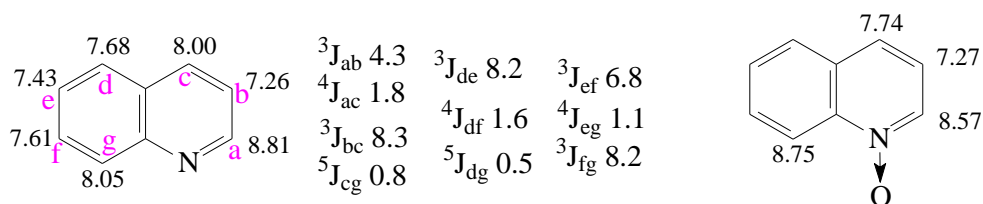
Akridin (dibenz[b,e]piridin) tarkibida 3ta kondensirlangan halqa mavjud. U och-sariq ignasimon kristall hosil qiladi, suyuq.T. 110°C, kuchsiz asoslilik xossaga ega (pK_a 5.6, piridinga yaqin), kimyoviy barqaror birikma. Toshko'mir smolasida uchraydi. Bo'yoq va dori preparatlari sintezida ishlatiladi. Xromosoma mutatsiyasini (markaziy qismning yo'qotilishi) keltirib chiqaradi. Akridin tuzlari **moviy** rangli fluorestsentsiya beradi.

9-Aminoakridin – sariq kristall modda, suyuq.T. 236-237°C, etanol va atsetonda eriydi. Akridinga nisbatan kuchli asos bo'lib, aminoguruhning halqaga

musbat mezomer ta'siri (+M) natijasida faqat geterohalqadagi azot atomi hisobiga tuz hosil qiladi:

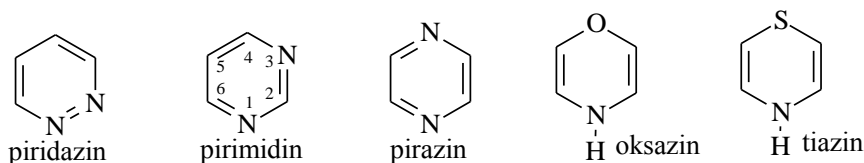


Xinolin va uning N-oksidi ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

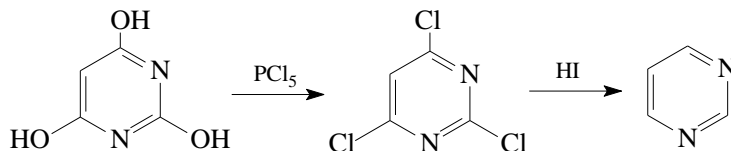


10. Pirimidin guruhi

Bu guruhga 2ta geteroatom saqlagan quyidagi birikmalar kiradi:



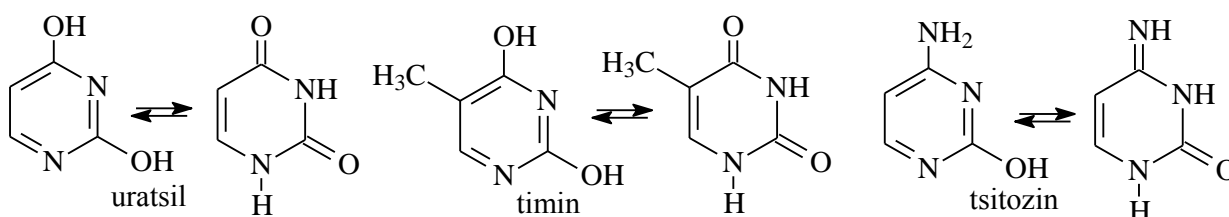
Pirimidin ($\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$, 1,3- yoki m-diazin, miazin, pyrimidine) o'ziga xos hidli rangsiz kristall modda. Uning 2ta azot atomi ham asoslik xossasini namoyon qiladi. Pirimidin galogenalmashgan hosilalarini qaytarish orqali olinadi. Masalan, barbitur kislotasini PCl_5 bilan ishlab olingan 2,4,6-trixlorpirimidindan HI yoki $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$ ta'sirida pirimidin olinadi.



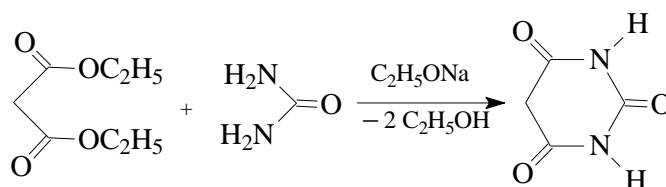
Pirimidinning elektrofil almashinish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyati 2ta N atomlarining elektronaktseptorlik ta'siri (2,4,6-holatlarda) natijasida qiyinlashgan bo'ladi. Masalan, pirimidinni nitrolash va sulfolash qiyin, u tuz holida 5-holatda bromlanadi. Elektrofil almashinish elektrondonor o'rinbosarlar mavjud bo'lganida 5-holatda boradi. Alkilgalogenidlar, trietiloksoniy borftoridi ta'sirida pirimidin to'rtlamchi N-pirimidiniy tuzlarini, H_2O_2 va nadvkislotalar ta'sirida N-oksidini hosil

qiladi. Azot tutgan nukleofillar ta'sirida pirimidin halqasi ochiladi, keyinchalik halqa qayta hosil bo'ladi. Masalan, pirimidinning qattiq sharoitlarda gidrazin bilan o'zaro ta'siridan pirazol, metilamin bilan esa 3-etil-5-metilpirimidin olinadi. Halqadagi elektron zichlikning kamligi pirimidinning nukleofil reagentlarga nisbatan faol bo'lishiga olib keladi. Ular halqaning 2-, 4- va 6-uglerod atomlariga hujum qiladi. Masalan, litiyorganik birikmalar va Grinyar reaktivlari pirimidinga birikadi va 4-almashgan 3,4-digidropirimidinlar hosil bo'ladi.

Pirimidin halqasi biologik muhim birikmalardan nuklein kislotalar, ba'zi vitaminlar, dori preparatlari tarkibiga kiradi. Masalan, 1,3,5-trigidroksipirimidin hosilalari - *barbituratlar* uyqu chaqiruvchi, tutqanoqqa qarshi va narkotik ta'sirga ega. Uratsil, timin va tsitozin nuklein kislotalarning tarkibiy qismi bo'lib, *pirimidin asoslari* deb ataladi. Ular RNK va DNK gidrolizida ajralib chiqadi:

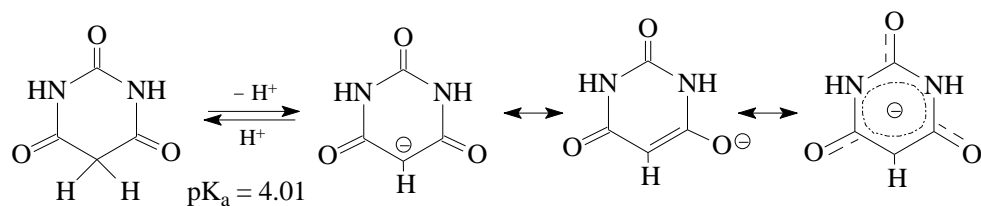


Barbitur kislotasi (N,N-malonilmochevina, 2,4,6-pirimidintrion, 2,4,6-trigidroksipirimidin) rangsiz kristall, suyuq.T. 248°C (parchalanadi). Sovuq suvda va etanolda kam, qaynoq suv va efirda yaxshi eriydi, suvdan qayta kristallanadi. Uning tuzlari *barbituratlar* deyiladi. Dastlab u mochevina va malon kislotalarining kondensatsiyasidan sintez qilingan (Bayer, 1864y). Bayer usulining zamonaviy shaklida malon kislotasining dietil efiri va natriy etilatdan foydalaniladi:



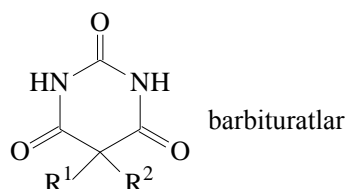
Shu usulda malon kislotasining C-almashgan efirlaridan 5-almashgan barbituratlar olinadi. Barbitur kislotasi va 5-monoalmashgan barbituratlar uchun 2 xil tautomer shakli mavjud: aromatik bo'lmagan pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion va aromatik 2,4,6-trigidroksipirimidin, eritmada ular orasidagi muvozanat noaromatik shakl

tomon siljigan. Barbitur kislotasining deprotonlanishidan barqaror aromatik anion hosil bo'lishi uning kislotalik xossalarini belgilaydi:



Aromatik tuzilish saqlangan holda ikkinchi bosqichda deprotonlanish energetik jihatdan qulay emas, shuning uchun barbitur kislotasi 1 asosli kislota kabi titrlanadi. Anionining rezonans barqarorlashishi sababli barbitur kislotasining metilen guruhi CH-kislota xossalarini namoyon qiladi: barbitur kislotasi aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasida 5-arilidenbarbitur kislotalarini, nitrozirlashda nitrozohosilalarni beradi, qayta guruhlanib 5-oxsim (violur kislota)ga, tutovchi nitrat kislota ta'sirida esa 5-nitrobarbitur (dilitur) kislotaga o'tadi. Barbitur kislotani alkillash asosan N atomlarida sodir bo'ladi (masalan, $(CH_3)_2SO_4$ ta'sirida 1,3-dimetilbarbitur kislota olinadi), ammo fazoviy to'sqinliklar bo'lganida N-alkillash bilan birga O-alkillash mahsulotlari ham olinadi. Diazometan ta'sirida barbitur kislotasidan 6-metoksi-1-metiluratsil hosil bo'ladi. Barbitur kislotasi riboflavin, pirimidin, violur va peshob kislotalari, 5,5-dialmashgan barbituratlar (5,5-dietilbarbitur kislota, 5-fenil-5-etilbarbitur kislota) olishda ishlatiladi.

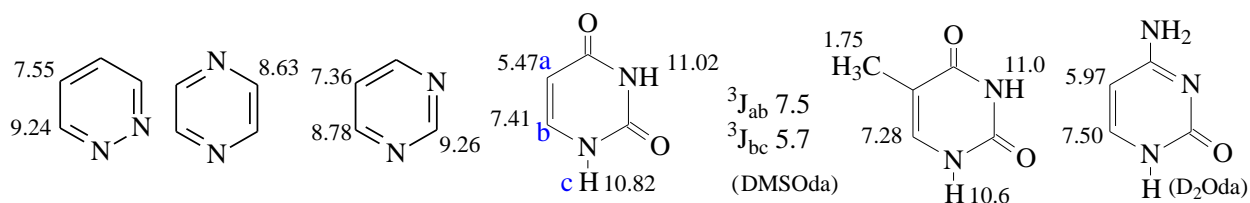
Barbituratlar (barbiturates) barbitur kislotasi hosilalari qatoridagi dori vositalari guruhi bo'lib, markaziy nerv sistemasiga tinchlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi (*amfetaminlarga* qarama-qarshi). Ilgari ular tinchlantiruvchi va uyqu chaqiruvchi vositalar sifatida keng ishlatilgan. Barbituratlarning terapevtik ta'siri tor doirada bo'lib, me'yori oshib ketishi va zaharlanishga olib kelishi mumkin. Shuningdek, ularni uzoq vaqt qabul qilinganda "ko'nikish" (привыкание) va doriga bog'lanib qolish kelib chiqadi:



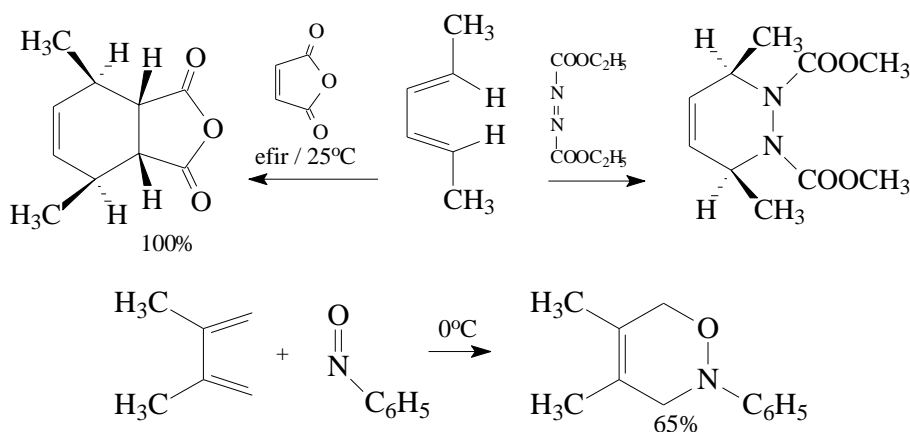
Barbituratlar tibbiyotda 1903 yildan (Barbital - Veronal) ishlatila boshlagan. Hozirda ularning o'rniga birmuncha bezarar benzodiazepinlar (korvalment) qo'llaniladi. Veterinariyada pentobarbital og'riq qoldiruvchi va eytanaziya (og'riqsiz jon taslim qilish) vositasi sifatida

ishlatiladi. Ba'zan barbituratlar tutqanoqqa qarshi va narkoz sifatida ishlatib kelinadi. Barbituratlar diqqatni jamlashga, fikrlash, xotira va ta'lim olish qobiliyatiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. 1978 yil narkotik va xavfli vositalar bo'yicha AQSh Byurosi barbituratlarni cheklash bo'yicha qaror qabul qilgan, chunki ular geroindan ham xavfli. Barbituratlar bilan zaharlanishda dastlab ularni oshqozon-ichak sistemasidan faol ko'mir yordamida chiqarib tashlash zarur.

Piridazin, pirazin va pirimidinlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

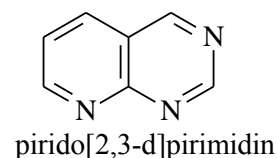
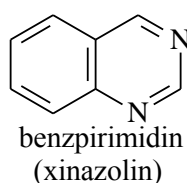
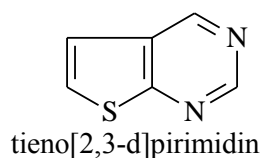


Dils-Alder reaksiyasi yordamida tarkibida 2ta geteroatom saqllovchi ayrim geterohalqali birikmalarni sintez qilish mumkin:



11. Benz-, tieno-, pirido[2,3-d]pirimidinlar

O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi instituti (O'zR FA O'MKI)ning organik sintez bo'limida tiofen, benzol va piridin halqalari bilan kondensirlangan geterotsiklik birikmalar kimyosi atroflicha o'rganib kelinadi. Masalan:



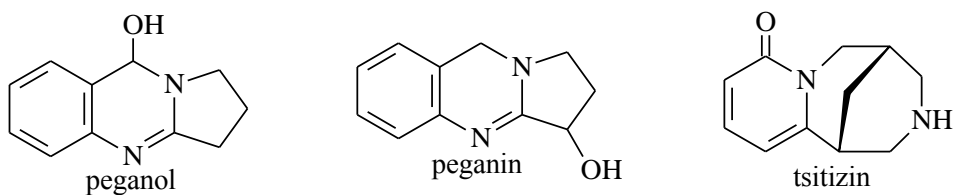
Ularning olinishi, elektrofil va nukleofil reagentlar bilan ta'siri va boshqa ko'plab qiziqarli reaksiyalarini o'z ichiga olgan ma'lumotlar bilan maxsus adabiyotda

tanishish mumkin: X.M. Шахидоятов, X.Y. Ходжаниязов “Функционально-замещенные пиримидины”, Ташкент 2010, 314 bet.

O'zR FA O'MKI alkaloidlar kimyosi laboratoriyasida akademik S.Yu. Yunusov rahbarligida 4000dan ortiq o'simlik va ulardan ajratib olingan 1200ta alkaloidning tuzilishi va xossalari o'rganilgan. Masalan, isiriq tarkibidagi *xinazolin* alkaloidlari shu o'simlikdan ajratib olingan. Shuningdek, ularning kimyoviy sintezi ham yo'lga qo'yilgan:



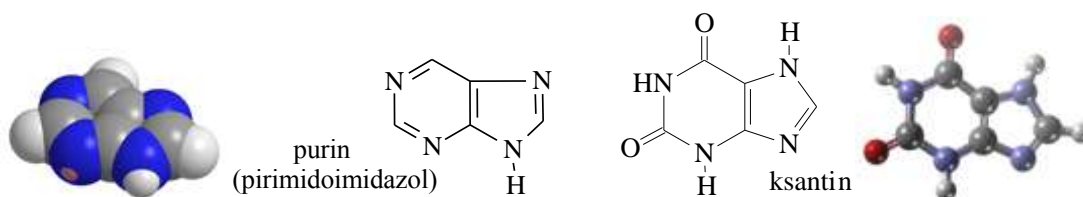
Institutda peganin, peganol, tsitizin alkaloidlari ustida ham keng miqyosli tadqiqotlar olib boriladi:

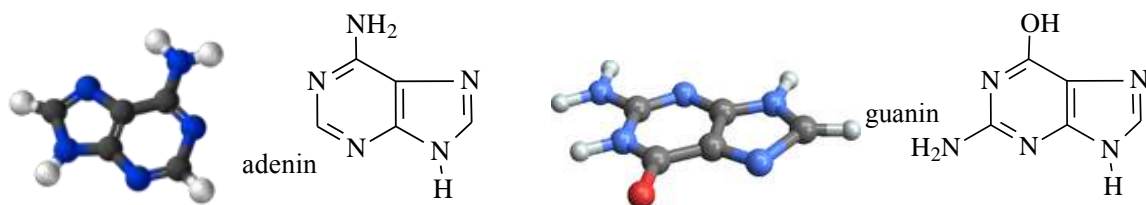


B. Tashxodjaev (1948y.t.) seskviterpenoid, diterpenoid va xinazolin alkaloidlarining fazoviy tuzilishini rentgent tuzilish analizi usulida o'rgangan. Ilmiy izlanishlari organik molekularning kristallokimyosi, hisoblashlarning empirik va yarimempirik usullari va tuzilish kimyosiga bag'ishlangan.

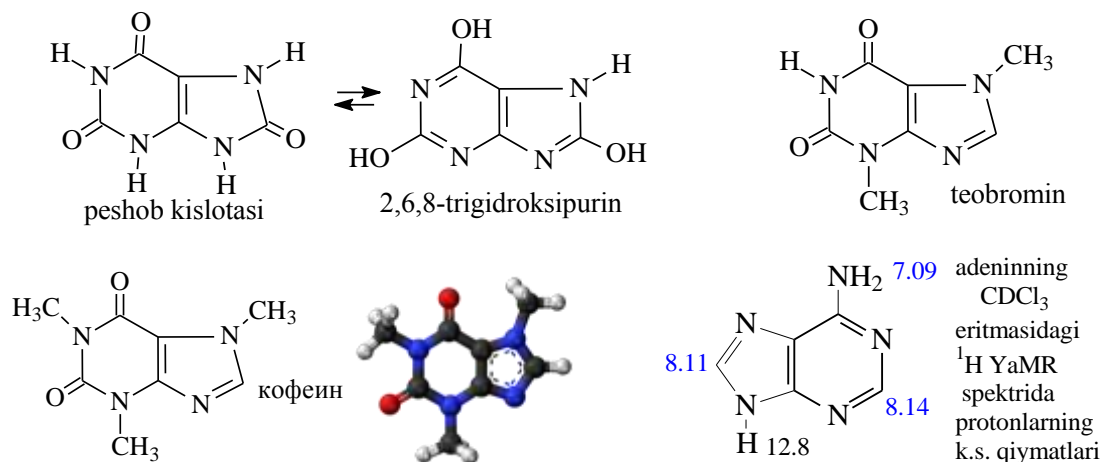
12. Purin guruhi

Pirimidin va imidazol halqalarining kondensirlanishidan purin yadrosi hosil bo'ladi. *Purin* ($C_5N_4H_4$, imidazo[4,5-d]pirimidin) hosilalaridan *adenin* (6-aminopurin) va *guanin* (2-amino-6-gidroksipurin) nuklein kislotalari tarkibiga kiradi va *purin asoslari* deb ataladi:



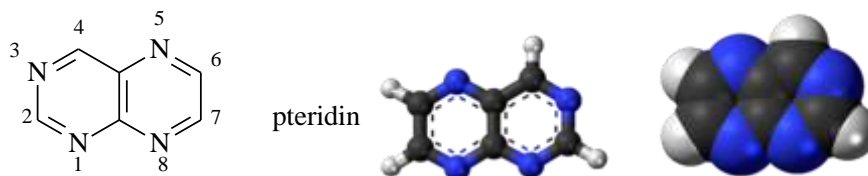


Peshob (siydik) kislotasi, *kofein* (choy, qahva tarkibida) va *teobromin* (kakaoda) purin yadroli alkaloidlardir. Peshob kislotasi kuchsiz kislotalik xossa namoyon qiladi va bir nechta tautomer holatlarda bo'ladi:

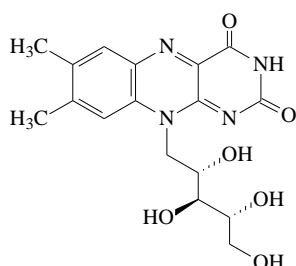


13. Pteridin guruhi

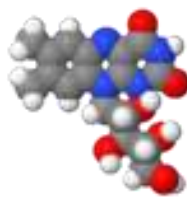
Tarqalishi va ahamiyati jihatidan purin asoslaridan keyingi o'rinni egallagan *pteridinlar* halqasida pirimidin va pirazin halqalari kondensirlangan holda bo'ladi:



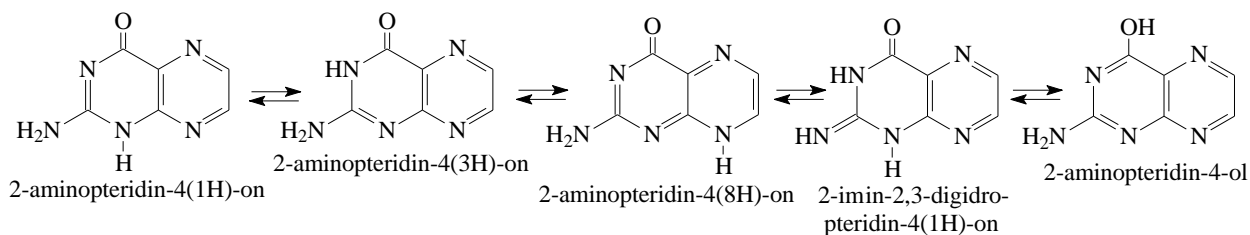
Pteridin halqasi erkin holda kuchli elektronaktseptor hisoblanadi, qaytarilgan shakllari esa elektrondonor xususiyatga ega. Qaytarilgan va oksidlangan shakllarning bir-biriga o'tishi oson bo'lganligi sababli, pteridinlar tirik organizmdagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida elektron va H⁺ tashuvchi vazifasini (masalan, riboflavinlar) bajaradi.



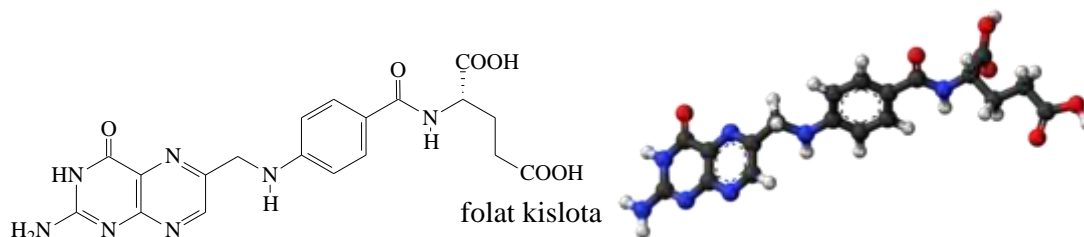
Riboflavin
(7,8-dimetil-10-
[(2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4,5-
tetragidroksipentil]-
benzo[*g*]pteridin-2,4-
dion) tuzilishi va
eritmasining ko'rinishi



Pteridin molekulasining 2- va 4-holatlarida amino va keton guruhlar saqlagan hosilasi - pterinning 5ta tautomer shakli mavjud bo'lib, ular quyidagicha nomlanadi:



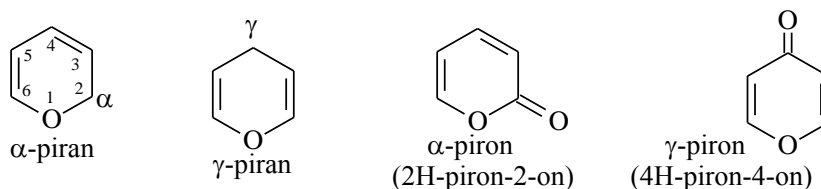
2-Aminopteridin-4-onning muhim hosilalaridan biri folat (folic acid) kislota:



14. Piran hosilalari. Ularning tabiatda tarqalishi. Polifenollar

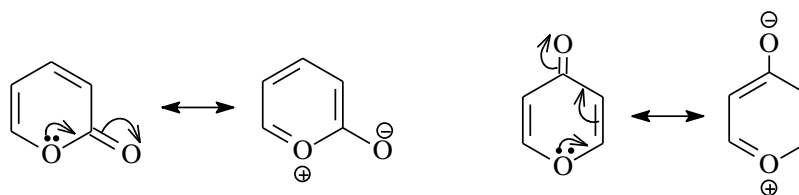
α - va γ -Piran molekulari aromatik tabiatli bo'lmaganligi sababli beqaror.

Ammo ularning okso-hosilalari - α - va γ -pironlar barqaror birikmalardir:

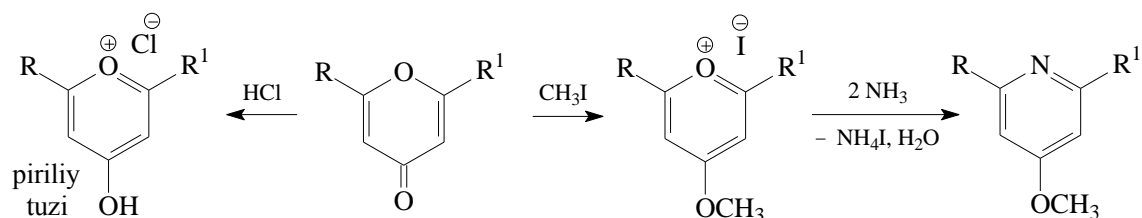


α -Piron - yangi o'rilgan o't hidli rangsiz suyuqlik, qayn.T. 206-209°C.

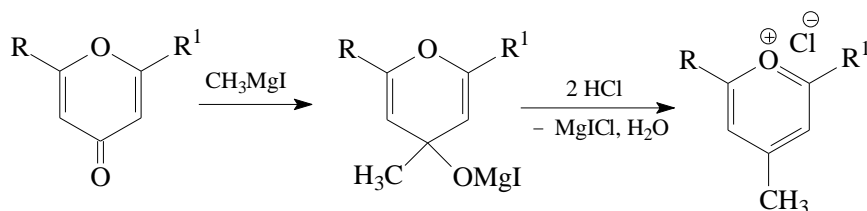
γ -Piron - rangsiz kristall modda, suyuq.T. 33°C. Kislrod atomining bo'linmagan elektron jufti α - va γ -pironlar molekulasida qo'sh bog'lar va karbonil guruh π -elektronlari bilan tutash holatda bo'lib, ular kon'yugirlangan dien va aromatik sistemaga xos quyidagi rezonans strukturalarga ega:



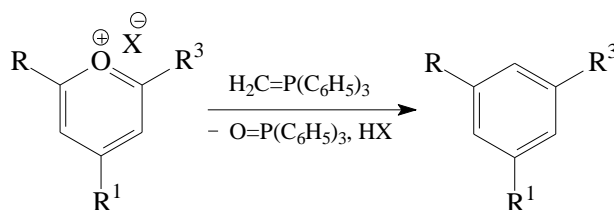
γ -Piron kislotalar va metilyodid ta'sirida piriliy tuzlariga o'tib aromatik halqa hosil qiladi:



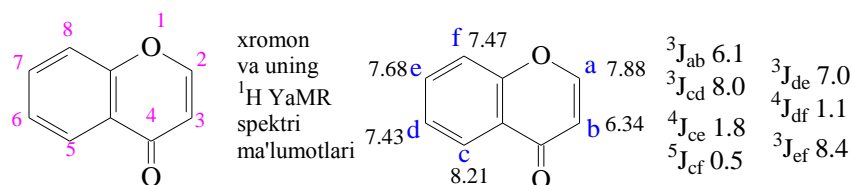
Piriliy tuzi NH_3 ta'sirida piridin hosilasiga o'tadi. Grinyar reaktivlari γ -pironning CO guruhiga hujumidan olingan alkogolyat HCl ta'sirida γ -holatda OH yoki OR guruhlari bo'lmagan piriliy tuziga o'tadi:



Kislorod geteroatomini fosfororganik birikma $\text{H}_2\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ta'sirida CH guruhga almashtirish mumkin:

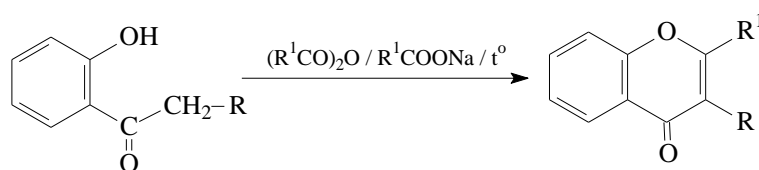


Benzol halqasi bilan kondensirlangan γ -piron (2,3-benz- γ -piron) *xromon* deb ataladi. Xromon skeleti saqlagan birikmalar tabiatda keng tarqalgan:

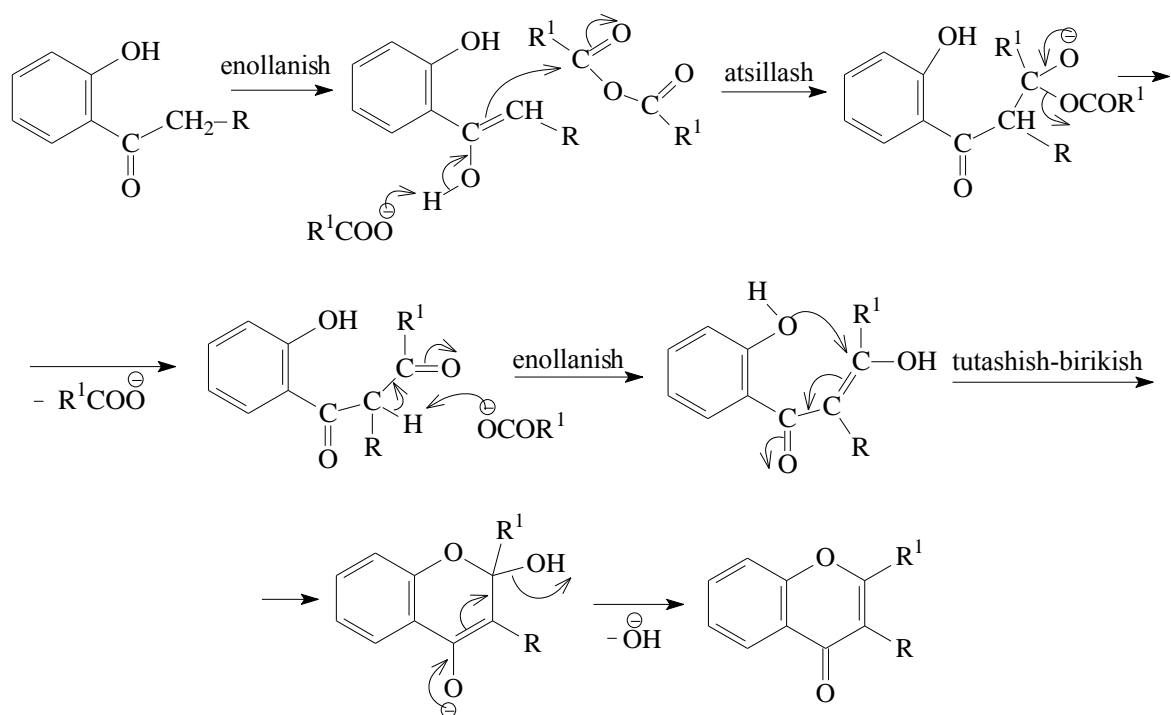


Masalan, o'simlik polifenollari shular jumlasidandir.

Allan-Robinson reaksiyasi asosida piranlarning kondensirlangan hosilalari – flavon va izoflavonlar sintez qilinadi:



Reaksiya quyidagi yo'nalishda sodir bo'ladi:



Fenilpropanoidlar va ularning hosilalari – *polifenollar* (flavonoidlar, izoflavonoidlar, kumarinlar va lignanlar) fenilpropan hosilalaridir. Barcha polifenollar kimyoviy jihatdan o'ta faoldir. Hozirda ularning asosan antioksidantlik va metallni xelatlovchi xossalardan foydalaniladi. Ko'pgina polifenollar yaxshi komplekslar bo'lib, metall ionlarini (masalan, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} va Mn^{2+}) bog'laydi.

Antioksidant (antioxidant) boshqa molekular oksidlanishga ingibitor ta'sir ko'rsatuvchi birikma bo'lib, inson tanasi to'qimalarini zararli reaksiyalardan himoya qiladi. Ma'lumki, birikmadan elektron yoki vodorodning oksidlovchiga ko'chib o'tish jarayoni *oksidlanish* deyiladi. Oksidlanish reaksiyalarida erkin radikallar hosil bo'lishi mumkin. Bu radikallar esa zanjirli reaksiyalarni boshlab beradi. Hujayrada zanjirli reaksiya sodir bo'lganda u zararlanadi yoki nobud bo'ladi. Antioksidantlar shunday reaksiyalarni erkin radikal oraliq mahsulotlar hosil qilish hisobiga to'xtatadi va keyingi oksidlanishga yo'l qo'ymaydi. Antioksidantlar (tiollar, askorbin kislotasi, polifenollar va b.) qaytaruvchi birikmalardir.

Ko'pgina o'simlik polifenollari kimyoviy tuzilishi jihatidan inson tanasidagi biologik faol fenollar (L-tirozin, adrenalini, noradrenalini, L-dofa, tiroksin va estrogenlar)ga o'xshaydi. Ayrim o'simlik polifenollari (*fitoestrogenlar*) kimyoviy

tuzilishi va faolligi estradiol (ayollik jinsiy gormoni)ga o'xshash bo'ladi. Hujayra yadrosi membranasida bo'ladigan estrogen (estrogen) retseptorlar steroid gormoni - estrogenni bog'lab unga aloqador genlar faolligini boshqaradi. Fitoestrogenlarga izoflavonoidlar (genistein, daidzein, ekvol), lignanlar (enterolakton, enterodiol), kumestanlar (kumestrol), flavonoidlar (kempferol, kvertsetin), stilbenlar (resveratrol) va fenilpropanoidlarning glikozidlari (aktiozid va martinozid)ni misol keltirish mumkin. Fitoestrogenlar estrogenlardan farqli o'laroq kantserogen ta'sirga ega emas. Ular gipo- va giperestrogen holatlarda gormonlar balansini boshqaradi. Masalan, genistein (5,7-digidroksi-3-(4-gidroksifenil)xromen-4-on, 4',5,7-trigidroksiizoflavon) fitoestrogen bo'lib izoflavonlar vakilidir.

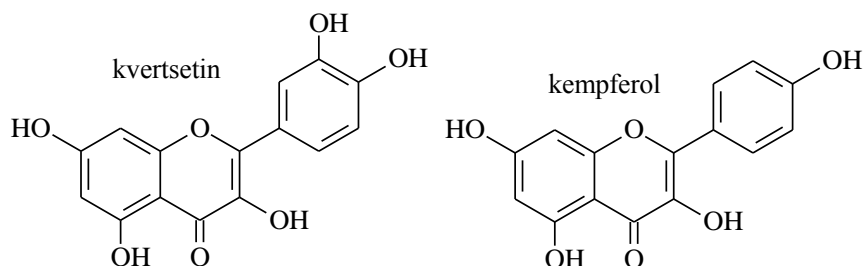
O'simliklar tarkibidagi polifenollar antioksidant, bakteritsid va fungitsidlik xossalari sababli "konservalovchi ta'sir"ga ega bo'ladi. Flavonoidlar qatorida eng kuchli konservantlar ellag, galliy kislotalari, miritsetin va kvertsetinlardir.

Flavonoidlar (flavanoids, difenilpropanlar, diphenylpropanes) – o'simlik fenollari qatoridagi eng ko'p tarqalgan sinf vakillari bo'lib, 2ta aromatik halqa bir-biri bilan 3ta C atomi yordamida bog'langan. Halqadagi struktura o'zgarishlariga qarab flavanoidlar bir necha turlarga bo'linadi: flavonlar, flavonollar, flavononlar, izoflavonlar, antotsianlar va b. Flavonoidlar tabiatda ko'pincha glikozidlar shaklida uchraydi. Flavonoidlar yoki bioflavonoidlar (lot. flavus - sariq) antioksidant sifatida o'smalar hosil bo'lishini bartaraf etuvchi yoki to'xtatuvchi, qon tomirlari mustahkamligini oshiruvchi, jigar va oshqozon-ichak tizimini himoyalovchi, miya va yurak faoliyatini yaxshilovchi birikmalar sifatida muhim ahamiyatga ega. Asosan yuqori o'simliklar (guli, bargi, mevasi) flavanoidlarga boy bo'ladi. O'simliklardagi flavanoidlar miqdori o'rtacha 0.5-5%, ba'zan 20% (yapon saforasi gullarida)ga etadi. Flavonoidlar inson tanasidagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etib, azot(II)oksidi ishlab chiqarilishiga yordam beradi. 1998 yil Ignaro, Myured va Fyorchgottlar fiziologiya va tibbiyot sohasida NO ning yurak-tomir sistemasidagi ahamiyatini ochib berganliklari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'lishgan. Azot(II)oksidi qon bosimi boshqarilishida ishtirok etadi, xolesterin oksidlanishini bartaraf etadi (tromblar hosil bo'lishining oldi

olinadi), nerv sistemasi va bronxlarga foydali ta'sir ko'rsatadi, immunitetni oshiradi (ilovaga qarang). Ba'zi flavanoidlar qon to'xtatish xossasiga ega bo'lib gemoroyda, peshob haydovchi vositalar sifatida ham ishlatiladi. Tsitrus mevalarining (apelsin, limon, mandarin, greypfrut) oq po'stida uchraydigan bioflavanoidlar (masalan, rutin, kvertsetin, gesperidin) C vitaminini oksidlanib parchalanishidan himoya qiladi.

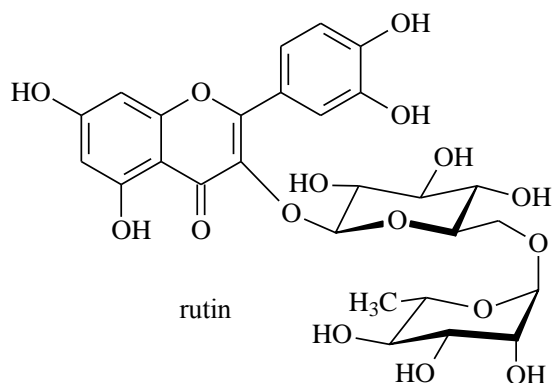
D.N. Dolimov (1947y.t.)ning ilmiy izlanishlari quyi molekulyar tabiiy birikmalarni (alkaloidlar, polifenollar, terpenlar va ayrim geterotsiklik birikmalar) ajratib olish, tuzilishini aniqlash va kimyoviy modifikatsiya qilish bilan bog'liq bo'lib, ularning ferment sistemasiga, xolinoretseptorlarga, biomembranalarga ta'sirini o'rganish, struktura-faollik qonuniyatlarini aniqlash, quyi molekulyar bioregulyatorlarning supramolekulyar komplekslarini olish, ularning tuzilishi va biologik faolligini kvant-kimyoviy hisoblashlar yo'li bilan o'rganish, tabiiy birikmalar qatorida samarali dori vositalarini yaratish va tibbiyotga joriy qilishdan iborat. D.N. Dolimov tomonidan virusga qarshi Ragosin tabletkalari, 1% li gossipol va megosin mazlari, diareyaga qarshi "Bektit-M" preparati, shamollashga qarshi GLAS, generik Glitseram, Lagovin gemostatigi, Glilagin tibbiyot amaliyotiga joriy etilgan. Tuberkulezga qarshi Tuglizid preparati tayyorlangan.

Kvertsetin (quercetin, 2-(3,4-digidroksifenil)-3,5,7-trigidroksi-4H-xromen-4-on) o'simlik flavonoidi bo'lib meva, sabzavot, barglarda bo'ladi. **Qizil** piyozda, tsitrus mevalar, grechixa (marjumak – g'alla ekini), asal tarkibida uchraydi. Kvertsetinning antioksidantlik faolligi α -tokoferol (vitamin E)dan ham yuqori hisoblanadi. Kvertsetin allergiyaga qarshi, yurak-tomir kasalliklarining oldini olish, saraton hujayralarini o'ldiruvchi, virusga qarshi, immunitetni kuchaytiruvchi xossalarga ega:



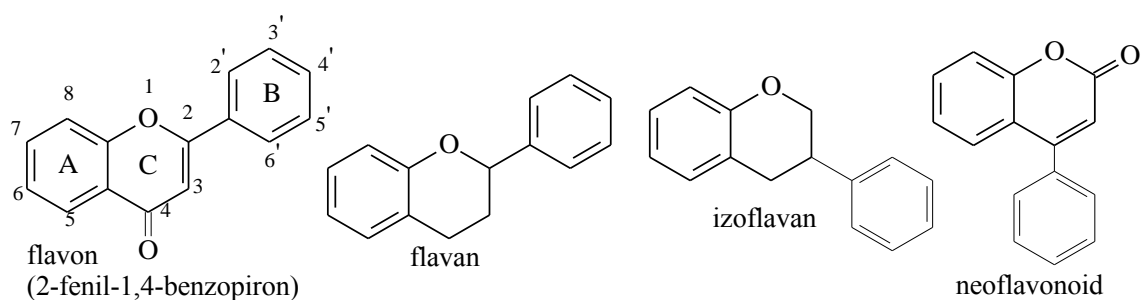
Kempferol (kaempferol, 3,5,7-trigidroksi-2-(4-gidroksifenil)-4*H*-xromen-4-on) choy, greypfrut, karam, loviya, pomidor, uzum tarkibida aniqlangan, sariq kristall modda, suyuq.T. 276-278°C. Suvda kam, qaynoq etanol va dietilefirida yaxshi eriydi.

Rutin (kvertsetin-3-O-rutinozid, 2-(3,4-digidroksifenil)-5,7-digidroksi-3-[α -L-ramnopiranozil-(1 \rightarrow 6)- β -D-glyukopiranoziloksi]-4*H*-xromen-4-on, rutozid) – kvertsetinning rutinoza disaxaridi bilan hosil qilgan glikozidi. Rutin ham qon tomirlarini himoyalash maqsadida ishlatiladi va ko'plab polivitamin (masalan, askorutin – askorbin kislota bilan) va o'simlik preparatlari tarkibiga kiradi. Rutin ligand sifatida metall kationlarini bog'laydi (masalan, Fe²⁺), ularni peroksidli oksidlanishdan saqlaydi. U ko'z kasalliklarida (ko'z to'r pardasiga qon quyulishini kamaytirish maqsadida) boshqa vositalar bilan birga ishlatiladi:

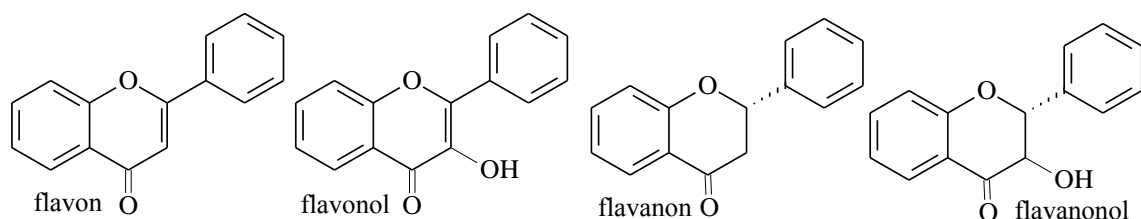


IUPAC nomenklaturasiga ko'ra *flavonlar* 2-fenilxromen-4-on (2-fenil-1,4-benzopiron) hosilalari (masalan: kvertsetin, rutin); *izoflavonoidlar* (isoflavonoids) 3-fenilxromen-4-on (3-fenil-1,4-benzopiron) hosilalari; *neoflavonoidlar* 4-fenilkumarin (phenylcoumarine, 4-fenil-1,2-benzopiron) hosilalaridir. Bu 3 sinf birikmalari tarkibida keton guruhi mavjud bo'lib, flavonoid va flavon hisoblanadi. Keton guruhi saqlamagan polifenollar flavanoid, flavan-3-ollar yoki katexinlar (catechins) deyiladi.

Flavonoidlardagi halqalar A, B, C halqalarga bo'linadi:

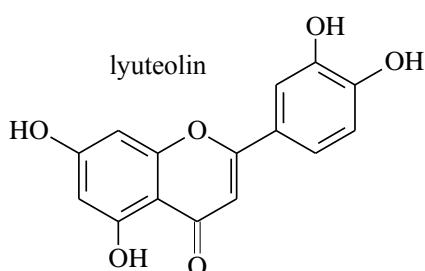


Flavonlar 4 guruhga bo'linadi:

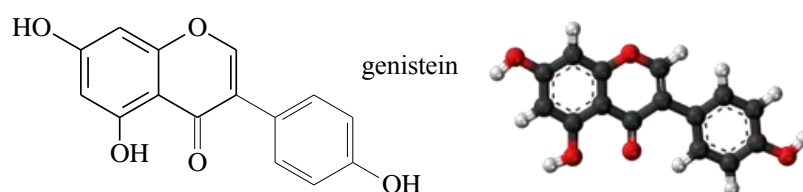


Flavonlarga: luteolin, apigenin, tangeritin; *flavonollarga*: kvvertsetin, kempferol, miritsetin (myricetin), fitsetin (fisetin), izoramnetin (isorhamnetin), paxipodol (pachypodol), ramnazin (rhamnazin); *flavanonlarga*: gesperetin (hesperetin), naringenin, eriodiktiol (eriodictyol), gomoeriodiktiol (homoeriodictyol); *flavanonollarga*: taksifolin (taxifolin, yoki digidrokvertsetin), digidrokempferollar misol bo'ladi.

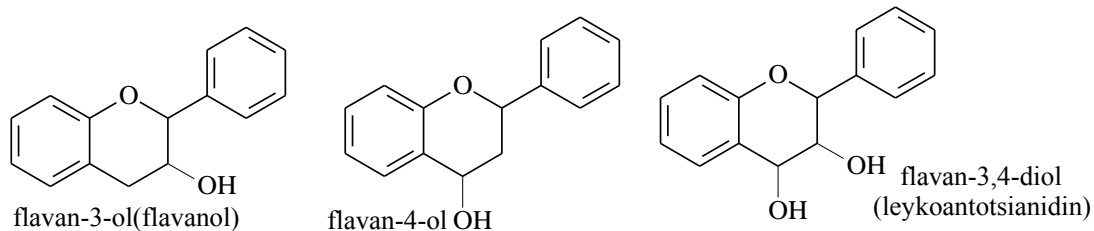
Luteolin (luteolin, 2-(3,4-digidroksifenil)- 5,7-digidroksi-4-xromenon) sariq kristall flavon birikmasidir:



Izoflavonlar vakili genistein tuzilishi quyidagicha:



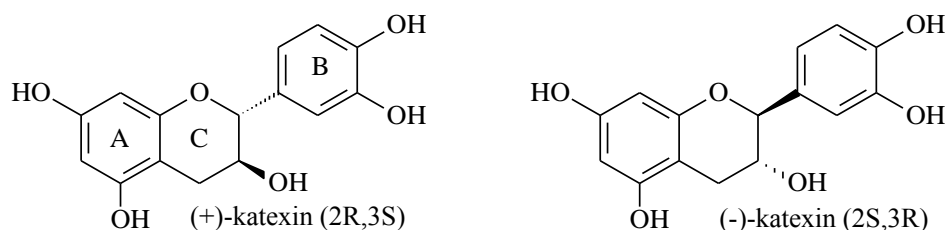
Flavan hosilalariga quyidagilar kiradi:



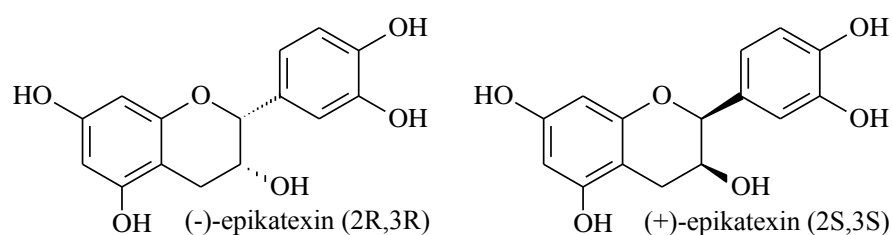
Flavan-3-ollar va proantotsianidinlar (proanthocyanidins). Flavan-3-ollarda 2-fenil-3,4-digidro-2*H*-xromen-3-ol skeleti bo'lib, katexin va katexingallatlarni o'z ichiga oladi: katexin, gallokatexin, katexin 3-gallat (catechin 3-gallate), gallokatexin 3-gallat (gallocatechin 3-gallate), epikatexinlar (epicatechins), epigallokatexin (epigallocatechin), epikatexin 3-gallat, epigallokatexin 3-gallat.

Katexinlarning mono-, di- va trimerlari rangsiz. Polimerlari (antotsianidinlar) qizil rangli bo'lib *tanninlar* deyiladi.

Katexin ((2*R*,3*S*)-2-(3,4-digidroksifenil)-3,4-digidro-2*H*-xromen-3,5,7-triol) – tabiiy fenol va antioksidant flavan-3-ol:

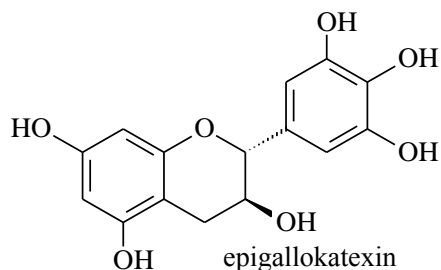


Katexin molekulasida 2ta benzol halqasi (A va B), C3 uglerod atomida OH guruh tutgan digidropiran geterohalqasi (C halqa) mavjud. A halqa rezortsinga, B halqa esa katexolga o'xshash. C2 va C3 atomlari xiral markaz bo'lib, uning 4ta diastereoizomeri bo'ladi. *Trans*-konfiguratsiyadagi 2ta izomer katexin, *tsis*-konfiguratsiyadagi 2ta izomer epikatexin deb nomlanadi. Turli epimerlar xiral kolonkali xromatograflarda ajratilishi mumkin. Aniq biror izomerga ishora qilmagan holda molekula katexin deb nomlanadi. Enantiomerlar aralashmasi (+/-)-katexin yoki DL-katexin va (+/-)-epikatexin yoki DL-epikatexin bo'ladi. Diastereomerlari:

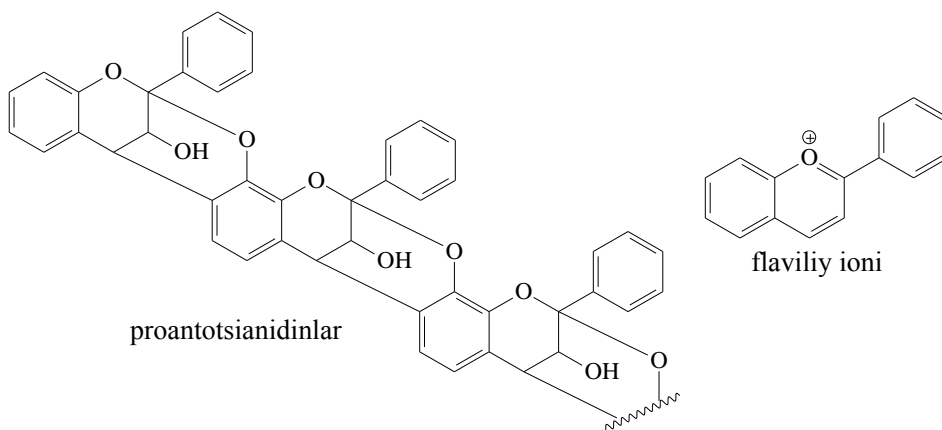


Gallokatexol yoki *gallokatexin* (gallo catechol, gallo catechin) – flavan-3-ol. Uning 2ta epimeri mavjud. (+)-Gallokatexin asosan koʻk choy, banan, xurmo va anor tarkibida boʻladi. Boshqa enantiomer (-)-gallokatexin yoki ent-gallokatexin deb nomlanadi.

Epigallokatexin (epigallocatechin)da gallat qoldigʻi *tsis*-holatda joylashgan:

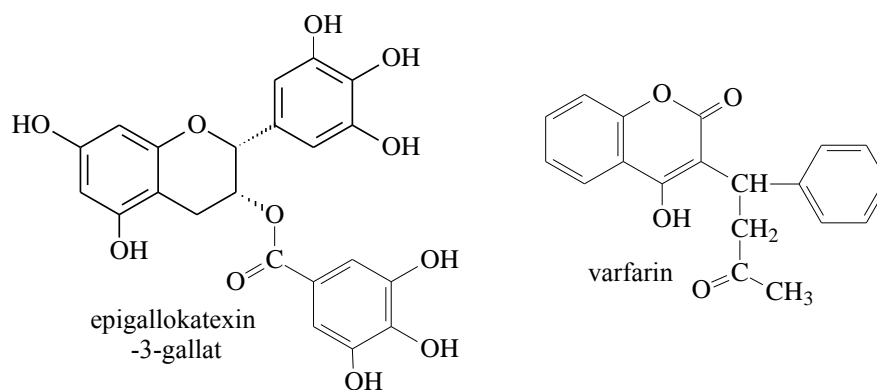


Epikatexin proantotsianidinlarning qurilish bloki hisoblanadi. *Proantotsianidinlar* flavanollarning di-, tri-, oligo- va polimerlaridir. Kondensirlangan flavonoidlar (flavolanlar yoki kondensirlangan oshlovchi moddalar) katexinlar va flavan-3,4-diollarning oligo- va polimerlaridir. Baʼzan ular 5-dezoksikatexin, 6-dezoksigallokatexin hosilalari va ularning glikozidlari shaklida uchraydi. Kondensirlangan oshlovchi moddalar kislotali gidrolizida antotsianidinlarni hosil qiladi, shuning uchun *proantotsianidinlar* deb ham ataladi:



Antotsianidinlar (anthocyanidins) antotsianinlarning aglikonlaridir. Ularda flavilyiy (flavylium, 2-fenilxromenilyi) ioni skeleti boʻladi.

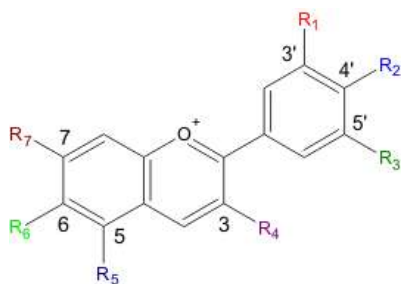
Epigallokatexin-3-gallat [(2*R*,3*R*)-5,7-digidroksi-2-(3,4,5-trigidroksi-fenil)xroman-3-il] 3,4,5-trigidroksibenzoat) epigallokatexinning gallat kislotasi bilan hosil qilgan efiri koʻk choy tarkibida boʻladi:



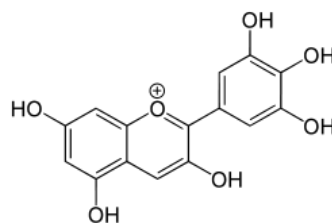
Ushbu sinf birikmalari qatoridagi *varfarin* (zookumarin) rodentotsid sifatida kemiruvchilarga qarshi ishlatilgan.

Antotsianlar rangli o'simlik glikozidlari bo'lib tarkibida aglikon sifatida antotsianidinlar - almashgan 2-fenilxromenlar tutadi. Ularning tarkibida -OH va -OCH₃ tutgan flaviliy (2-fenilxromeniliy) tuzlari bo'ladi; ayrim antotsianlarda OH guruh atsillangan. Uglevod qismi aglikon bilan odatda 3-holatda, ba'zan 3- va 5-holatlarda bog'lanadi. Uglevod qismi sifatida monosaxaridlar (glyukoza, ramnoza, galaktoza), di- va trisaxaridlar qatnashadi. Piriliy tuzlari bo'lgan antotsianlar suv va qutbli erituvchilarda oson eriydi, spirtida kam, qutbsiz erituvchilarda erimaydi.

Antotsianlar va antotsianidinlar odatda o'simlik namunalarining kislotali ekstraktlaridan ajratib olinadi. Bu holda antotsianning aglikon antotsianin qismi yoki antotsianin flaviliy tuzi shaklida bo'ladi, geterotsiklik O atomi elektronlari geteroaromatik benzpiriliy (xromeniliy) halqasining π -sistemasida qatnashadi, u xromofor guruh bo'lib, ushbu birikmalarning rangini belgilaydi. Flavonoidlar qatoridagi bu yorqin rangli birikmalarning yutilish maksimumlari to'liq uzunligi katta sohada namoyon bo'ladi. Antotsianidinlarning rangi o'rinbosarlar soni va tabiatiga bog'liq: erkin elektron juftlari bo'lgan OH guruhlar soni ortganida batoxrom siljish kuzatiladi. Masalan, pelargonidin, tsianidin va delfinidin, mos ravishda 2-fenil halqasida 1, 2 va 3ta OH guruh tutadi, malla, qizil va pushti rangga ega. Hidroksil guruhlarining glikozillanishi, metillanishi yoki atsillanishi natijasida batoxrom ta'sir kamayadi yoki yo'qoladi.



Antotsianlarning umumiy formulasi



Delphinidin - 2-(3,4,5-trigidroksifenil) -3,5,7-trigidroksixromenil

Antotsianlar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Aurantininidin	H	OH	H	OH	OH	OH	OH
Tsianidin	OH	OH	H	OH	OH	H	OH
Delphinidin	OH	OH	OH	OH	OH	H	OH
Evropininidin	OCH ₃	OH	OH	OH	OCH ₃	H	OH
Lyuteolinidin	OH	OH	H	H	OH	H	OH
Pelargonidin	H	OH	H	OH	OH	H	OH
Malvidin	OCH ₃	OH	OCH ₃	OH	OH	H	OH
Peonidin	OCH ₃	OH	H	OH	OH	H	OH
Petunidin	OH	OH	OCH ₃	OH	OH	H	OH
Rozininidin	OCH ₃	OH	H	OH	OH	H	OCH ₃

Xromenil halqasining kuchli elektrofilligi sababli antotsian va antotsianidinlar tuzilishi va rangi pHga sezgirligi bilan belgilanadi: kislotali muhitda (pH<3) antotsianlar (va antotsianidinlar) piriliy tuzlari shaklida bo'ladi, pH ~4-5 gacha oshirilganda OH ionini biriktirib oladi va rangsiz psevdosos hosil bo'ladi, pHning ~6-7 gacha ortishida suv ajraladi va xinoid shakl hosil bo'ladi, pH ~7-8 bo'lganida undan H⁺ ajraladi va fenolyat hosil bo'ladi, pH>8 bo'lganida xinoid shakldagi fenolyatning xromen halqasi buzilishi bilan gidrolizga uchraydi va tegishli xalkon hosil bo'ladi.

Delphinidin (delphinidin) o'simlik pigmenti va antioksidantidir. U gullarga ko'k, uzumga ko'k-qizil rang beradi. Uning rangi ishqoriy muhitda ko'kdan, kislotali muhitda qizilgacha o'zgaradi. Metall kationlari bilan kompleks hosil qilish ham rang o'zgarishiga ta'sir qiladi. Masalan, K⁺ kationi saqlagan kompleks pushti (пурпурный), Mg²⁺ va Ca²⁺ kationlari saqlagan komplekslar ko'k rangli bo'ladi. Polisaxaridlardagi adsorbtsiya ham rang o'zgarishiga ta'sir qiladi. Antotsianlar 10%li HCl ta'sirida gidrolizlanishidan antotsianidinlar hosil bo'ladi. Antotsianidinlar kislotali muhitda barqaror, ammo ishqoriy muhitda parchalanadi. O'simlik tanasida antotsianlar hosil bo'lishiga past harorat va doimiy yoritish (quyosh nuri) ijobiy ta'sir ko'rsatadi.



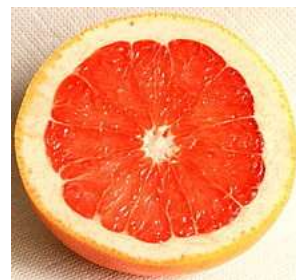
Qizil rang po'stloqli Fuji olma navi

Antotsianlar gul, meva va kuzgi barg rangini belgilaydi. Bu ranglar to'qimadagi pH qiymatiga bog'liqligi sababli meva pishganida va boshqa jarayonlarda o'zgarishi mumkin. Masalan, uzum sharbati mevalaridan ekstraktsiya qilinganida **qizil** rangga kiradi. Tsianidin - antotsianlarning ko'p tarqalgan vakilidir.

Kuzgi barglar rangi **yashil** xlorofilning parchalanishi natijasi bo'lib, u mavjud sariq, malla va **qizil** (mos ravishda karotinoid, ksantofill va antotsian) pigmentlar rangini berkitadi. Antotsianlar bargda xlorofill miqdori kamaymaguncha mavjud bo'lmaydi! Azot tashilishi jarayonida foto-himoya uchun o'simlikda antotsianlar sintezi boshlanadi. Antotsianlar ham o'simliklarning ikkilamchi metabolitlaridir.

Antotsianlarga chernika, klyukva, xo'jag'at (малина), maumunjon (ежевика), qora qorag'at (смородина), gilos, baqlajon, qora guruch, uzum, qizil karam, ayrim murchlar (Black Pearl (qora marvarid), Pimenta da Neyde) boy bo'ladi. Tibbiyotda chernika antotsianlari keng ishlatiladi.

Tsitrus mevalar, jumladan, greypfrut tarkibida turli flavonoidlar topilgan.



15. Kraun-efirlar

Kraun-efirlar – makrotsikllik (oligomer) birikmalar bo'lib, tarkibida takrorlanuvchi etilenoksid ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) qismlariga ega, ba'zan kislorod atomlarining bir qismi N yoki S atomlariga almashgan bo'ladi. Kraun efirlarning kashf etilishi va sintezi zamonaviy organik kimyo yutuqlaridan biridir.

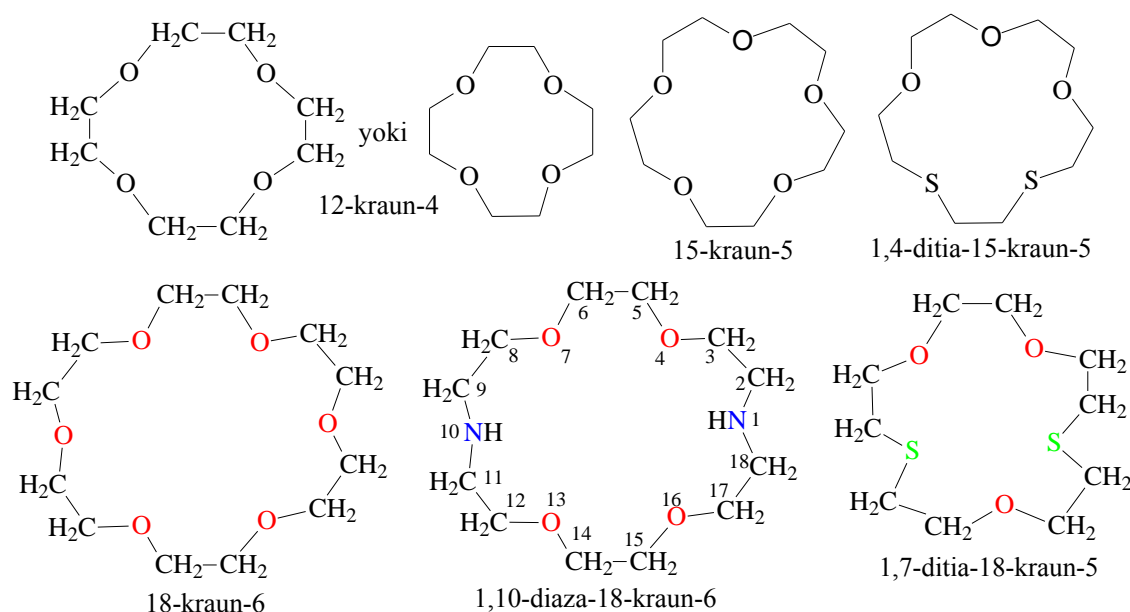
Kraun-efirlarning olinishi organik sintezning imkoniyatlarini yanada kengaytirdi. Organik muhitga tipik noorganik birikmalarni o'tkazish va ular bilan turli o'zgarishlarni amalga oshirish imkoniyatlari paydo bo'ldi. Masalan, kraun-efirlarning biologik membranalar orqali ionlarning tashilishiga xizmat qilishi, fazalararo katalizator bo'lishi shular jumlasidandir.



Ch.J. Pedersen
(1904-1989)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Ch. Pedersen makrotsiklik birikmalarning yangi vakillari – kraun-efirlarni (dibenzo-18-kraun-6) sintez qilgan. Pedersen kauchuklar, neft moylari va rezinalarning stabilizatorlarini oʻrgangan. Stabilizatorlarning vazifasi antioksidantlarning oz miqdordagi metall qoldiqlari ishtirokidagi parchalovchi taʼsirini yoʻqotishdan iboratligi aniqlagan. Dezaktivator - vanadiy VO^{2+} kationini sintez qilish jarayonida Pedersen qoʻshimcha mahsulot sifatida halqasida 12ta C va 6ta O atomlari tutgan makrotsiklik birikmani ajratgan. Keyinchalik u 60dan ortiq poliefirlarni sintez qilishga erishgan. Ular tarkibida O atomlari soni 4-20 va halqalari 12-60 aʼzoli boʻlgan birikmalar edi. Ushbu moddalar tarkibidagi O atomlari halqa tekisligidan bir tomonga chiqqan boʻlib, bu metall kationlari bilan bogʻlanishlar hosil qilish xossasiga ega. Oʻz “bagʻriga” metall kationlarini joylashtirish – “toj kiydirish” qobiliyatini hisobga olib, Pedersen ularni *kraun birikmalar* deb atashni taklif etgan (ingl. crown – toj).

Kraun efirlarni geterotsiklik birikmalar qatoriga kiritish mumkin boʻlsada ularning oʻziga xos xususiyatlari ularni alohida sinf sifatida qarash va nomlanishida ham maʼlum qoidalar kiritishga sabab boʻldi. Birikma nomida “kraun” soʻzi boʻladi, uning oldidagi sonlar halqadagi umumiy atomlar sonini koʻrsatadi, nomning oxirida esa geteroatomlar (O, N va S) soni koʻrsatiladi. Masalan:

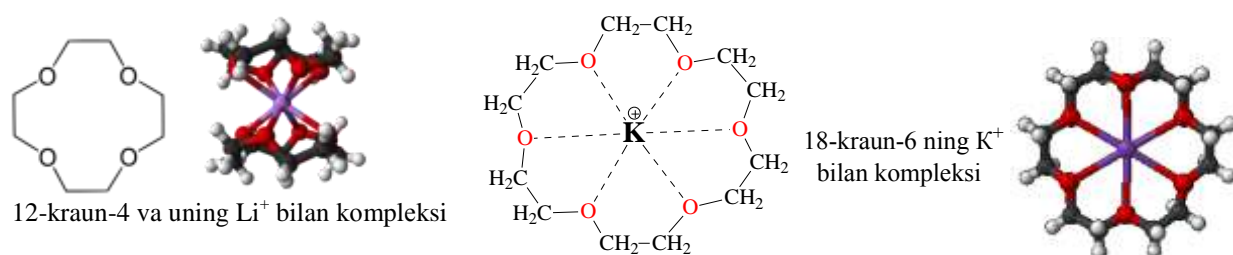


Ularni 12-kraun-4 yoki 1,4,7,10-tetraoksotsiklododekan; 1,10-diaza-18-kraun-6 yoki 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazatsiklooktadekan deb ham nomlash mumkin.

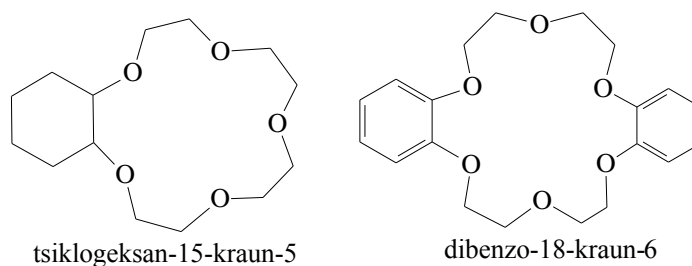
Kraun efirlarni nomlashda halqada kislorod atomlari mavjudligi koʻrsatilmaydi. Ammo boshqa geteroatomlar boʻlsa, ularning nomlari beriladi (azakraun yoki tiakraun-efir), halqadagi holatlar sonlar bilan raqamlanadi. Kraun-efirlar tarkibida oddiy efir C–O–C fragmentidan tashqari, amin C–NH–C yoki tioefir C–S–C fragmentlari ham boʻlishi mumkin. Bu sinf birikmalarining oʻziga xos xususiyati geteroatomlar (O, N, S)dagi taqsimlanmagan elektron juftlar

hisobiga bog' hosil qilishidir. Kraun-efirlarda bu xususiyat geteroatomlar soni ko'pligi va taqsimlanmagan elektron juftlarining halqa ichiga tomon yo'nalganligi sababli kuchli ifodalanadi. Natijada ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining kationlari halqa ichiga kirib, mustahkam kompleks birikmalar hosil qiladi.

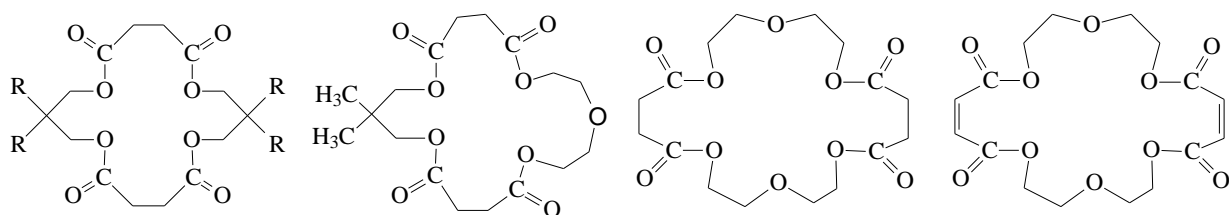
Halqa o'lchamini va mos ravishda molekulaning ichki ko'lamini o'zgartirish orqali kraun-efirning aniq o'lchamdagi kationni "ushlashiga" erishish mumkin. Masalan, 12-kraun-4 Li^+ , 15-kraun-5 Na^+ va 18-kraun-6 esa K^+ kationlari bilan mustahkam kompleks hosil qiladi:

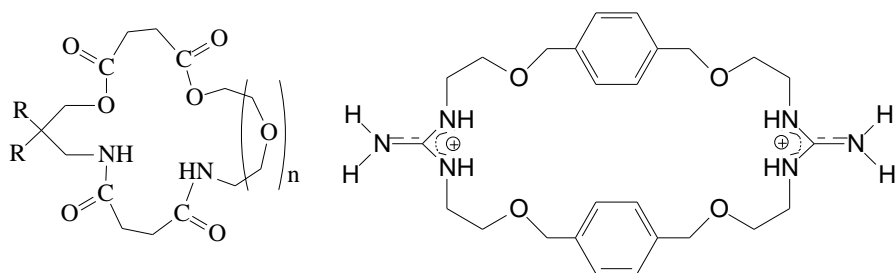


Kraun-efirlar boshqa halqalar bilan tutash bo'lsa, ularning nomida shu halqalar ham hisobga olinadi, masalan: tsiklogeksankraun-efir va dibenzokraun-efirlar:



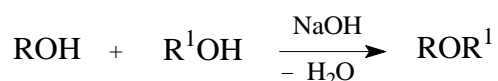
Tarkibida P, Si, As geteroatomlari, amid, murakkab efir va boshqa funktsional guruhlar tutgan kraun-birikmalar ham bo'ladi. Qahrabo, malein, tsiklogeksandikarbon, diglikol kislotalarining tsiklik anhidridlari tegishli glikollar bilan reaksiyaga kirishishi natijasida dikarbon kislotalar, ularga tionil xlorid ta'sirida esa tegishli xlorangidridlari olingan. Xlorangidridlarning ortiqcha olingan glikollar bilan benzoldagi o'zaro ta'siridan makrotsiklik murakkab efirlar sintez qilingan:





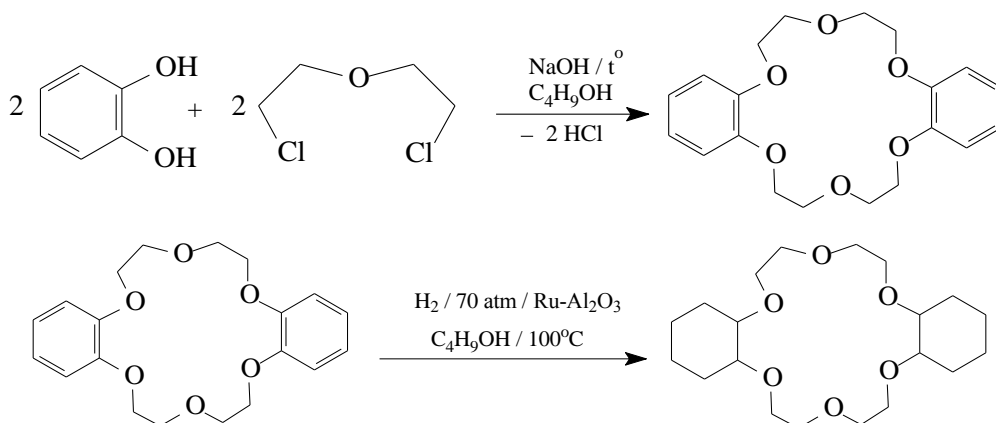
Oxirgi keltirilgan formuladagi makrotsiklik birikma anionlar (masalan, fosfat-anioni) bilan kompleks hosil qiladigan birikmalar vakilidir.

Kraun-efirlarni sintez qilish usullari ko'p bo'lsada, ularning har birida chiziqli tuzilishdagi polimerlar hosil bo'lishiga olib keladigan qo'shimcha reaksiyalarni kamaytirish zarurati mavjud. Bunday reaksiyalarning oldini olish maqsadida o'ta suyultirish, ikki bosqichli kondensatsiya, reaksiyalarni matritsada olib borish kabi usullar qo'llaniladi. Masalan, Vilyamson reaksiyasi orqali olish:



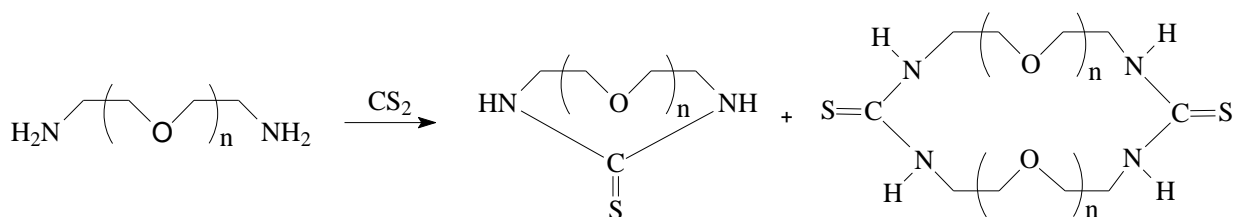
Dibenzo-18-kraun-6, dibenzo-24-kraun-8, ditsiklogeksil-18-kraun-6 va boshqalarni sanoat miqyosida sintez qilish 1978 yildan boshlab yo'lga qo'yilgan.

Tarkibida oddiy efir C-O-C fragmenti tutgan dixloralkanlarning polietilenglikol bilan kondensatsiyasi halqalanish bilan borib, kraun-efir hosil bo'ladi. Dastlabki moddalarning zanjir uzunligiga bog'liq ravishda turli o'lchamdagi kraun-efirlar sintez qilinadi:

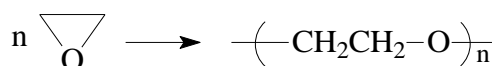


Azot tutgan kraun-efirlarni efir guruhlari saqlagan diaminlarning dikarbon kislotalar xlorangidridlari bilan kondensatsiyasi natijasida olish mumkin. Bunda dastlab tsiklik amidlar hosil bo'ladi, ulardagi karbonil guruhni qaytarib kraun-efir olinadi.

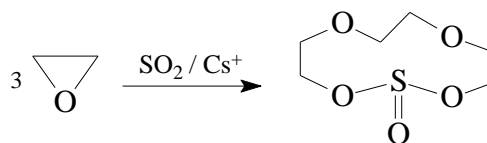
Polioksietilendiaminlar uglerod sulfid bilan etanol eritmasida juda suyultirilgan sharoitda o'zaro ta'sirlashib, kraun-efirlarining tiomechevina fragmenti tutgan analoglarini hosil qiladi:



Oltinugurt tutgan kraun-efirlar olishda C-S-C guruhi tutgan dastlabki moddalar ishlatiladi. Etilenoksiddan foydalangan holda kraun-efirlar qatori geterotsiklik birikmalarini sintez qilinadi. Masalan, uning kation tsiklopolimerlanishi hosil bo'ladigan halqa o'lchamini cheklash imkonini beradi:



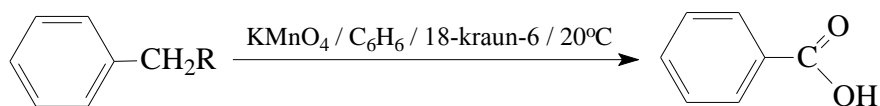
Etilenoksid Cs^+ tuzlari ishtirokida SO_2 bilan kraun-efir xossalari ega bo'lgan oltinugurt saqlovchi geterotsiklni hosil qiladi:



Geteroatom sifatida O tutgan kraun-efirlar ko'p ishlatiladi. Masalan, ular ishqoriy va ishqoriy-er metall tuzlarini ajratish va tozalashda, analitik usul bilan aniqlashda, noorganik birikmani suvli muhitdan organik muhitga o'tkazishda ishlatiladi.

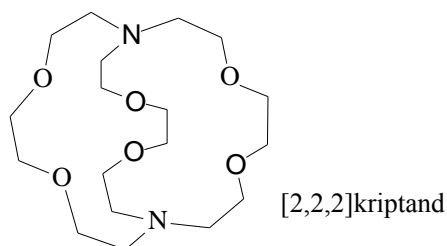
O.K. Toshmuxamedova (1934y.t.) mono- va dibenzokraun-efirlari sohasida ko'zga ko'ringan olim. Shu sinf birikmalarini alkillash, xlormetillash, atsillash, nitrolash, sulfolash, formillash, tioamidlash reaksiyalarining qonuniyatlarini, makrotsikllarning konformatsiyasi va kompleks hosil qilish qobiliyatlarini, fiziologik faolliklarini o'rgangan.

Benzolda (qutbsiz erituvchi) 18-kraun-6 yordamida KMnO_4 ning barqaror eritmasini ("pushti benzol") tayyorlash mumkin. Bunda kraun-efir K^+ bilan kompleks hosil qiladi. Tayyorlangan eritma alkilbenzollarni karbon kislotalargacha oksidlashda ishlatiladi:



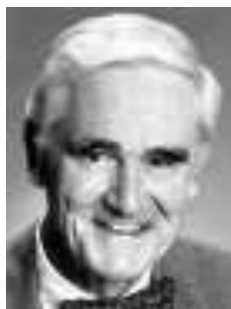
Kraun-efirlar radiokimyoda yadro sanoati chiqindilarini qayta ishlashda muhim ahamiyatga ega. S-tutgan kraun-efirlar radiatsiyaga nisbatan yuqori barqarorlikka ega bo'lib, ular yordamida Sr^{90} , Cs^{137} , Tc^{99} izotoplari "ushlanadi". Bu izotoplar keyinchalik radiodiagnostika uskunalarda (rentgen apparatlari o'rnida), uzoq muddatli tok manbalari va kosmik uskunar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Kraun-efirlar yordamida U va Pu izotoplari "ushlanishi" natijasida yadro chiqindilarining radioaktivligi sezilarli darajada kamayadi. Shuningdek, kraun-efirlar asosida yangi turdagi elektr o'tkazuvchi materiallar ishlab chiqarilgan. Kraun-efirlar hujayra membranasidan ishqoriy metallarni tashiydigan tabiiy birikmalarning (ionofor) dastlabki sintetik analoglaridir. Kraun-efirlar tibbiyotda metall-tanqisligini yoki metall-ortiqchaligini davolashda istiqbolli bo'lishi mumkin.

Kriptandlar – azot saqlovchi makrotsiklik birikmalarning alohida sinfi bo'lib, ikki va undan ortiq halqalarga ega. Ular kompleks tarkibida metall kationlari bilan multident ligandlar sifatida qatnashadi. Ishqoriy metallarning bunday komplekslari *kriptatlar* deyiladi. Kriptandlarning tugunlarida barcha makrotsikllar uchun umumiy bo'lgan uglerod va azot atomlari bo'ladi, halqa tarkibiga kislorod va oltingugurt yoki azot atomlari ham kirishi mumkin. Masalan:



Molekula tugunlaridagi atomlar oksietilen zanjirlari bilan bog'langan bo'lsa, kriptandning trivial nomlanishida kvadrat qavs ichida har bir halqadagi O atomlari soni va dastlab eng uzun zanjir ko'rsatiladi. Masalan, [3.2.1]-kriptand sistematik nomenklaturada 4,7,10,16,19,24-geksaoksa-1,13-diazabitsiklo[11.8.5]-geksakozan deb nomlanadi. Ko'prikdagi benzol halqasi "B" harfi bilan, zanjirdagi kisloroddan tashqari geteroatomlar soni ularning kimyoviy belgilari bilan beriladi. Masalan

[2.2.2B]-K., [ZS2.2SS]-K., [3NN.3NN.3NN]-K., [2.1.C8]-K. Agar halqalardan biri geteroatom tutmasa C_n (n – halqadagi C atomlari soni) bilan ko'rsatiladi.



D. Kram
(1919–2001)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Kram (Cram) 3 o'lchamli molekular (kriptandlar)ni birinchi bo'lib sintez qilgan, "supramolekulyar kimyo" tushunchasi muallifi. Yuqori tanlab ta'sir etuvchi o'ziga xos tuzilishdagi molekularni ishlab chiqish va tadbiq etish sohasida tadqiqotlar olib borgan. Kram hamkorlikda "Organik kimyo", "Organik kimyo elementlari", "Organik kimyoning asli" darsliklarini, "Karbonionlar kimyosi asoslari" monografiyasini yozgan.

Kriptandlar suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, suv va organik erituvchilarda eriydi. Ularning ishqoriy, ishqoriy-yer yoki ayrim boshqa metall kationlari bilan hosil qilgan komplekslari (*kriptatlar*)da kation kriptandning uch o'lchamli bo'shlig'ida joylashadi va erituvchi yoki qarshi ionlar ta'siridan kuchli to'silgan bo'ladi. Bunday komplekslar zaryadning kichik yuzasiga ega bo'lgan o'ta katta kationlar hisoblanadi. Ularning barqarorligi geometrik o'lchamlarning kation o'lchamiga mosligiga bog'liq. Tugunlarida N atomi tutgan kriptandlar azakraun-efirlarni dikarbon kislotalari xlorangidridlari bilan atsillash orqali olinadi, reaksiyalar o'ta suyultirilgan muhitda olib boriladi, olingan bitsiklik diamidlar qaytariladi. Tri- va tetratsiklik kriptandlar tegishli ravishda bi- yoki tritsiklik azakraun-efirlaridan olinadi. Tugunlarida C atomlari bo'lgan kriptandlar gidroksialkilkraun-efirlarni polietilenglikol ditozilatlar bilan asoslar ishtirokida alkillab olinadi.

Supramolekulyar (molekula usti) kimyo (*supramolecular chemistry*) – kimyo, fizika va biologiya yo'nalishlarini mujassamlashtirgan fan sohasi bo'lib, molekula va kimyoviy sistemalarga nisbatan murakkab bo'lgan, molekulararo (nokovalent) ta'sirlar orqali bir butunga aylangan tizimlarni o'rganadi. Supramolekulyar kimyo ob'ekti - *supramolekulyar ansambllar* tirik hujayra kabi geometrik va kimyoviy bo'laklardan iborat murakkab fazoviy tuzilishlardir. Zamonaviy kimyoning fundamental muammolaridan biri shunday sistemalarni maqsadli tashkil qilishdir. Bunda ular molekulyar "qurilish blok"laridan tuziladi, yuqori darajada tartibli bo'ladi, tuzilishi va xossasi oldindan belgilanadi. Supramolekulyar mahsulot o'z

komponentlarining fazoviy joylashishi, arxitekturasi, “suprastruktura”si, molekulalararo ta’sirlari bilan xarakterlanadi. Molekulalararo ta’sirlar kovalent bog’larga nisbatan sust bo’lganligi sababli supramolekulyar assotsiatlarning termodinamik barqarorligi kam, kinetik tez o’zgaruvchan va molekulalarga nisbatan dinamik harakatchan bo’ladi.

J-M. Len supramolekulyar kimyoni *molekulalararo bog’lar kimyosi* deb ta’riflagan. U ayrim molekulalarning tuzilishi, xossalari va o’zgarishlarini o’rganadigan klassik kimyodan farq qiladi.



J-M. Len
(1939y.t.)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Len (Lehn) dastlab fizikaviy organik kimyo sohasida ishlagan, organik kimyo va kvant nazariyasini birgalikda qo’llagan. Keyinchalik markaziy nerv sistemasi hujayra membranasidagi Na^+ va K^+ ionlarining taqsimlanishi bilan bog’liq masalalarga qiziqib, ion transportiga ta’sir qiladigan moddalarni sintez qilishga harakat qilgan. Nerv impulslarining muhim tashuvchisi bo’lgan asetilxolin bilan tanlab ta’sirlashadigan molekulani sintez qilgan. Bu sun’iy ferment ixtirosi tomon qo’yilgan dastlabki qadam edi. Sun’iy fotosintez, quyosh energiyasini zahira qilish va kimyoviy o’zgartirish sohasida tadqiqotlar olib borgan. Hozirda dasturlashtirilgan supramolekulyar sistemalar kimyosi sohasida ishlanishlar olib bormoqda.

Supramolekulyar kimyoda novalent ta’sirlar: vodorod bog’, elektrostatik ta’sir, gidrofob kuchlar, “bog’siz” tuzilishlar ustida tadqiqotlar olib boriladi. Novalent ta’sirlarning energiyasi valent bog’lar energiyasidan 1-2 daraja kam. Ammo ko’p sonli novalent bog’lar mustahkam bo’lib, ular katta tezlikda qaytar o’zgarishlarga uchrashi mumkin. Bu esa nuklein kislotalar, oqsillar, fermentlar, zarrachalarning tashuvchilariga xos xususiyatdir. Qisqa vaqtda supramolekulyar kimyo bir necha bo’limlarga bo’lingan holda rivojlandi. Uning muhim tarmoqlaridan biri “mehmon-mezbon” (хозяин-гост; host-guest) tipidagi komplekslarni hosil qiladigan organik molekulalarni sintez qilishdir. Bu esa organik birikmalarni ajratish va tozalash, ularni faollantirish, dori preparatlari yaratish va boshqa maqsadlar uchun zarurdir.

O’zbek olimlaridan B.T. Ibragimov (1948y.t.) supramolekulyar birikmalar sohasida izlanishlar olib borgan. Matrin alkaloidlari oilasini kashf etgan, gossipolning mezbonlik xossasini aniqlagan. Bir qator alkaloidlar (matrin, allomatrin, ularning N-oksidlari, *tsis*-matrin, soforidin va uning N-oksidini, izosoforidin)ning molekulyar va kristall tuzilishi, gossipol va uning turli hosilalari,

klatratlari va komplekslarining fazoviy tuzilishi, gossipolning turli birikma (sirka va izolvalerian kislotalari, amilakrilat, atseton va b.) va erituvchilar (dietil efiri, metilenxlorid, xloroform, uglerodtetraxlorid, ligroin, benzol, akrilonitril, piridin) bilan hosil qilgan kristallari, kristall-solvatlari, mono- va semiklatratlari, mehbon-mezbon, tunnel tipidagi komplekslari, gemigossipol, gossipolonlarning tuzilishini o'rgangan. Seskviterpen laktonlari (mukrin, tanatsin, tamirin), fosfororganik, geterotsiklik birikmalar, kraun-efirlari va boshqa sinf birikmalarining turli metall (Mo, So, Ni, Cu va b.) komplekslari tuzilishini aniqlagan. Ayrim tsiklik dipeptidlar va didepsipeptidlar (tsiklo[-L-Val-L-Hyi-]) tuzilishini o'rgangan. U bir qancha ilmiy ixtirolarning muallifidir.

Supramolekulyar kimyoda supramolekulyar assotsiatlarning komponentlari *retseptor* (ρ) va *substrat* (σ) deb ataladi. Bunda substrat – o'lchami kichik komponentdir. Kirishish birikmalari (соединение включения, inclusion compounds), *klatratlar* (clathrate) va *mehbon-mezbon tipidagi* birikmalar kabi tushunchalar qattiq holatdagi supramolekulyar ansambllarga tegishli bo'ladi.


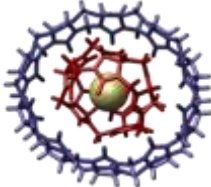
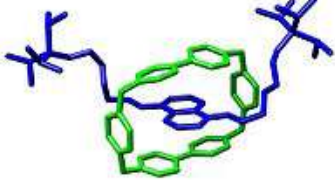


Ma'lum σ substratning ρ retseptor bilan $\sigma\rho$ *supermolekulani* hosil qilishi “*molekulyar bilish*” jarayoni deyiladi. Agar retseptor bog'lanish markazlaridan tashqari funktsional guruhlarga ega bo'lsa, u substratdagi kimyoviy o'zgarishlarga *supramolekulyar katalizator* sifatida ta'sir ko'rsatishi mumkin. Membranada eriydigan lipofil retseptor unga bog'langan substratning tashuvchisi (transport) bo'la oladi. Demak, molekulyar bilish, o'zgarish, tashish – supramolekulyar ob'ektlarning asosiy funktsiyalaridir.

Supramolekulyar kimyoda 2 katta guruh mavjud: 1) *supermolekulalar* - molekulyar bilish printsiplari asosida faoliyat ko'rsatadigan, aniq, diskret oligomer mahsulotlar bo'lib, “maxsus dastur” asosida bir necha komponentlar (retseptor va substratlar)ning molekulalararo assotsiatsiyalanishidan tashkil topadi; 2) *supramolekulyar ansambllar* - polimolekulyar assotsiatlar bo'lib, juda ko'p sonli komponentlarning maxsus fazaga spontan (birvarakayiga) assotsiatsiyalanishidan hosil bo'ladi. U mikroskopik darajada noaniq tashkil qilinsa ham, fazalarning (parda, qatlam, membrana, vezikula, mezomorf faza, kristall va b.) tabiatiga bog'liq bo'lgan makroskopik xossalarga ega bo'ladi.

Substratlarning retsertorlarga nisbatan joylashishini tasvirlash uchun maxsus belgilar ishlatiladi. Tashqi komplekslar – adduktlar [A,B] yoki [A//B] bilan belgilanadi. Kirishish komplekslarida matematik kirishish \square va kesishish \cap belgilari ishlatiladi: [A \subset B] va [A \cap B] kabi. Zamonaviy kimyo adabiyotlarida \cap belgi o'rnida @ belgisi ham ishlatiladi.

Supramolekulyar kimyodagi asosiy sinf birikmalari quyidagilardir:

Retseptorlar: kavitandlar, kriptandlar, kaliksarenlar. *Supermolekulalar*: mehmon-mezbon tipidagi komplekslar, rotaksanlar, katenanlar. *Ansamblar*: mitsellalar, vezikullar, membranalar, suyuq kristallar. *Qattiq kirishish birikmalari*: klatratlar, interkalatlar (intercalations).

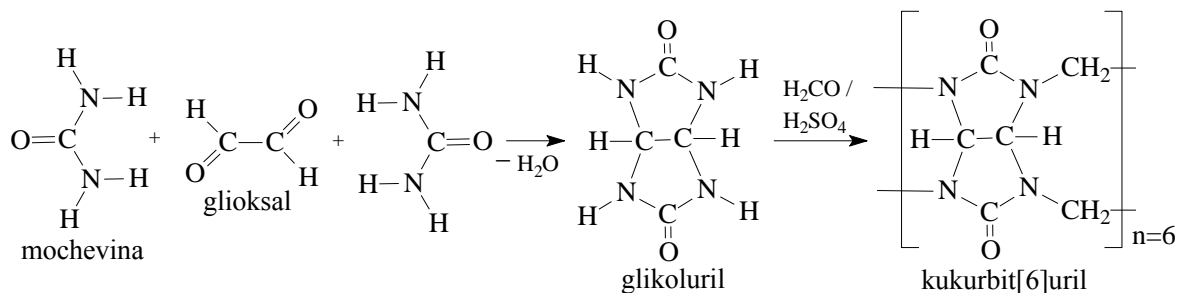
 <p>Supramolekulyar ansambl (Len)</p>		<p>Xlor ioni, kukurbit[5]uril va kukurbit[10]urillardan iborat supramolekulyar kompleks (chapda)</p>
		
<p>Rotaksanning mexanik mahkamlangan molekulyar ansambli</p>	<p>p-Ksililammoniyning kukurbituril bilan hosil qilgan mehmon-mezbon tipidagi kompleksi</p>	<p>Jan-Mari Len foldamerining o'z-o'zidan yig'ilgan ichkimolekulyar ansambli</p>

Rotaksanlar – gantelsimon shakldagi molekulaga tsiklik molekulaning “kiydirilishi”dan iborat birikmalar sinfidir (I. Xarrison, S. Xarrison, 1967y). Uning komponentlari (chiziqli va tsiklik molekulalar) kimyoviy bog’lar ishtirokisiz mexanik bog’langan. Molekulalarning bunday bog’lanish usuli topologik bog’ deyiladi. Shunday bog’li birikmalarga katenanlar (lot. catena – zanjir) ham kiradi. Katenanlarda tsiklik makromolekulalar zanjir qismlari kabi bog’lanadi.

Rotaksanlar halqali birikmani gantelsimon molekula yordamida “tiqinlash” usulida, asosiy molekula atrofida tsiklik molekulaning halqalanishi usulida sintez qilinadi. Shuningdek, termik usuldan ham foydalaniladi. Bunda yuqori haroratda makrotsikl gantelsimon molekulaning cheklangan qismidan o’ta oladi, temperatura pasaytirilganda shu qismda qolib ketadi.

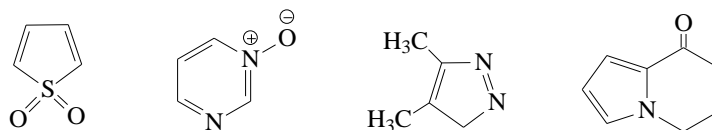
Rotaksanlar ma’lumotni saqlovchilar sifatida qiziqish uyg’otadi. Ular molekulyar mashina sifatida asosiy o’q atrofida aylanishi yoki molekulaning ikki chetiga o’tib yurishi mumkin.

Kukurbiturillar (cucurbiturils) glikoluril ($=C_4H_2N_4O_2=$) monomerlarining metilen ko’priklari orqali bog’langan makrotsiklik molekulalardir. Kislorod atomlari chetki chiziqlar bo’ylab joylashgan va ichkariga egilib bo’shliq hosil qilgan. Birikmalarning nomi qovoqqa (Cucurbitaceae) o’xshashligidan kelib chiqqan. Ularning vakili kukurbit[6]urilni mochevina va glioksalning kondensatsiyasi va mahsulotning formaldegid bilan kondensatsiyasidan ($110^{\circ}C$) sintez qilinadi:

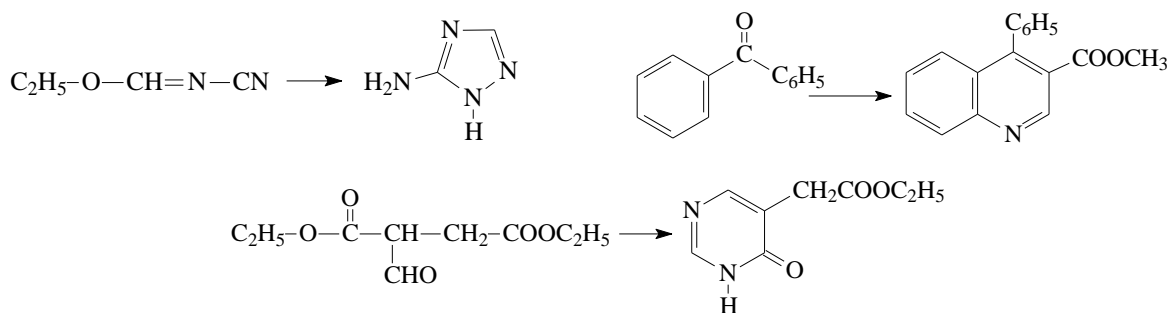


Savol va topshiriqlar:

1. Quyidagi qaysi birikmalarni aromatik geterotsikllar qatoriga kiritish mumkin?

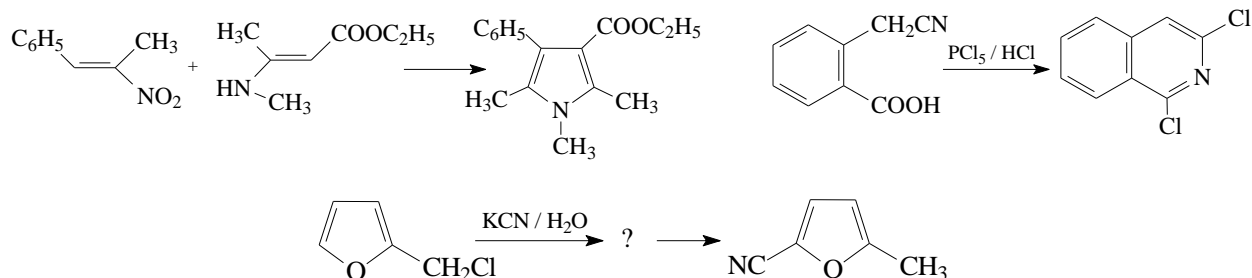


2. Berilgan o'zgarishlarni amalga oshirish uchun kerak bo'ladigan reagentlarni aniqlang:



3. Tiofen toshko'mir tarkibidagi benzol bilan ifloslangan bo'ladi va haydash jarayonidan undan ajralmaydi. Tiofenni benzoldan kimyoviy tozalashda ishlatiladigan reaksiya tenglamasini yozing.

4. Quyidagi jarayonlarning mexanizmlarini taklif eting:



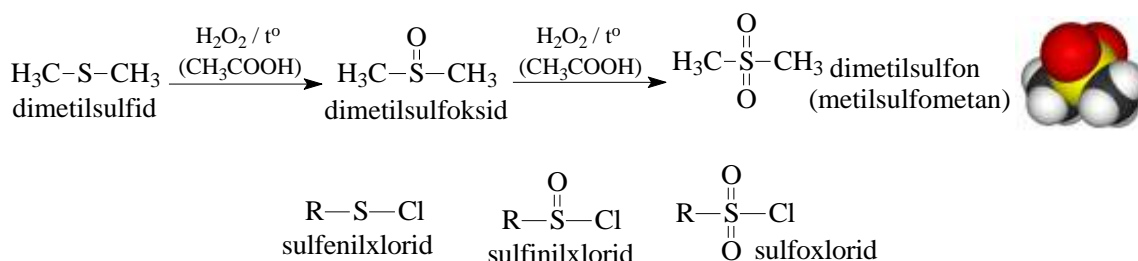
5. Fisher reaksiyasi sharoitida quyidagi birikmalardan indolning qanday hosilalari olinadi:

- a) metiletilketonning p-nitrofenilgidrazoni, b) atsetonning p-xlorfenilgidrazoni,
d) tsiklogeksanonning fenilgidrazoni, e) pirouzum kislotasining p-metoksifenilgidrozoni.

21 Bob. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

1. Oltugurt, selen, tellur saqlagan organik birikmalar

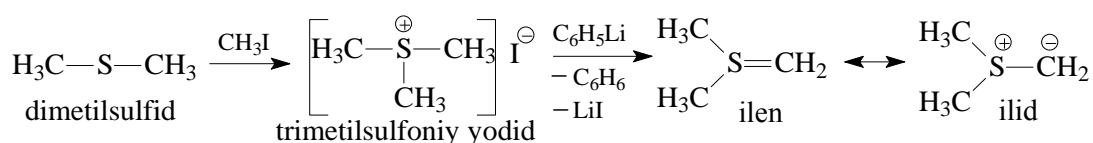
Oltugurt organik birikmalar (OOB, organosulfur compounds)da S atomi to'g'ridan-to'g'ri C atomiga bog'lanadi (C-S bog'i) yoki O va N kabi geteroatomlar orqali bog'langan bo'ladi. OOB tarkibidagi S atomi II, III, IV, VI valentliklar namoyon qiladi. Masalan:



OOB osonlik bilan donor ligandlari sifatida qatnashuvchi komplekslarni hosil qiladi. Nisbiy elektromanfiyligi va elektronga moyilligi yuqori emasligi sababli S atomi OOBdan S-markazli kation, anion, radikal va ion-radikallar holatida oson ajraladi. Bu xossalar yuqori qutblanuvchanlik bilan birga S atomining ushbu zarrachalarni barqarorlashtiruvchi ta'sirini ta'minlaydi.

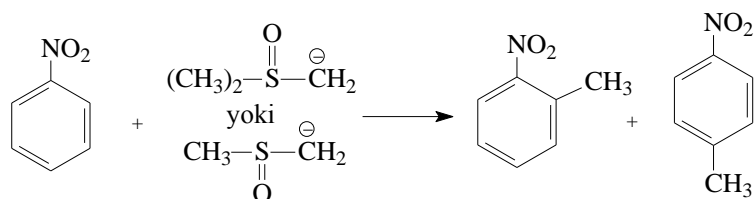
OOB tabiatda keng tarqalgan bo'lib, tirik organizmlarda muhim vazifalarni bajaradi. Ular orasida aminokislotalar - tsistein, tsistin va metionin, vitaminlar - tiamin, biotin, lipoy kislotasi, A kofermenti va b. bor. Tarkibida Sga boy neftlar, toshko'mir va slanets smolalari, ayrim tabiiy gaz zahiralari OOBlarining tabiiy manbalari hisoblanadi.

Oltugurt ilidlari – reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan birikmalar bo'lib, oksiranlar, tsiklopropanlar, aziridinlar, shuningdek, boshqa karbo-, getero-, makro- va politsiklik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Ilid tarkibidagi karbanion musbat zaryadlangan geteroatom bilan bevosita bog'lanadi. Oltugurt ilidlari 2ta rezonans - *ilid* va *ilen* shakllarida bo'ladi:



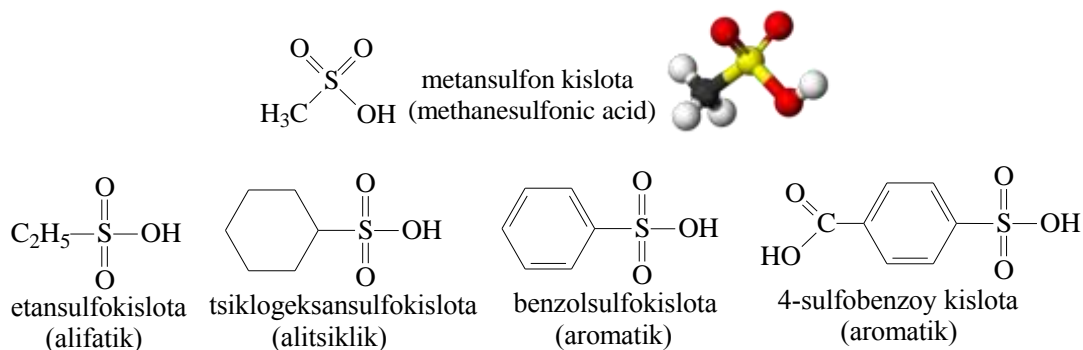
Oltugurt ilidlarini sulfoniy tuzlarining deprotonlanishidan, sulfidlarning katalizatorlar ishtirokidagi diazobirikmalar bilan o'zaro ta'siridan sintez qilish

Dimetiloksosulfoniymetilid- yoki metilsulfinil-karbanioni kondensirlangan aromatik birikmalar (antratsen, fenantren), aromatik nitrobirikmalar (nitrobenzol) va ba'zi geterotsiklik birikmalar (xolin)ni metillashda ishlatiladi:

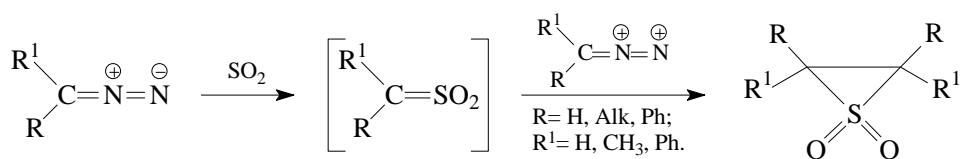


Keltirilgan birikmalarni Fridel-Krafts bo'yicha metillash imkoni yo'qligi sababli bu reaksiya muhim ahamiyatga ega.

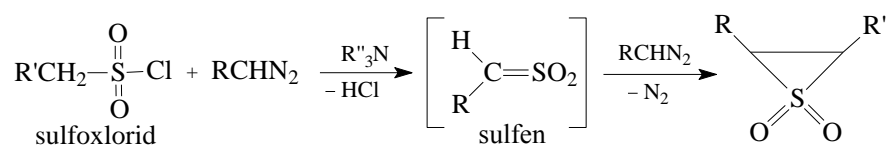
Tarkibida sulfoguruh $-SO_3H$ tutgan uglevodород hosilalari *sulfon kislotalari* (*sulfokislotalar*) deb ataladi:



Oltinugurt atomi halqa tarkibiga kirgan va kislorodga bog'langan *episulfonlarni* (tiiranoksidlar) SO_2 ning alifatik diazobirikmalarga ta'siridan olish mumkin (Shtaudinger-Pfenninger reaksiyasi):

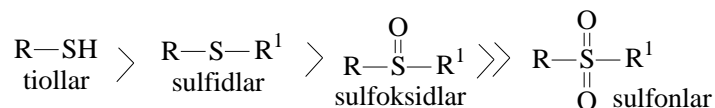


Reaksiyada *tsis*- va *trans*- izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. *Tsis*-izomer miqdori erituvchi qutbliligi ortganida ko'payadi. Reaksiya dietil efir, geksan yoki CS_2 eritmasida sovutilgan holda ($-40^\circ C$) olib boriladi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida ketazinlar yoki 1,3,4-tiadiazolidindioksidlar, olefinlar ham hosil bo'lishi mumkin. Nosimmetrik episulfonlar diazoalkanlarning sulfoxloridlar bilan asoslar ishtirokidagi o'zaro ta'siridan olinadi:

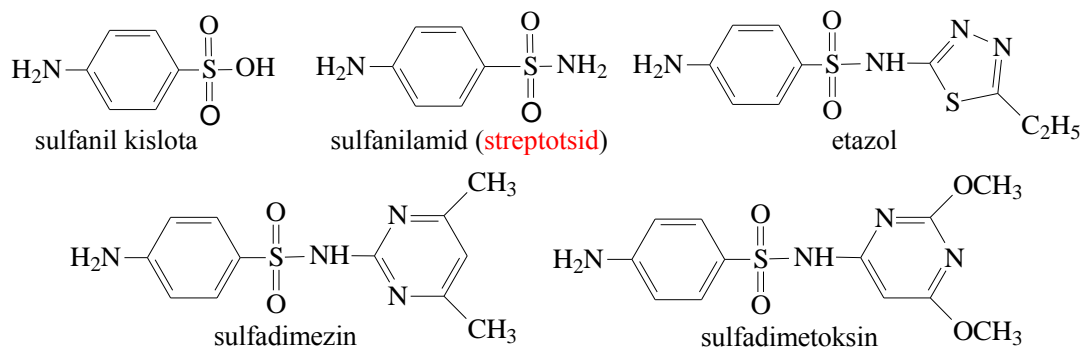


Oraliq mahsulot sifatida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan sulfen hosil bo'ladi. U azot ajralishi hisobiga diazoalkan bilan bog'lanadi.

OOB sanoat va qishloq xo'jaligida bo'yoqlar, ekstragentlar, yuvish vositalari, monomerlar, antioksidantlar, vulkanizatsiya va polimerlanish regulyatorlari, erituvchilar, yarim mahsulotlar, moy qo'shimchalari (присадки), pestitsidlar va veterinariya preparatlari sifatida ishlatiladi. Ko'pgina OOB ekologik xavfli hisoblanadi. Ayniqsa past molekulyar uchuvchan tiolarning zaharliligi yuqori. Umuman OOB zaharliligi quyidagi qatorda kamayadi:



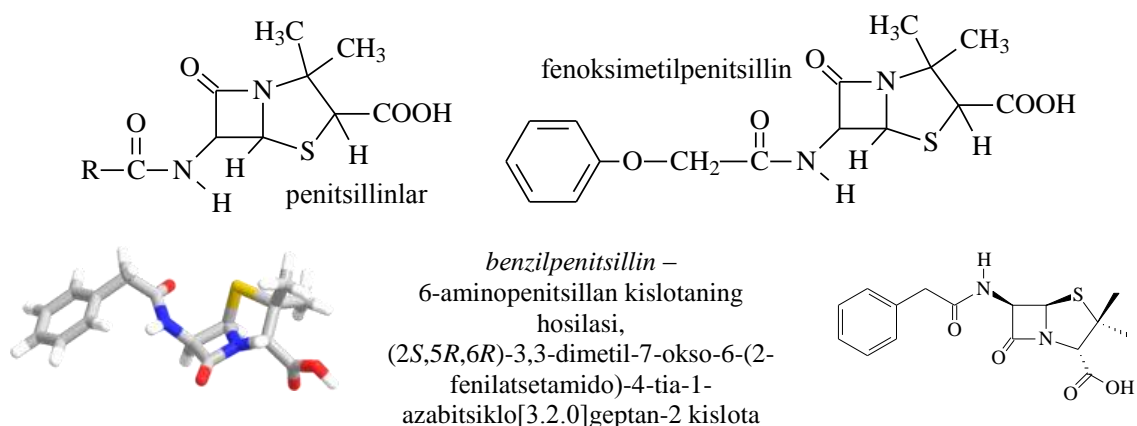
Tabiiy va sintetik OOB dori vositalari sifatida ham qo'llaniladi. Masalan, β -laktam tipidagi *penitsillin* va *tsefalosporin* antibiotiklari, ularning yarim sintetik analoglari, shuningdek, sulfanilamid preparatlar shular jumlasidandir. Dorivor modda katta sinf birikmalarini sulfanilamid vositalari - sulfanil kislota hosilalari tashkil etadi:



Antibiotiklar mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqariladigan va boshqa mikroorganizmlar rivojlanishini sekinlashtiradigan birikmalardir. Ular yuqumli va boshqa kasalliklarni davolashda keng ishlatiladi. Odatda ularning zahri inson va issiqqonli hayvonlar uchun katta xavf tug'dirmaydi, shu sababli ular kuchliroq zaharli bo'lgan ilgari tibbiyotda ishlatib kelingan dori vositalarining o'rnini egalladi. Antibiotiklarni sintez qilish mushkul. Sanoat miqyosida ular

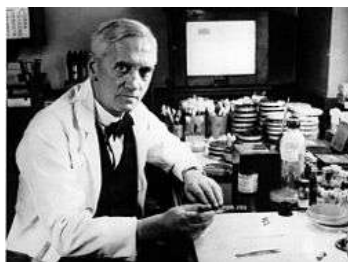
mikrobiologik usullarda olinadi. Shuningdek, ularni olishning yarim sintetik usullari ham mavjud. Buning uchun ma'lum mikroorganizm shtammlari tomonidan ishlab chiqilgan madaniy suyuqlikdan antibiotik asosga ega birikma ajratiladi, uning molekulasini sintetik organik kimyo usullari yordamida o'zgartiriladi va dastlabki antibiotikning tuzilishiga o'xshash bo'lgan analoglari olinadi. Shu usulda tayyorlangan birikmalar *yarim sintetik antibiotiklar* deyiladi. Masalan, mog'or zamburug'i *Penicillium*ning madaniy suyuqligidan 6-aminopenitsillin kislotasi ajratilgan, uning asosida esa (atsillash bilan) yarim sintetik penitsillinlar: *ampitsillin*, *metitsillin*, *oksatsillin*, *naftsillin*, *kloksatsillin* va b. olingan. Ko'p ishlatilgan antibiotiklarga nisbatan *rezistent* bo'lgan bakteriya shtammlarining tez rivojlanishi antibiotiklarning keng namunalarini ishlab chiqish ehtiyojini yuzaga keltiradi. Biosintetik penitsillinlar guruhi antibiotiklari mikroorganizmlar hujayra devorlari sintezini sekinlashtirishi sababli bakteritsid ta'sir ko'rsatadi.

Inson va hayvonlarning kelib chiqishi turlicha bo'lgan ko'pgina kasalliklariga qarshi *penitsillinlar* keng ishlatilib kelingan va ishlatilmoqda. *Penitsillinlar* tarkibida gidrogenlangan tiazol halqasi 4 a'zoli β -laktam halqasi bilan kondensirlangan. Ularning atsil guruhi tarkibidagi radikal turi penitsillinni nomlashda ham ishlatiladi. Masalan, benzilpenitsillin, fenoksimetilpenitsillin:



Penitsillin - dastlabki antibiotik, ya'ni mikroblarga qarshi vosita bo'lib, mikroorganizmlar hayotiy faoliyatining mahsulidir. U 1928y Fleming tomonidan *Penicillium notatum* zamburug'i shtammlaridan ajratib olingan. Ingliz bakteriologi Flori, biokimyogarlar Cheyn va Xitli 1940-1941 yillarda penitsillinni ajratish va

sanoat miqyosida ishlab chiqarish ustida izlanishlar olib borishgan. Ular birinchi bo'lib, penitsillinni bakteriya infeksiyalarini davolashda ishlatishgan (1941y).



A. Fleming
(1881-1955)



E.B. Cheyn
(1906-1979)



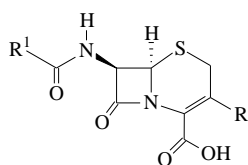
X.U. Flori
(1898-1968)

1945y. fiziologiya va tibbiyot sohasida Nobel mukofoti sovrindori A. Fleming penitsillin va uning turli yuqumli kasalliklardagi dorivor ta'sirini kashf qilgan.

1945y. Nobel mukofoti sovrindori E. Cheyn (Chain) penitsillin miqdorini ilmiy izlanishlar uchun etarli darajada oshishiga olib keladigan liofilash usulini taklif etgan. Bu usul bilan penitsillinni konsentrlangan holda olish va klinik sinovlarda qo'llash imkoniyati ochilgan.

1945y. Nobel mukofoti sovrindori X. Flori (Florey) penitsillin va uning yuqumli kasalliklardagi ta'sirini o'rgangan.

Tsefalosporinlar (cephalosporins) β -laktam sinfiga oid antibiotiklar bo'lib, ularning tuzilishi asosida *7-aminotsefalosporan kislota* (7-ATsK) yotadi. Tsefalosporinlar penitsillinlardan farqli o'laroq mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqariladigan β -laktamaza fermentlariga nisbatan katta rezistentlikka ega. Birinchi antibiotiklar bo'lgan tsefalosporinlar yuqori antibakterial faollikka ega bo'lgani holda β -laktamazalarga nisbatan barqaror emas. Plazmid laktamazalariga nisbatan rezistent bo'lgani holda ular grammanfiy bakteriyalar ishlab chiqaradigan xromosoma laktamazalari tomonidan emiriladi. Tsefalosporinlar barqarorligini oshirish, ularning antimikrob ta'sir doirasini kengaytirish, farmakokinetik ko'rsatkichlarini yaxshilash uchun ularning ko'plab yarim sintetik hosilalari sintez qilingan. Tarkibida tsefalosporinlar bilan birga ularni emiruvchi fermentlarga qarshi ingibitor faollikka ega vositalar (masalan, *sulperazon*) ham yaratilgan.

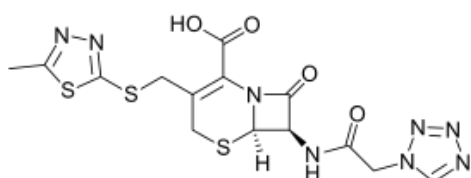


Tsefalosporinlarning umumiy formulasi

Tsefalosporinlar bakteritsid ta'sir ko'rsatadi, ya'ni bakteriyalarning ko'payish bosqichidagi hujayra membranalarini zararlaydi.

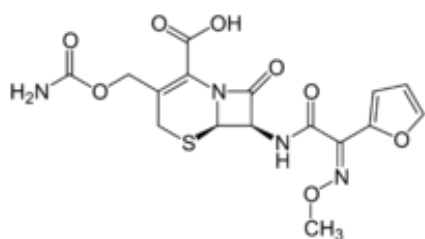
Tsefalosporinlarning 4ta avlodini ajratib ko'rsatish lozim. Ularning dastlabki 3tasi parenteral va peroral ishlatishga mo'ljallangan preparatlardir. Samaradorligining yuqoriligi va zaharligining kamligi sababli tsefalosporinlar klinik sinovlarda ishlatiladigan antimikrob vositalar orasida etakchi o'rin tutadi. Har qaysi avlod tsefalosporinlarining ishlatish me'yorlari va tavsiya qilinishi ularning antimikrob faolligi va farmakokinetikasiga bog'liq bo'ladi. Ularning tuzilishi va ta'sir mexanizmi penitsillinlarga yaqin.

Tsefazolin (cefazolin) - birinchi avlod tsefalosporin antibiotigi. Yuqumli shamollash kasalliklarida, endokardit, sepsis, peritonit, nafas a'zolari infeksiyasi, tanosil a'zolari (shu jumladan sifilis va gonorey), suyak va bo'g'imlarning infeksiyon zararlanishi, jarrohlikdan so'ngi murakkabliklar profilaktikasida ishlatiladi.



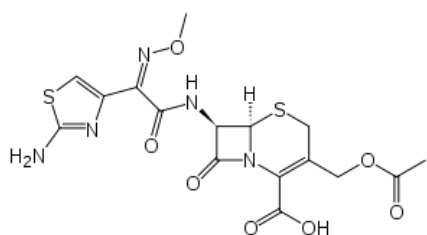
Tsefazolin (6*R*,7*R*)-3-[[5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il]tio]metil}-8-okso-7-[(1*H*-tetrazol-1-ilatsetil)amino]-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-2-karbon kislotasi

Tsefuroksim (cefuroxime) - ikkinchi avlod tsefalosporin antibiotigi, ta'sir qiluvchi moddasi tsefuroksim aksetil.



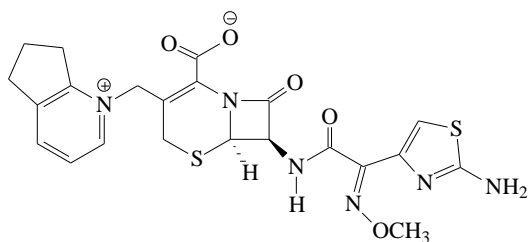
Tsefuroksim (6*R*,7*R*)-3-[[aminokarbonil]oksi]metil}-7-[[2*Z*]-2-(2-furil)-2-(metoksiimino)atsetil]amino}-8-okso-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-2-karboksilati

Tsefotaksim - 3-avlod tsefalosporin antibiotiklarining yarim sintetik vakili. Penitsillin, aminoglikozidlar, sulfanilamidlarga nisbatan barqaror bo'lgan bakteriyalarga qarshi samarali ta'sir ko'rsatadi.



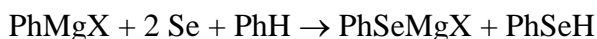
Tsefotaksim ([6*R*-[6- α , 7- β -(*Z*)]]-3-[(Atsetiloksi)metil]-7-[[2-amino-4-tiazolil](metoksiimino)atsetil]amino]-8-okso-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-2-karbon kislotasi (va uning Na⁺ tuzi)

Tsefpirom - 4-avlod tsefalosporin antibiotigi. Keng sohadagi antibakterial, bakteritsid ta'sirga ega.

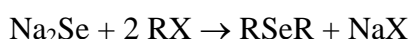


Tsefpirom [6"R"-[6- α , 7- β -(Z)]]-1-[[7-[[[(2-Amino-4-tiazolil)(metoksiimino)-atsetil]amino]-2-karboksi-8-okso-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-3-il]metil]-6,7-digidro-5H-1-piridiniy gidroksid (ichki tuz) (va sulfat holdida)

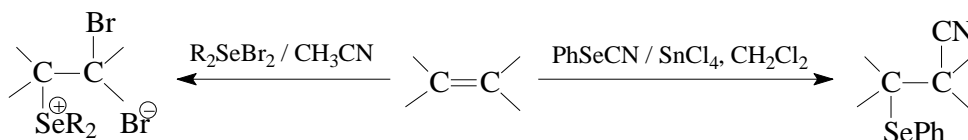
Selenorganik (organoselenium) **birikmalar** tarkibida Se-C bog'i bo'ladi. Bu bog'ni hosil qilish uchun Se ning aromatik va alifatik Grinyar reagentlari bilan ta'siridan foydalanish mumkin. Masalan:



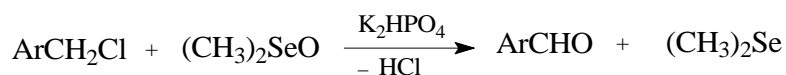
yoki Na_2Se ning alkillovchi agentlar bilan reaksiyasi:



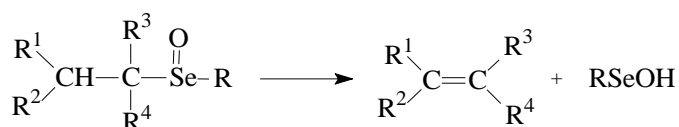
Selenollar va selenidlar selenorganik birikmalar olishda dastlabki moddalar bo'lib qatnashadi. Selenorganik birikmalarning xossalari OOBga yaqin bo'ladi, ammo ularning reaksiya qobiliyati birmuncha yuqori, shuningdek, o'ziga xos xususiyatlari ham mavjud. Selenorganik birikmalar elektrofil va nukleofil reagentlar, faol tanlab ta'sir qiluvchi oksidlovchilar sifatida reaksiyalarda qatnashadi. Ular elektrofil sifatida $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'lariga birikadi (*trans*-birikish). Masalan:



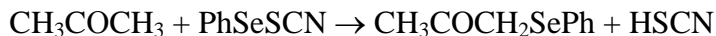
Selen tutgan o'rinbosarlar turli funktsional guruhlarga oson almashinadi. Ayrim selenorganik birikmalar kuchli oksidlovchi xossalariga ega bo'lib, aminlar, spirtlar, arilgalogenidlarni oksidlaydi. Masalan:



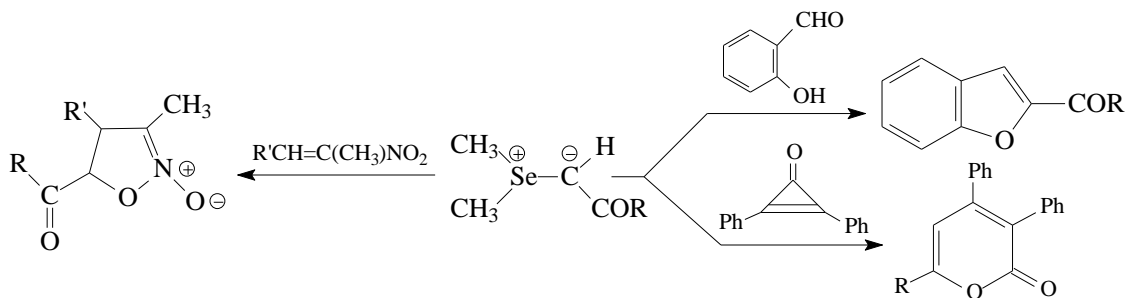
Tarkibida β -vodorod atomlari tutgan selenoksidlar uchun alkenlar hosil bo'lishi bilan boradigan *sin-eliminirlanish* reaksiyasi xarakterli:



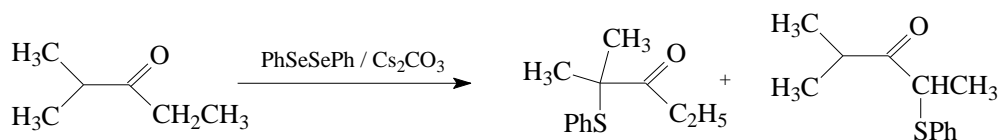
Organoselenilgalogenidlar va selenidlar boshqa organik birikmalar tarkibidagi H atomi o'rnini oson egallaydi (*selenillash*), masalan:



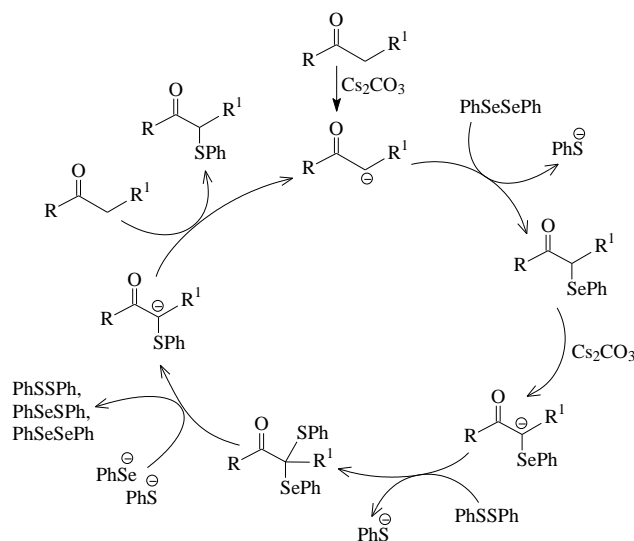
Selenorganik birikmalar yordamida karbo- va geterotsiklik moddalar sintez qilish mumkin. Masalan:



Selenorganik birikmalarning ko'pgina reaksiyalari regio- va stereoselektiv ravishda yumshoq sharoitlarda boradi. Masalan, karbonil birikmalarni α -feniltiollash reaksiyasida difenildiselenid katalizator vazifasini bajaradi:

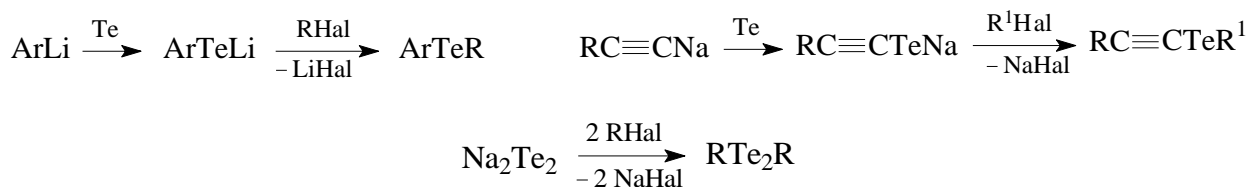


Ushbu reaksiyalar uchun quyidagi mexanizm taklif etilgan:



Selenorganik birikmalarning biologik faolligi keng qamrovlidir. Masalan, 6-selenopurin, selenoguanidin va b. o'sma kasalliklari tashxisida ishlatiladi, selenotsistin va seleno-tsistamin antivirus, n-aminofenildiselenid - antibakterial, dibenzo-N-almashgan selenozin - antigistamin faolliklariga ega. Selenorganik birikmalar antioksidantlar, katalizatorlar (masalan, N-fenil-selenosuktsinimid) sifatida ishlatiladi. Ular asosida polimer materiallari ham olingan.

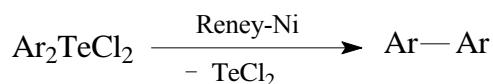
Tellurorganik (organotellurium) **birikmalarning** tarkibida Te-C bog'i bo'ladi. Uni hosil qilishning keng tarqalgan usuli Te ni metall-uglerod bog'iga kiritishdir. Shu maqsadda Te_2^{2-} , Te^{2-} va RTe^- anionlarining elektrofil reagentlar bilan reaksiyalaridan ham foydalaniladi. Masalan:



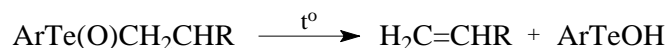
Tellurorganik birikmalar TeCl_4 va RTeCl_3 larning olefinlar, atsetilenlar, aromatik va karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan ham olinadi. Masalan, diviniltellurid $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Te}$ atsetilenning Te yoki Na_2TeO_3 bilan KOH, SnCl_2 va H_2O ishtirokidagi reaksiyasi natijasida sintez qilinadi.

Tellurorganik birikmalarning kimyoviy xossalari S- va Se-organik birikmalarnikiga o'xshash bo'ldi. Ulardan farqi esa Te da metallik xossalari yaqqolroq ifodalanishi bilan bog'liq. Masalan, RTeHal beqaror, RTeHal_3 esa S- va Se-analoglariga nisbatan barqaror, R_2TeHal_2 lar kovalent tuzilishga ega, ularning S-anoglari (Hal = Br, I) va Se-anoglari (Hal = I) – zaryad ko'chishiga ega komplekslardir, Ar_4Te – barqaror birikmalar bo'lgani holda, ularning S- va Se-anoglari disproportsiyalanishi natijasida diaril-xalkogenidlar va diarillar hosil qiladi.

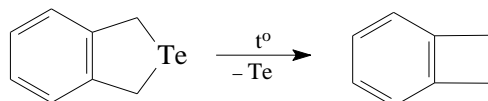
Tellurorganik birikmalar uchun Te(II) va Te(IV) hosilalarning bir-biriga o'tishi xarakterli hisoblanadi. R_2Te va ayrim koordinatsion soni 2 va 4 bo'lgan hosilalarni qaytarish to'yingan uglevodorodlar va diarillarga olib keladi:



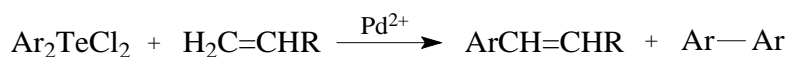
Telluroksidlar va tellurimidlar parchalanishidan olefinlar hosil bo'ladi:



Tellur saqlagan geterotsiklik birikmalardan *Te ekstruziyasi* (ajralib chiqishi) natijasida tsiklik uglevodorodlar hosil bo'ladi:



Ariltellurgalogenidlar Ar_2TeHa_2 va ArTeHa_3 olefinlarni arillashda ishlatiladi:



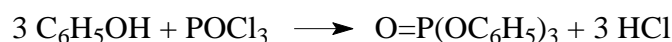
RTeCl_3 – olefinlarning TeCl_4 ta'siridagi izomerlanish jarayonining oraliq mahsuloti hisoblanadi. Masalan:



Tellurorganik birikmalar organik sintezda reagentlar, katalizatorlar sifatida ishlatiladi. Ular orasida bakteritsidlar, insektitsidlar, fungitsidlar topilgan. Tellurorganik birikmalar o'smaga qarshi moddalar, kauchuk vulkanizatsiyasini tezlashtiruvchi, metallar korroziasini ingibitorlari, antioksidantlar, flotoreagentlar, fotoo'tkazgichlar sifatida ishlatiladi. Tellurorganik birikmalar Ag tutmagan fotosezgir materiallar, yuqori o'tkazuvchanlikka ega ion-radikal tuzlar sifatida o'rganilmoqda.

2. Fosfororganik birikmalar

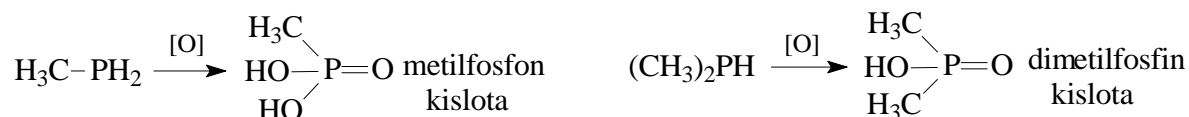
Fosfororganik (organophosphorus) birikmalar (FOB) molekulasida P atomi organik radikalga bevosita yoki geteroatom (O, S, N va b.) orqali bog'langan bo'ladi. Dastlab FOB (metilfosfinlar aralashmasi) 1846y Tenar va Bertseliuslar tomonidan Ca_3P_2 ni metillash jarayonida ajratib olingan. FOB olishning umumiy usuli 3ta bosqichdan iborat: mineral xom-ashyodan elementar P olish, uni noorganik hosilalarga o'tkazish (P_4O_{10} , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3) va bu hosilalarning olefinlar, spirtlar, aldegidlar, aminlar va b. bilan o'zaro ta'siridan FOB sintez qilish. Masalan, fenolga POCl_3 ta'siridan trifenilfosfat (triphenylphosphate) olinadi:



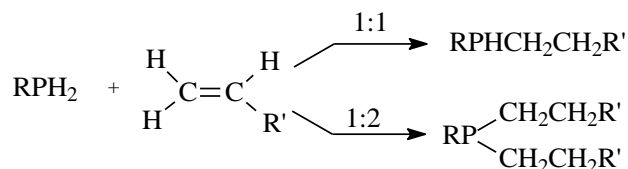
Noorganik hosila olmasdan ham FOB sintez qilinadi (masalan, elementar P ning alkilgalogenidlar yoki spirtlar bilan ta'siri). Birlamchi va ikkilamchi alkilfosfinlar quyidagi reaksiyalar asosida olinadi:



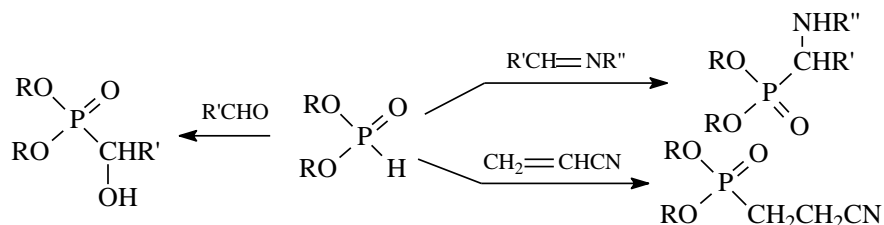
Alkilfosfinlarni oksidlash alkilfosfin va alkilfosfon kislotalariga olib keladi:



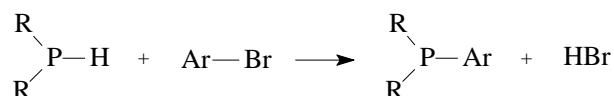
Fosfinlar va gidrofosforil (tiogidrofosforil) birikmalar gomolitik reaksiyalar sharoitida olefinlarga oson birikib, C-P bog'ini hosil qiladi:



Aynan shu birikmalar geterolitik reaksiya sharoitida C=O, C=N, C=S, C=C bog'lariga birikib, turli funksional guruhlarga ega FOBga o'tadi:

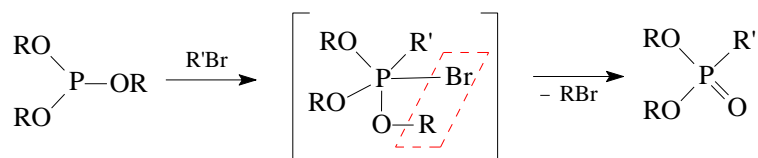


Ikkilamchi fosfinlarning kross-birikishidan uchlamchi fosfinlar sintez qilinadi:

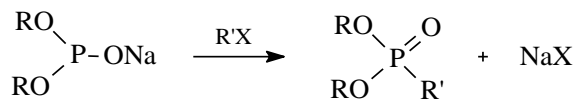


Aril- yoki vinilgalogenidlar (yoki psevdogelogenidlar) dialkilfosfitlar bilan reaksiyaga kirishib, C-P bog'i hosil qiladi va tegishli aril (yoki vinil)fosfonatlarga aylanadi.

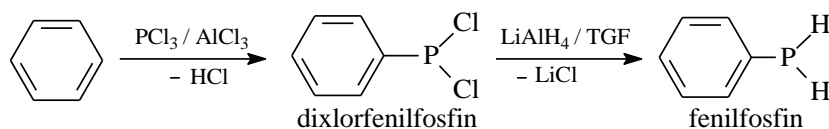
Fosforning III valentli kislotasi o'rta efirlarini alkillash va arillashda qayta guruhlanish natijasida yangi C-P bog'i hosil bo'ladi (Arbuzov reaksiyasi - fosfit kislotasi efirlarining alkinfosfin kislotasi efirlariga katalitik izomerlanishi).



Gidrofosforil birikmalarning tuzlari reaksiyasi (Mixaelis-Bekker) fazalararo katalizator ishlatilganda yaxshi natijalar beradi.

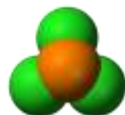


Alkan yoki alkenlarning PCl_3 va kislorod bilan o'zaro ta'siri mahsulotlarining asosiy tarkibini fosfon kislotalari dixlorangidridlari tashkil qiladi (oksidlanish bilan boradigan xlorfosfonlash reaksiyasi). Aromatik birikmalar PCl_3 , P_2S_5 va boshqa elektrofillar ta'sirida oson fosforillanadi. Olingan dixlorfenilfosfin oson qaytariladi:

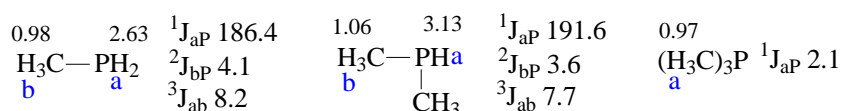


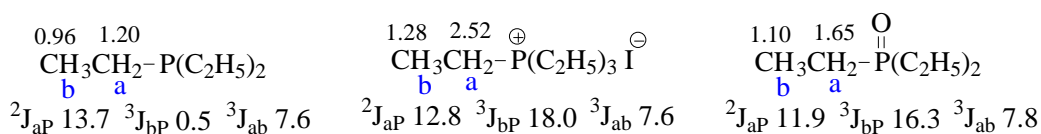
Alkilgalogenidlar Lyuis kislotalari ishtirokida PCl_3 ta'sirida alkillanadi, bunda C-P bog'i hosil bo'ladi. Oq va qizil fosforlarni alkil- va arilgalogenidlar bilan qizdirilganda galogenfosfinlar aralashmasi hosil bo'ladi. Ulardan fosforni yod ishtirokida alkillash amaliy ahamiyatga ega.

Fosfor kislotalari galogenangidridlari MOB bilan ta'sirlashganda bir yoki bir necha galogen atomlari uglevodorod radikallariga almashinadi va C-P bog'i vujudga keladi:

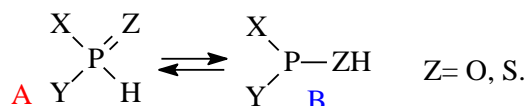


FOB gaz, suyuq yoki qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Ularni aniqlash va o'rganishda barcha fizikaviy-kimyoviy usullar, ko'proq ^{31}P -YaMR-spektroskopiyasi ishlatiladi. Ayrim FOB larning ^1H YaMR spektrida protonlarning k.s. qiymatlari:

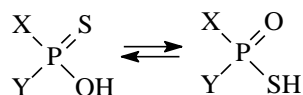




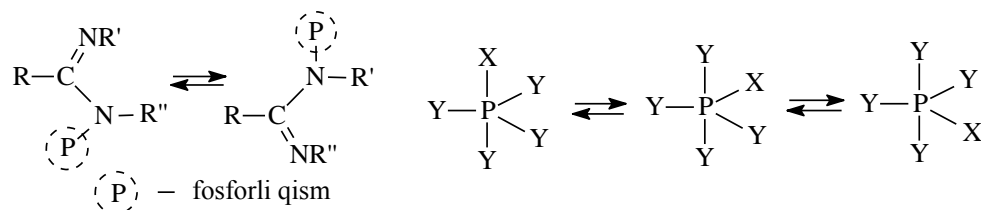
1. *Tautomeriya*. Gidrofosforil va tiogidrofosforil birikmalari uchun quyidagi prototrop izomeriya kuzatiladi:



Odatda muvozanat **A** shakl tomon siljigan bo'ladi, lekin, kuchli elektronaktseptor guruhlar X va Y mavjud bo'lganda [masalan, $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$] muvozanat **B** tautomer tomon siljiydi. Fosfor tiokislotalari o'ziga xos prototropiyaga ega. O'rinbosarlarning elektromanfiyligi ortishi bilan tiol shakl hissasi orta boradi.

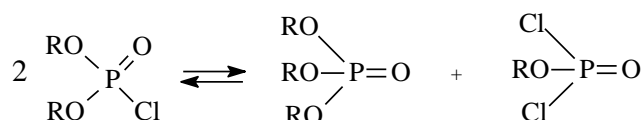


FOB kimyosida fosfotrop jarayonlar ham uchraydi:



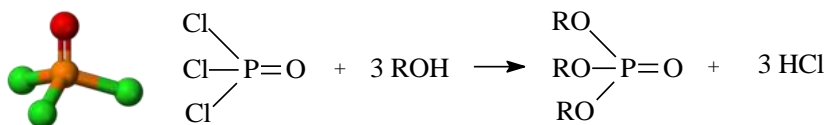
Fosforanlar uchun tautomeriyaning yana boshqa turi xarakterli (*pseudoburilish*), bunda P atomidagi aksial va ekvatorial joylashgan o'rinbosarlar o'zni almashinadi. Pseudoburilish printsiptidan FOB reaksiyalarining mexanizmlarini tushuntirishda keng foydalaniladi.

2. *Disproporsiyalanish*. P atomi turli elektronaktseptor guruhlar bilan bog'langan fosforning V va asosan III valentli birikmalari ushbu guruhlarni molekulararo almashtirishga moyillik ko'rsatadi. Masalan:

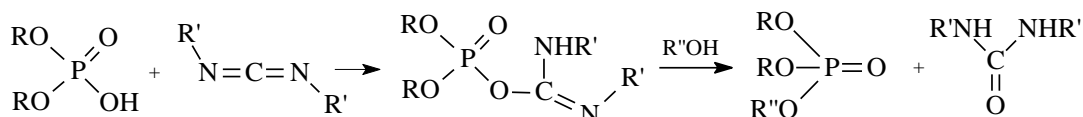


Disproporsiyalanish odatda kislotalar katalizatorligida boradi. Molekulada tsiklik qismlarning mavjudligi disproporsiyalanishga to'sqinlik qiladi.

3. Fosforillash - molekulasida elektronaktseptor (ketuvchi) guruh tutgan FOB yordamida fosforni nukleofillar tarkibiga kiritish usuli. Galogenidlar, alkiloksi- va tioalkoksiguruhlar chiqib ketuvchi guruhlar sifatida qatnashadi:

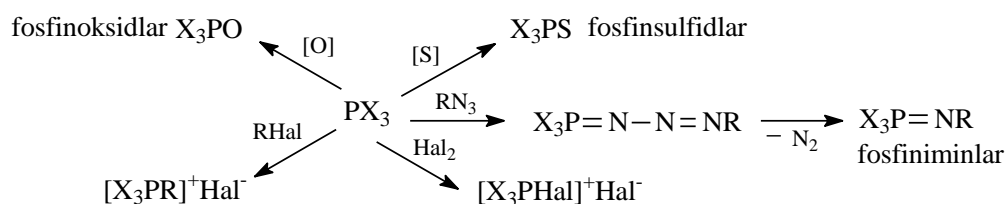


Oson chiqib ketuvchi OH guruhga ega kislotalar ham fosforillovchi agent bo'lishi mumkin.

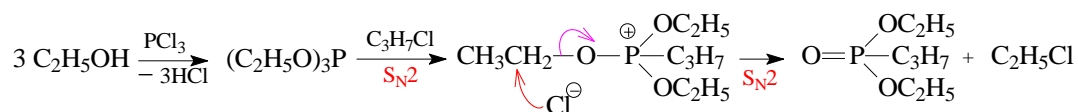


III Valentli fosfor kislotalarining fosforillash xossasi V valentli kislotalarga nisbatan faol hisoblanadi.

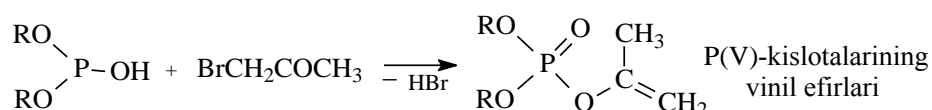
4. Fosforing III valentli hosilalarining muhim reaksiyalari. Ular oson oksidlanadi, S, Se, Te, Hal atomlarini biriktiradi, iminlanadi va alkilaniadi:



Arbuzov reaksiyasida (X=Oalk) mustahkam P=O bo'gi hosil bo'lishi sababli spirtlar alkilgalogenidlariga osonlik bilan o'tadi:



O'rta fosfitlarning α -galogenkarbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siri Arbuzov reaksiyasi kabi yoki boshqa yo'nalishda fosfovinil efirlari hosil qilish bilan boradi (Perkov reaksiyasi):



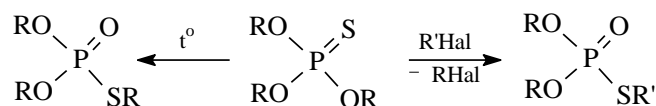
Perkov reaksiyasida qatnashadigan reagentlarning reaksiyon qobiliyati $\text{R}_2\text{POR}' > \text{RP}(\text{OR}')_2 > (\text{RO})_3\text{P}$ va $\text{Cl}_3\text{CHO} > \text{Cl}_2\text{CHCHO} > \text{ClCH}_2\text{CHO}$ qatorlarida kamayadi.

Galogen tabiati $I < Br < Cl$ o'zgarishi bilan Arbuzov reaksiyasiga nisbatan Perkov reaksiyasining borish ehtimolligi ortadi.

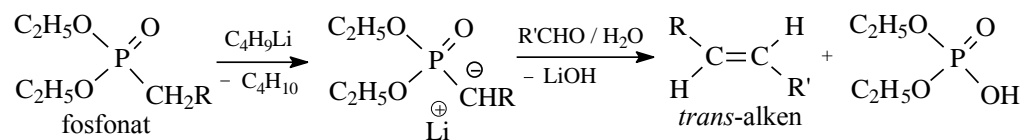
Fosforning III valentli birikmalari kon'yugirlangan dienlarga va boshqa p,p-tutash sistemalarga birikadi, bunda hosil bo'ladigan mahsulotlar ajratib olinishi yoki ajratilmasdan keyingi o'zgarishlarga kiritilishi mumkin. Shuningdek, P(III) birikmalari oraliq metall hosilalari bilan oson komplekslar hosil qiladi.

5. Fosforning V valentli hosilalarining muhim reaksiyalari. FOB tarkibidagi fosforil guruhi O atomi P_2S_5 ta'sirida S ga almashinadi. Uchlamchi fosfinoksidlarda u trixlor bilan qaytarilganda eliminirlanadi.

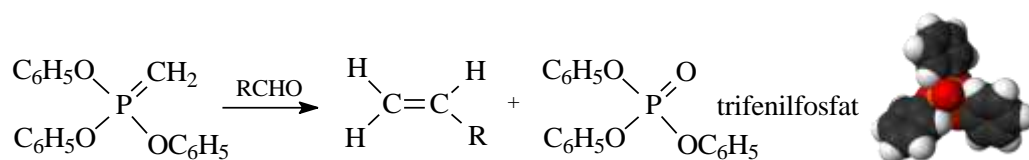
Tion kislotalari efirlari alkilgalogenidlar yoki qizdirish ta'sirida tion-tiol qayta guruhlanishiga uchraydi:



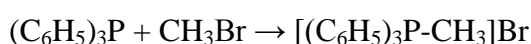
C-P bog'ga ega fosforil guruhning α -metilen protonlari harakatchan bo'lib, kuchli asoslar ta'sirida ular deprotonlanadi. Bunda hosil qilingan karbanionlar aldegid va ketonlar bilan reaksiyada olefinlarni hosil qiladi (Xorner (Horner) reaksiyasi):

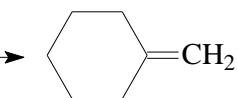
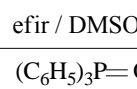
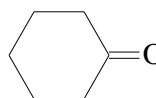
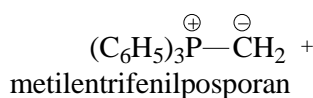
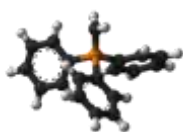
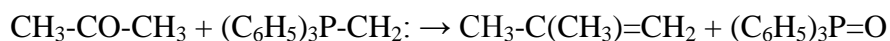
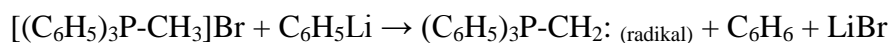


Karbonil birikmalar va alkilidenfosforan (fosfinalkilen)larning o'zaro ta'siridan ham olefinlar sintez qilinadi (Vittig reaksiyasi). Masalan, fosfinmetilidenlar aldegid va ketonlardagi C=O qo'sh bog'iga birikadi:



Vittig reaksiyasi – qo'sh bog'ining o'rni aniq bo'lgan alkenlarni sintez qilishning regiospetsifik usuli bo'lib, fosfor ilidlari karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'sirlashganda alken va fosfin oksidi hosil bo'ladi. Bunda ilidning karbanioni CO guruhning O atomiga almashinadi. Natijada CO guruh o'rnida yangi C-C bog'ga ega bo'lgan olefin hosil bo'ladi:





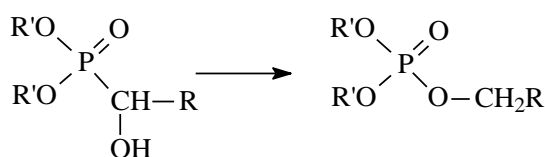
Vittig reaksiyasi uchun 2 xil mexanizm taklif etilgan. Ularning birinchisiga ko'ra karbonil guruhning C atomiga ilidning nukleofil birikishidan *betain* (ikki qutbli 4 markazli oraliq mahsulot), so'ngra oksafosfetan, undan fosfin oksidining eliminirlanishidan alken hosil bo'ladi. Ikkinchi mexanizmga ko'ra fosfor ilidi karbonil birikma bilan tsiklobirikish reaksiyasiga kirishadi. Har ikki mexanizmda ham *eritro*-betaindan *tsis*-alken, *treo*-betaindan *trans*-alken hosil bo'ladi.



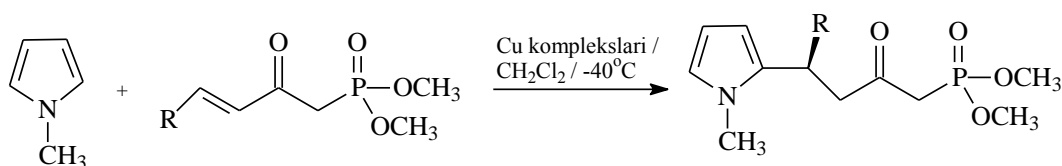
G. Wittig
(1897-1987)

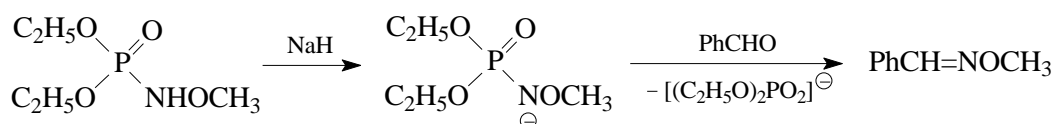
1979y. Nobel mukofoti sovrindori G. Wittig (Wittig) murakkab tuzilishdagi fosfororganik birikmalar sintezining yangi usullarini ishlab chiqqan. Ilidlarning karbonil birikmalar bilan reaksiyalarini o'rgangan (Vittig reaksiyasi). Bu reaksiyalar vitamin A sintezi, vitamin D hosilalari, steroidlar, feromonlar va prostaglandinlar sintezida ishlatiladi. Litiyorganik birikmalar (o-lityiftorbenzol) sintez qilgan. Degidrobenezolning mavjudligini isbotlagan, uning asosida ko'p yadroli aromatik birikmalar, benzol polimerlarini sintez qilgan. α - β yuqori to'yinmagan bog'ga ega bo'lgan tsiklik birikmalar trubasimon va spiralsimon polimerlar hosil qilishini ochib bergan. Fenillitiy ta'sirida oddiy efirlarning spirtlarga qayta guruhlanishini kashf qilgan (Vittig qayta guruhlanishi). Pentafenilfosfor, fenantrenlar, triptitsen sintez qilgan. Fenilazid va 2,5-difenil-3,4-benzofuranlar ishtirokida bis-gidrazonlarning oksidlanishida oraliq C₅-C₇ tsikloalkinlar hosil bo'lishini, aromatik propellan tuzilishini YaMR usulida aniqlagan.

α -Gidroksifosfonatlar asoslar ishtirokida qizdirilganda fosfatlarga o'tadi (*fosfonat-fosfat qayta guruhlanishi*):



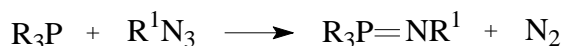
Fosforil birikmalar fosforil guruh O atomi ishtirokida turli metallar bilan komplekslar hosil qiladi. Kompleksning barqarorligi metalning xelatlanishi natijasida ortadi. α' -Fosfonat enonlar mis(II)komplekslari katalizatorligida N-metilpirrolni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha 2-halotda alkilaydi.





Shtaudinger reaksiyasi laboratoriyada formulasi $\text{RC}(=\text{NR}^{\text{II}})\text{COOR}$ bo'lgan efirlarni qaytarib aminokislotalar sintez qilish imkonini beradi.

Iminofosforanlar uchlamchi fosfinlarga azidlar ta'sirida olinadi:



Oraliq birikma sifatida azidning fosfinga birikish mahsulotlari ($\text{R}_3\text{P}=\text{NN}=\text{NR}^1$ yoki $\text{R}_3\text{P}^+\text{N}=\text{N}-\text{NR}^1$) hosil bo'ladi.

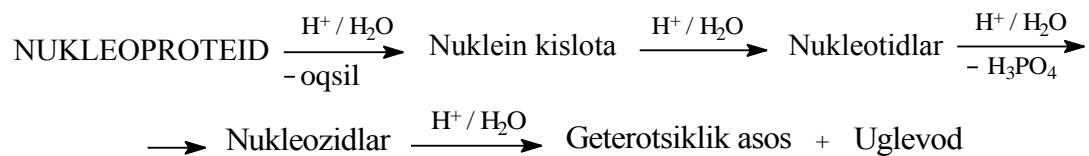
FOB tirik organizmlar tarkibida muhim biologik funktsiyalarni bajaradi. Masalan, *nuklein kislotalar*, *nukleotidlar*, monosaxaridlarning fosfatlari (glyukozo-1- va -6-fosfatlar), nukleozidmonotsiklofosfatlar (tsiklik adenzinmonofosfat), turli fosfolipidlar va b.

Nuklein kislotalar (nucleic acids) organizmda nasliy belgilarni (genetik ma'lumotlarni) tashish va oqsillar biosintezi jarayonini boshqarish vazifasini bajaradi. Dastlab Misher (1868y) tomonidan hujayra yadrosidan ajratilgan kislota tabiatli modda nuklein deb nomlanadi, keyinchalik esa unga *nuklein kislota* nomi beriladi. Hujayra yadrosi ichidagi modda nasliy belgilarni tashish xossasiga ega ekanligi nuklein kislotalarni ajratib olishdan oldin ma'lum bo'lganligi bois, ularga bo'lgan qiziqish katta edi. Qisqa muddatda nuklein kislotalar sohasida katta yutuqlarga erishildi. Nuklein kislotalar yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, ularning molekulyar massalari 25000dan 1mln.gacha boradi. Ularning polimer zanjirlari monomer birliklar – *nukleotid*lardan tashkil topgan, shuning uchun nuklein kislotalar *polinukleotidlar* ham deyiladi.

Nukleoproteidlar tirik hujayralar yadrosi va viruslarning asosiy tarkibiy qismi bo'lgan oqsillardir. Ularda nuklein kislota asos tabiatli oqsil molekulasi tuz holida yoki vodorod bog'lari hisobiga bog'langan bo'ladi, bu bog'lar tuzli koagulyatsiyada oson uziladi. Natijada esa nuklein kislota ozod holda ajratib olish mumkin bo'ladi. Nuklein kislotalar molekulasi asosida uglevod va fosfat kislotalari hosil qilgan murakkab efir zanjirlari yotadi (Todd). Ularning asosini

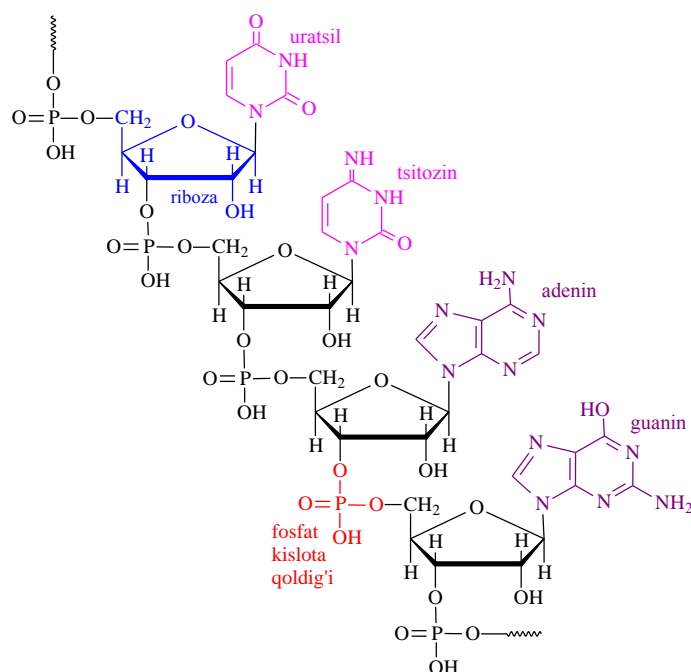
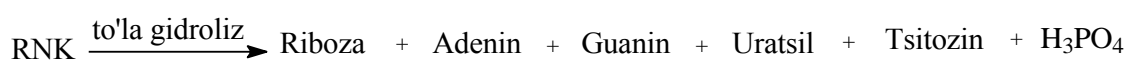
tashkil qiluvchi purin va pirimidin asoslari esa uglevod qoldiqlari bilan bog'langan. Ushbu ma'lumotlar *nuklein kislotaning birlamchi strukturasi* deyiladi.

Nukleoproteidlar bir necha bosqichlarda gidroliz qilinishi va u istalgan bosqichda to'xtatilishi mumkin:



Nuklein kislotalar ribonuklein va dezoksiribonuklein kislotalarga bo'linadi.

1. Ribonuklein kislotalar (RNK).



Ribonuklein kislota molekulasining bir qismi.

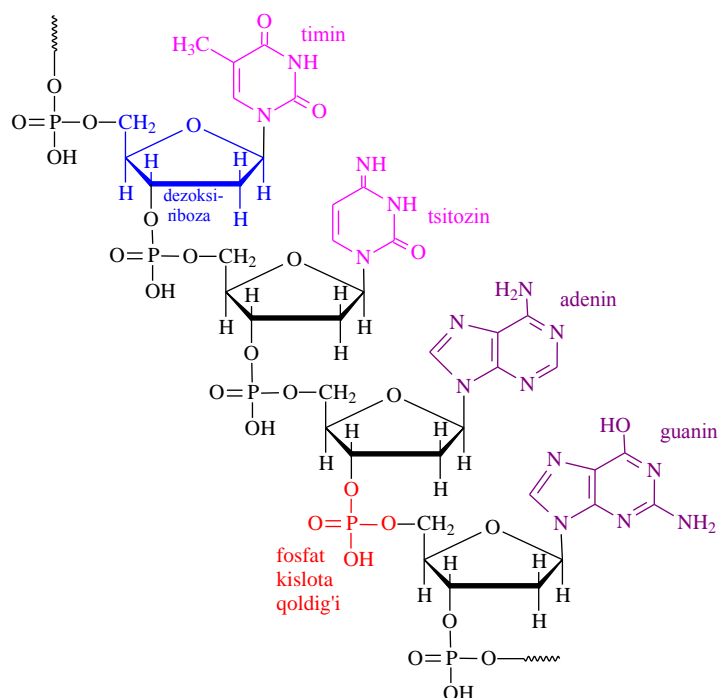


A.R. Todd
(1907-1997)

1957y. Nobel mukofoti sohibi A.R. Toddning ilmiy ishlari nukleotidlar va nuklein kislotalar kimyosiga bag'ishlangan. U sintetik organik kimyo, tabiiy birikmalar kimyosi, B12 vitamini sintezi va tuzilishi sohasida izlanishlar olib borgan.

2. Dezoksiribonuklein kislotalar (DNK).





Dezoksiribonuklein kislota molekulasining bir qismi.

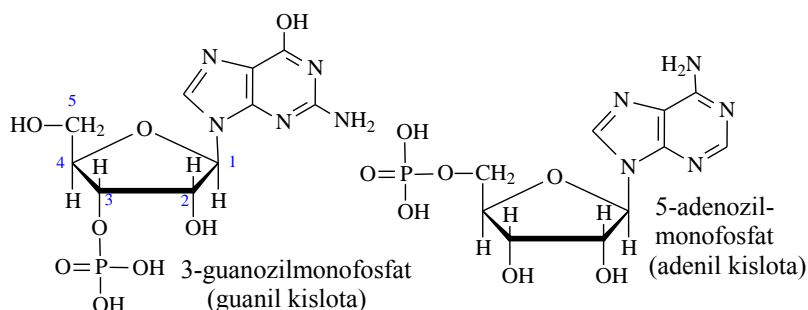
DNK tuzilishidagi ketma-ketlik Uotson va Krik tomonidan (Uotson-Krik modeli, 1953y) aniqlangan.



A. Klug (1926)

1982y Nobel mukofoti sohibi A. Klug organik birikmalarni rentgen nurlari difraktsiyasi yordamida o'rganagan. Gemoglobindagi O_2 va CO_2 almashinishini tadqiq etgan. Tamaki mozaikasi virusining keng spiralsimon tuzilishini aniqlagan. Poliomielitga olib keluvchi virus tuzilishini o'rganish uchun kristallografik elektron mikroskopiya usulini ishlab chiqqan. DNKga bog'langan xromatin (giston)larni tahlil qilib, uzunligi 2m bo'lgan inson DNKsi diametri millimetrning 0.01 qismidan kichik bo'lgan hujayra yadrosida sferasimon o'ralib joylashishini ko'rsatib bergan. DNK transkripsiyasi omilini o'rganib yangi domen – ruxli “barmoq” qismini kashf etgan.

Nukdeotid tarkibida 3ta komponent: geterotsiklik asos, uglevod qoldig'i va fosfat kislota guruhlari mavjud bo'lib, ularni nuklein kislotalarning qisman gidrolizidan olinadi. Masalan:

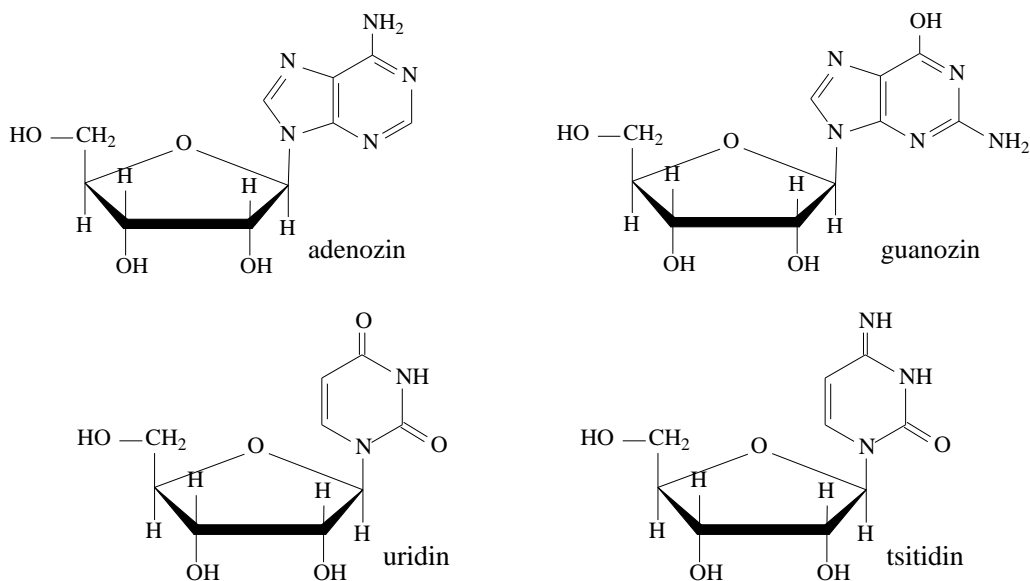


RNKning boshqa nukleotidlari tsitidil va uridil kislotalari deyiladi. DNKning gidrolizidan ham uning 4 xil nukleotidlarini (adenozin-, guanozin-, tsitidin- va timidindezoksiribozofosfat kislotalari) ajratib olish mumkin.

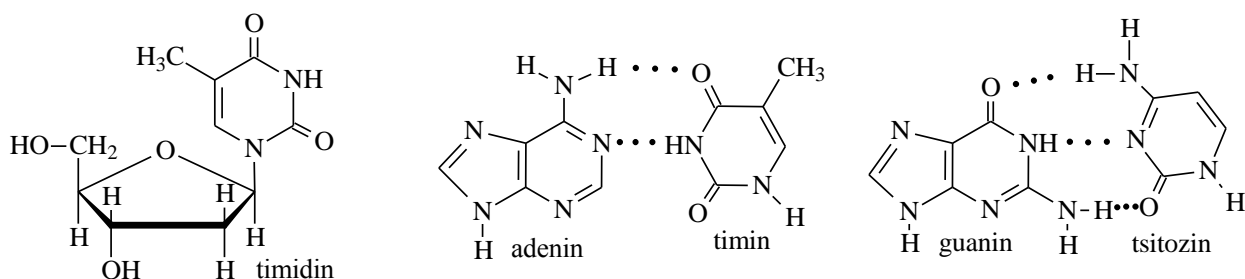
Nuklein kislotalar tarkibiga kiruvchi pirimidin va purin qatori birikmalari (*pirimidin va purin asoslari*) nuklein asoslari deb yuritiladi.

Ma'lumki, gidroksi- va amino-guruhlar tutgan geterotsiklik birikmalar laktam-laktim va amino-imino tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. Ammo, fiziologik sharoitlarda nuklein asoslari faqatgina laktam va amino-shakllarda bo'ladi. Laktam tautomerlarida, ya'ni okso-shaklda geterotsikllar aromatikklik saqlanishi sababli ular termodinamik barqaror bo'ladi.

Nuklein kislotalarni yanada chuqurroq gidroliz qilinganda (nukleotiddan fosfat qoldig'i ajralganida) *nukleozidlar* hosil bo'ladi, ularda riboza yoki dezoksiribozalarning C¹ atomi pirimidin asoslaridagi N¹ va purin asoslaridagi N⁹ atomlariga birikkan bo'ladi. RNKdan ajratilgan 4 xil nukleozid azotli N-glikozidlardir:



DNKdan ajratiladigan 4 xil nukleozidlar uridin o'rnida timidin bo'lishi bilan farqlanadi:



Demak, DNK molekulasi birlamchi strukturasi uning fosfat kislotalari orqali bog'langan nukleozidlar zanjiridan iboratligini (ya'ni polinukleotid ekanligini)

ko'rsatadi. *Ikkilamchi strukturasi* esa 2ta polinukleotid zanjirlarining umumiy o'q bo'ylab α -spiral shaklda o'ralishini bildiradi. Bir zanjirdagi pirimidin va purin asoslari ikkinchi zanjirning purin va pirimidin asoslari bilan vodorod bog'lar hosil qiladi. Bunda adenin va timin, guanin va tsitozin vodorod bog'lar orqali bog'langan bo'ladi. Demak, ularning qo'sh spirallardagi nisbatlari 1:1 bo'lib, Chargaff tomonidan kashf qilingan qonuniyat o'z isbotlanadi. *Chargaff qonuniyati*: DNK tarkibidagi azotli asoslarning miqdori ma'lum qonuniyatga bo'ysunadi, ya'ni adenin miqdori timinga, guanin miqdori tsitozininga teng bo'ladi. Bu qonuniyat DNK qo'shloq spiralida azotli asoslarning komplementar joylashishi aniqlanishi bilan o'z tasdig'ini topdi.

Molekulyar biologiya fanida organizmdagi oqsillarning sintez bo'lish mexanizmlari o'rganiladi. Tirik organizm tarkibida RNK (yoki DNK) mavjud bo'lib, ular oqsillar sintezida hal qiluvchi o'rin tutadi. DNKning uzun zanjiridagi ayrim qismlari ma'lum tartibdagi azotli asoslarga ega bo'lib, ular nasliy beglilarni tashuvchilar hisoblanadi va "gen" deb ataladi. Hujayrada 3 xil turdagi RNK mavjud bo'ladi:

1. Axborot RNK (a-RNK) ushbu hujayrada qanday oqsil sintez qilinishining axborotini o'zida saqlaydi.
2. Ribosoma RNK (r-RNK) ribosomalarda oqsil sintezini amalga oshiradi.
3. Transport RNK (t-RNK) ayrim aminokislotalarni oqsil sintezi uchun ribosomalarga etkazib beradi.

DNK va RNKlarning xususiyatlarini biokimyo fani o'rganadi.



T. Chek (1947y.t.)

1989y Nobel mukofoti sovrindori T. Chek (Cech) ribonuklein kislotalarining katalitik xossalarini kashf etgan. Telomerazalar va fermentlarni, hujayra yadrosidagi transkripsiya jarayonida DNKdan genetik kodning RNKga o'tishini o'rgangan. Bunda RNK passiv qabul qiluvchi emas, balki katalizatorlik qilishini ko'rsatib bergan. Shuningdek, ribosomalardagi oqsillar sintezida RNK katalizator bo'lishini isbotlagan. Telomerazalar insondagi saraton rivojlanishini 90% holatda faollashtirishini ko'rsatib bergan. Bu saratonni davolashda transferazani ingibirlash kerakligi xulosasini beradi.



S. Oltman (1939y.t.)

1989y Nobel mukofoti sovrindori S. Oltman (Altman) P ribonukleaza ribozimasining katalitik xossalarini o'rgangan. Kimyoviy reaksiyalarda oqsil molekulalaridan tashqari RNK molekulasini ham katalizatorlik qilishi mumkinligini ko'rsatib bergan.

2013y "oligonukleotidlar asosidagi RNKga yo'naltirilgan bakteriya va viruslarga qarshi vositalar" megagranti yutib olgan.

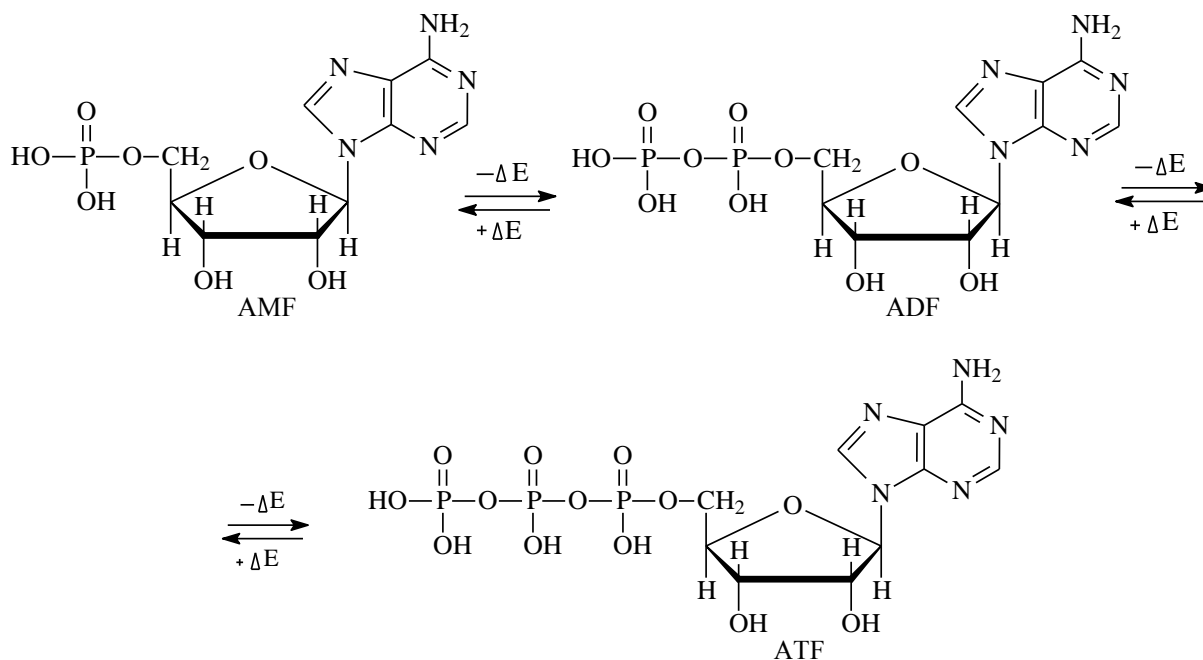
Nuklein kislotalar tarkibiga kirgan nukleotidlardan tashqari tirik organizm to'qimalarida erkin holdagi nukleotidlar ham uchraydi. Ular moddalar almashinuvida o'ta muhim vazifa bajaradi.



P.D. Mitchell
(1920-1992)

1978y Nobel mukofoti sohibi P.D. Mitchell ATF sintezining xemoosmotik mexanizmini kashf etgan. Oksidlanish bilan boruvchi fosforillashning xemoosmotik nazariyasi asoschisi. Penitsillinning ta'sir mexanizmini o'rgangan. Vektorli biologiyaga asos solgan.

Masalan, adenzinmonofosfat (AMF) bir yoki ikki fosfat kislotasi qoldiqlarini birlashtirishi natijasida energiya zahirasi bo'lgan adenzindifosfat (ADF) va adenzintrifosfat (ATF) hosil bo'ladi:





Y.X. Skou (1918)

1997y Nobel mukofoti sovrindori J.X. Skou Na^+ - K^+ -ATFazalarni kashf etgan. Anestetiklar(anaesthetics)ning ta'sir mexanizmini o'rgangan. Anestetik hujayra membranasi lipid qavatida eriydi va Na^+ kanallarini qoplaydi. Skouning fikricha kanal oqsil molekulasidan iborat bo'lib, uning neyronlardagi to'silishi natijasida nerv hujayralarining qo'zg'ali qobiliyati yo'qoladi, bu esa enestaziya olib keladi. Na^+ - K^+ -nasosi ingibitori – kardiotoksik yabain (ouabain) glikozidini qo'llab ATFaza fermenti va ion kanali orasidagi bo'g'liqlikni isbotlab bergan.



J.E. Voker (1941y.t.)

1997y Nobel mukofoti sovrindori J.E. Voker (Walker) dastlab peptid antibiotiklari sohasida ishlagan. So'ngra membrananing mitoxondrial oqsillarini (ATF-sintaza) o'rgangan. Voker hujayradagi ATF sintezining ferment tabiatini ochib bergan.



P.D. Boyer (1918y.t.)

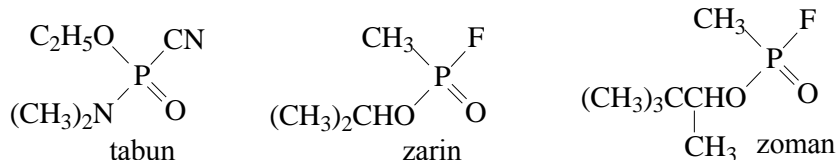
1997y Nobel mukofoti sovrindori P.D. Boyer ATF sintezining mexanizmini o'rgangan. Fermentlar ta'sirini o'rganishda kinetik, izotop va kimyoviy usullarni qo'llagan. Nuklein kislotalar va fermentlarning strukturasi va funktsiyalari orasidagi bog'liqlikni izotoplar yordamida o'rgangan.

ATFdan biror biologik aktseptorga fosfat kislota qoldig'i o'tganida katta miqdorda energiya ajraladi. ATFda to'plangan energiyani organizm biokimyoviy sintezlardan tashqari mushaklarning mexanik ishlarida, maxsus organlarning elektr yoki nur energiyalari sifatida ham ishlatadi.

R.N. Nuriddinov (1927) O'zbekistonda o'suvchi o'simlik alkaloidlari va nuklein kislotalari kimyosi sohalarida tadqiqotlar olib borgan. Enollanuvchi laktamlarning natriy amidi ta'sirida parchalanishini o'rgangan. Delsemin atsetatini olish usulini ishlab chiqqan. Psevdoefedrin va efedrinning bir-biriga izomerlanishini aniqlagan. Shogirdlari bilan 5ta yovvoyi o'simlikdan 29ta yangi alkaloid ajratib olgan. Steroid alkaloidlarining 5ta tizimida ularning mass-spektroskopik fragmentlarga bo'linish sxemalarini, g'o'za urug'i nuklein kislotalarining tuzilishini o'rgangan. Biologik ob'ektlardagi RNK miqdorini aniq topish mumkinligini amaliyotda isbotlagan.

Tabiiy FOBga fosfon kislota hosilalari – fosfomitsetin antibiotigi, α - va β -aminokarbon kislotalarning fosforli analoglari va ular asosidagi peptidlar ham kiradi. FOB texnika, qishloq xo'jaligi (kompleksonlar va ekstragentlar sifatida rangli va nodir metallarni ajratishda, korroziyaga qarshi, texnik suvlarni tuzlardan

tozalashda) va tibbiyotda keng ishlatiladi. FOBning fiziologik faolligi ko'pincha yuqori bo'ladi. Masalan, ular qatorida kuchli insektitsidlar – xlorofos, difos, karbofos va b. olingan. Ayrim organik fosfatlar (tabun, zarin va zoman) nervni shol (paralich) qiladigan kuchli zaharlar hisoblanadi:

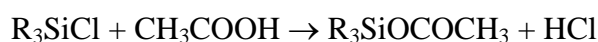


3. Kremniyorganik birikmalar

Kremniyorganik birikmalar (KOB) tarkibida Si–C bog'i bo'ladi. Ba'zan tarkibida Si bo'lgan har qanday organik birikma ham KOBga kiritiladi. Bunga kremniy kislotalarining efirlarini misol keltirish mumkin. Dastlabki KOB tetraetoksisilan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Ebelman tomonidan (1845y), Si–C bog'iga ega bo'lgan tetraetilsilan $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ esa Fridel va Krafts tomonlaridan (1863y) sintez qilingan. Kremniyorganik polimerlar ham bo'ladi.

IUPAC nomenklaturasiga ko'ra bitta Si atomi tutgan KOB silan SiH_4 hosilalari deb qaraladi, bunda Si atomiga bog'langan vodoroddan tashqari barcha o'rinbosarlar nomi ko'rsatiladi. Masalan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ dimetilxlorsilan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 3,3,3-triflorpropiltrixlorsilan. Asos sifatida organik birikma nomi olinib, unga Si tutgan o'rinbosar nomi qo'shilishi mumkin. Masalan, $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ – bis-(metildixlorsilil)metan.

Dastlab Si dan xlorsilanlar va organoxlorsilanlar sintezi amalga oshiriladi, ular yordamida boshqa KOB sintez qilinadi. Sanoat miqyosida metil-, etil- va fenilxlorsilanlar ishlab chiqarishda Si ning CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bilan to'g'ridan-to'g'ri (Cu - initsiator) reaksiyalaridan foydalaniladi.



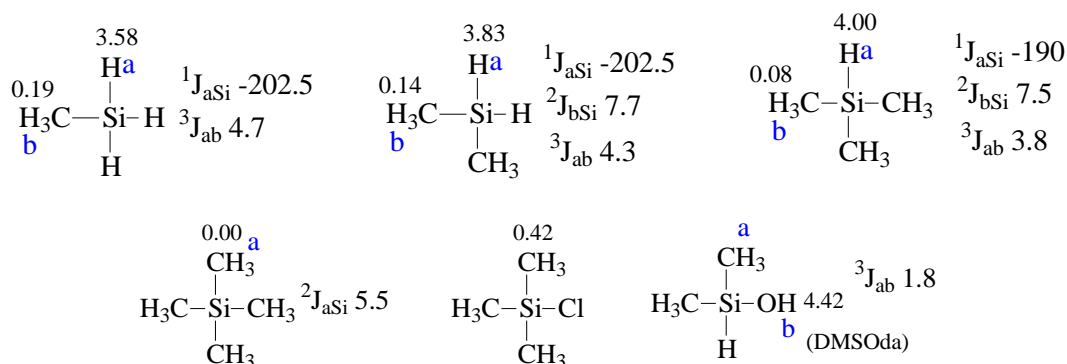
Organoxlorsilanlarni olish uchun SiHCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ kabi birikmalar xlorbenzol yoki vinilxlorid bilan gaz fazadagi termik kondensatsiyaga kiritiladi.

Mg, Li, Al (ba'zan Na, Zn, Hg) larning hosilalarini qo'llash orqali metalloorganik sintez usullarida KOB olinadi. Bunda SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ yoki organoalkoksisilanlardan foydalaniladi.

Disilanlardan tegishli disiloksanlarga o'tilganda molekulyar massalar ortsa suyuqlanish va qaynash temperaturalarining kamayishi kuzatiladi, bu disiloksanlarda molekulararo ta'sirning kamayishi bilan izohlanadi. Ko'pchilik KOB organik erituvchilarda, gidrofil guruhlari bo'lgan ba'zi KOB ($[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$) suvda eriydi. Organosilanlar, organosiloksanlar solishtirma qarshilik hajmi katta (1014-1016 Om-cm) va elektrik mustahkam (20-200 kV/mm) bo'lgan dielektriklardir.

IQ-spektrlarda Si tutgan qismlarning yutilish chiziqlari mos C analoglariga nisbatan 5 karra intensiv bo'ladi. Ularning IQ-spektrlariga quyidagi yutilish chiziqlari xarakterli (cm^{-1}): 2250-2150 (Si-H), 1250 (Si-CH₃), 1630, 1125 (Si-C₆H₅), 3700-3650, 3400-3200 (Si-OH ozod), 1100-1000 (Si-O-Si), 800-670 (Si-Cl).

Uglerodli birikmalardan farqli o'laroq, KOB YaMR spektrlarida Si bilan bog'langan bir xil o'rinbosarlarning soni bilan kimyoviy siljish orasida chiziqli bog'lanish mavjud emas.



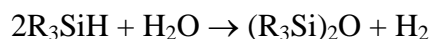
KOBning mass-spektrida molekulyar (kvazimolekulyar) ion va uning bo'laklariga xos ma'lumotlar bo'ladi.

KOB kimyoviy xossalari Si atomi elekromanfiyligining kamligi va u 1 yoki 2ta d-orbitallari qatnashgan donor-aktseptor bog'lari hosil qila olishi bilan bog'liq. Birikmalarda Si atomining koordinatsion soni 6 gacha borishi mumkin. Uning atom radiusi (0.133 nm) C atomi radiusidan (0.077 nm) ancha katta. Si qo'sh yoki uch bog'lar hosil qilmaydi. Kimyoviy reaksiyalarda Si-C bog'i o'zgarishsiz qoladi, boshqa bog'lar o'zgarishga uchraydi. Si-C bog' mustahkamligi organik radikal tabiatiga bog'liq bo'ladi: Si-C₆H₅ 310kJ/mol, Si-CH₃ 314kJ/mol, Si-C₂H₅

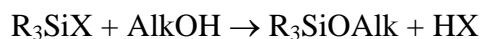
260kJ/mol. Si atomida faol o'rinbosar bo'lgan KOB gidrolizidan dastlabki silanollar hosil bo'ladi:



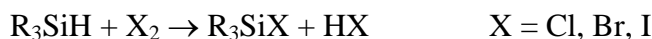
Reaksiyalarda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladigan silanollar keyinchalik siloksanlarga o'tadi. Shu sababli KOB gidrolizi “gidrolitik polikondensatsiya” deb ham ataladi. Tarkibida Si–H, Si–Si bog'lari bo'lgan KOB ishqoriy muhitda siloksanlarga gidrolizlanadi, bunda vodorod ajraladi:



Hajmi katta o'rinbosarlar KOBning gidrolizga nisbatan barqarorligini oshiradi. Oson gidrolizlanadigan KOB spirtlar, kislotalar va aminlar bilan protolitik reaksiyalarga kirishadi:

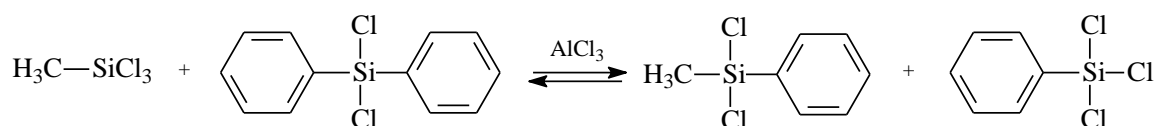


Tarkibida Si–H yoki Si–Si bog'lari bo'lgan KOB galogenlar bilan oson ta'sirlashadi:

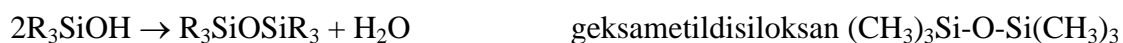


Trialkilsilil guruhiga almashina oladigan faol H yoki metall atomiga ega bo'lgan organik birikmalar “silil himoyasida” ishlatiladi. Buning uchun birikma katalizatorlar ($RdCl_2$, $NiCl_2$, asos) ishtirokida $(CH_3)_4SiX$ ($X = Cl, N(C_2H_5)_2, HN(CH_3)_2$) yoki $(C_2H_5)_3SiH$ bilan reaksiyaga kiritiladi. Olingan trialkilsilil hosilalarining suv, spirt, kislota va asoslarning suvli eritmaları ta'siridagi protolizidan H atomi qayta ajraladi. Harakatchan H atomining vaqtinchalik trialkilsilil guruhiga almashtirilishi kam uchuvchan va termik beqaror organik birikmalarni ajratish, tozalash va aniqlash imkonini beradi.

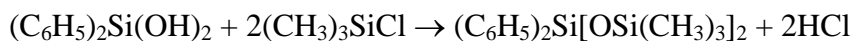
KOB katalizatorlar ($AlCl_3$) ishtirokida o'rinbosarlarini almashtirishi mumkin (*disproporsiyalanish*):



Triorganosilanollar va diorganosilandiollar kislota va asoslar katalizatorligida kondensatsiyaga uchraydi:



Si atomiga bog'langan OH guruhlarining ortishi ularning kondensatsiyaga moyilligini oshiradi. KOB uchun geterofunksional kondensatsiya ham xos. Masalan, silanollar xlorosilanlar va silazanlar bilan shu turdagi reaksiyasiga kirishadi:

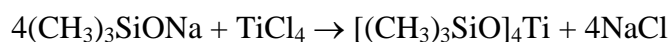


Silanollarning atsetoksi-, alkoksisilanlar bilan havodagi nam ishtirokidagi kondensatsiyasi kremniyorganik kompozitsion materiallarning “sovuq vulkanlash” uslubiga asos bo'ladi.

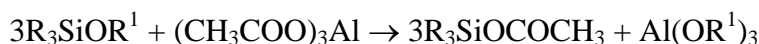
Alkoksisilanlar galogen- yoki atsetiloksisilanlar bilan elektrofil katalizatorlar (HCl , H_2SO_4 , $FeCl_3$) ishtirokida geterofunksional kondensatsiyaga kirishadi:



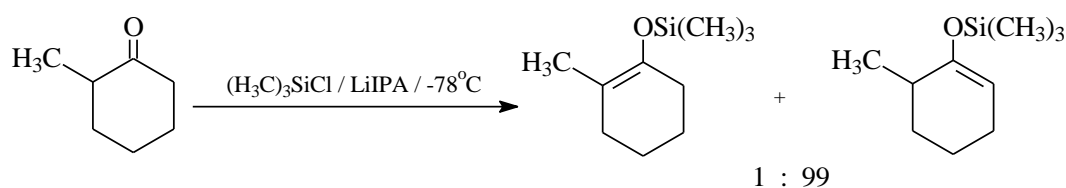
Silanollar, silanolyatlar, alkoksi- va atsiloksisilanlar metal va metalmaslarning (B, Al, Tl, Sn, P) xloridlari, alkoksidlari, atsetatlari bilan ta'sirlashadi:



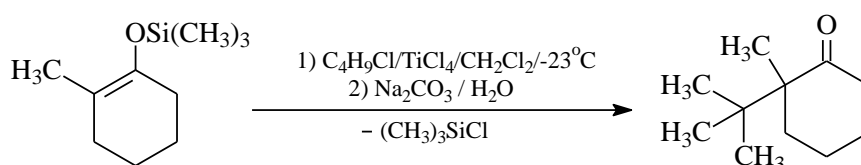
Bunda qo'shimcha reaksiya sifatida funksional guruhlarining almashinishi ham sodir bo'ladi:



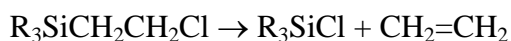
KOB C-alkillash reaksiyalarida ishlatiladi. Masalan, 2-metiltsiklogeksanon past haroratda ($-78^\circ C$) litiyizopropilamid (LiIPA) ishtirokida trimetilxlorosilan bilan ta'sirlashganda mahsulotlar quyidagi nisbatda olinadi:



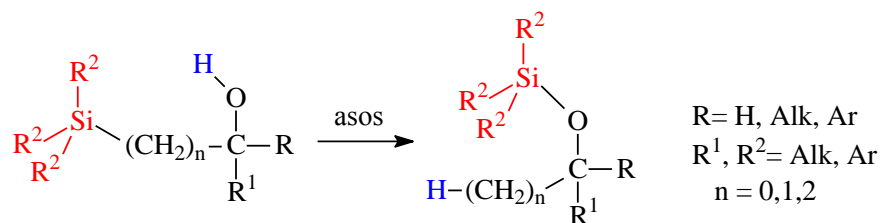
Mahsulotlardan birining uchlamchibutilxlorid bilan $TiCl_4$ ishtirokida alkilanişidan 2ta to'rtlamchi C tutgan keton olingan.



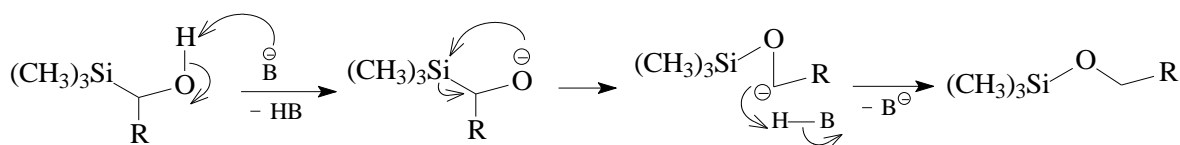
Si atomiga nisbatan o'rinbosarning β -holatida elektromanfiy guruh bo'lganda, β -parchalanish kuzatiladi:



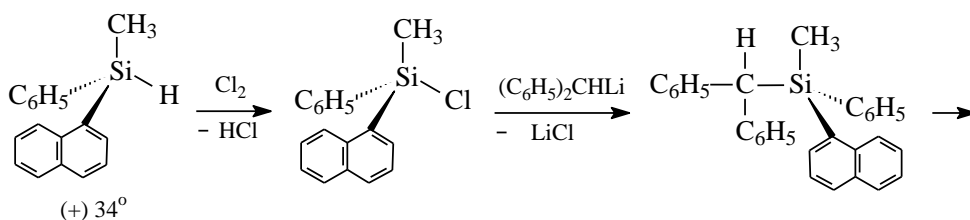
Bruk qayta guruhlanishida kremniyorganik guruh C atomidan OH guruhning O atomiga ko'chib o'tadi va silil efiri hosil bo'ladi:

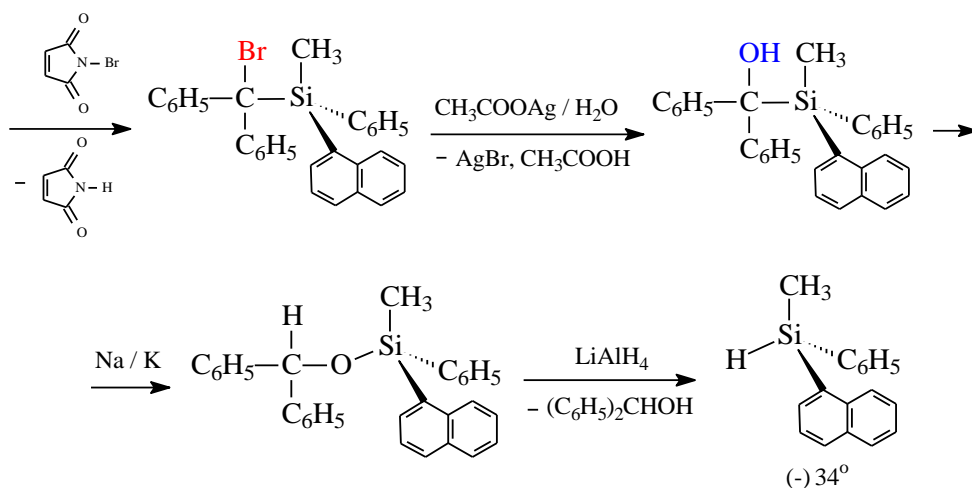


Dastlab asos (B) ta'siridan OH guruhning protoni H^+ ajraladi. Hosil bo'lgan alkoksi anioni nukleofil sifatida Si atomidagi metilen guruhiga almashinadi. O'tish holati sifatida 3 a'zoli halqa va Si-O bog'i hosil bo'ladi, Si-C bog'i uziladi. Hosil bo'lgan karbanion tezda H^+ ni biriktiradi (masalan, erituvchidagi) va neytral mahsulot – silil efirining hosil bo'lishiga olib keladi.

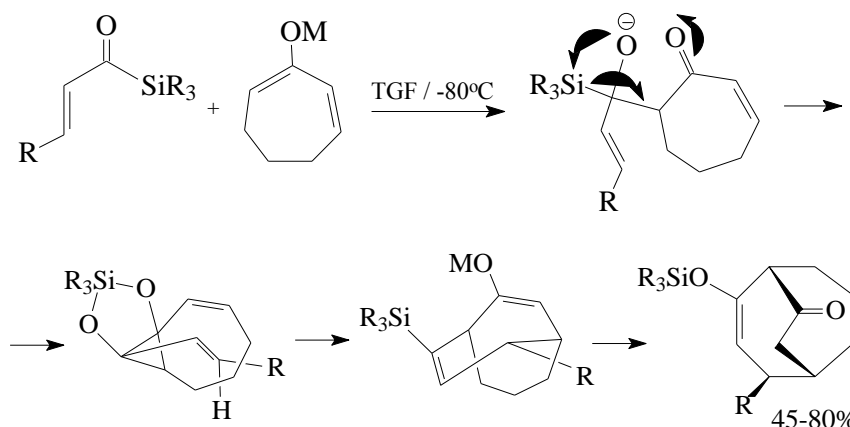


Reaksiyadagi Si-C va O-H bog'lari uzilishi uchun jami $451+427=878\text{kJ/mol}$ energiya sarflanadi, ammo $809\text{ (Si-O)} + 338\text{ (C-H)} = 1147\text{kJ/mol}$ energiya ajralib chiqadi. Ushbu reaksiyada Si atomining konfiguratsiyasi saqlanadi. Bu quyidagi bosqichlarni o'z ichiga olgan *Valden aylanishi* bilan tasdiqlanadi: 1) (+)-sililgidrid Cl_2 ta'sirida xiral markazning konfiguratsiyasi saqlangan tegishli sililxloridni hosil qiladi; 2) difenilmetillitiy bilan nukleofil almashinish reaksiyasida konfiguratsiya buraladi; 3) bromlash va gidroliz (keyingi o'zgarishlarda konfiguratsiya o'zgarmaydi); 4) *Bruk qayta guruhlanishi*; 5) $LiAlH_4$ bilan qaytarilganda dastlabki moddaning (-)-enantiomeri hosil bo'ladi:

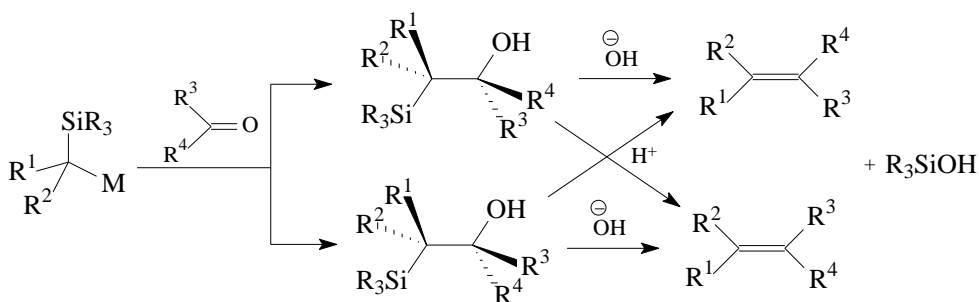




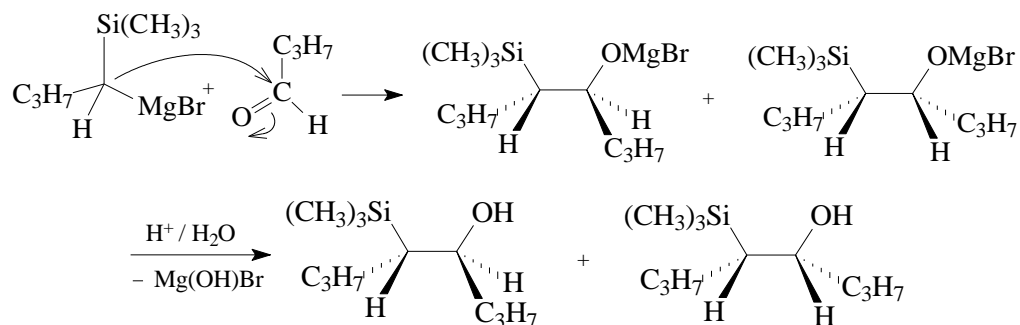
Atsililanlarda ham Bruk qayta guruhlanishi kuzatiladi. Bruk qayta guruhlanishi va [3+4]-annelirlanishdan 8 a'zoli halqalarni stereoselektiv sintez qilish usulini ishlab chiqilgan (Takeda):



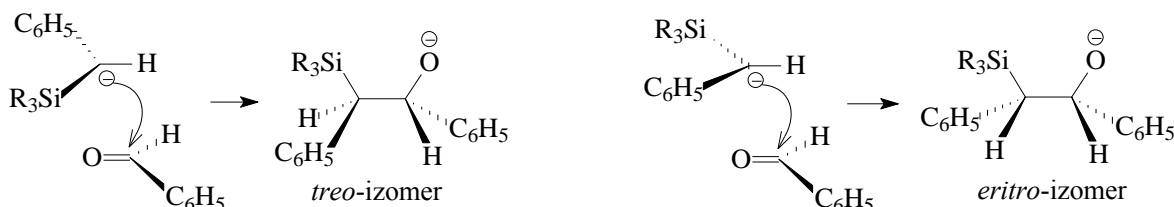
α -Sililkarbanionlardan alken olish (Peterson) usulida KOBning karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siridan oraliq β -gidroksisilan hosil bo'ladi (ajratib olingan), so'ngra tortib olinish reaksiyasida alken olinadi. Kislotali va ishqoriy tortib olinish reaksiyalarining yo'nalishi o'zaro farq qiladi va yuqori unumlarda alkenlar olish imkonini beradi. Buning uchun dastlab β -gidroksisilanning diastereomerleri ajratiladi.



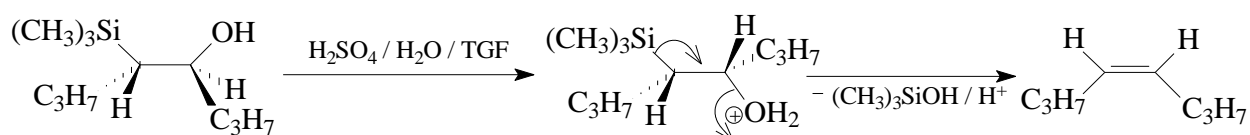
Reaksiyaning birinchi bosqichida sililkarbanioni karbonil birikmaga birikadi, suv bilan ishlav berilgandan keyin diastereomer mahsulotlar hosil bo'ladi.



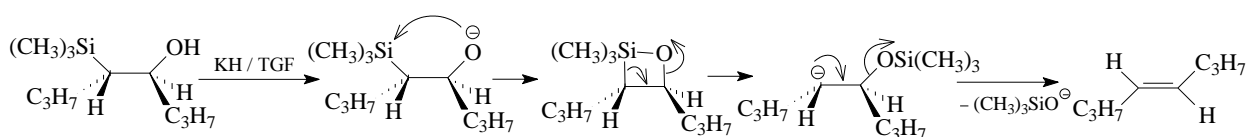
Ayrim reaksiyalar stereoselektiv boradi. Masalan, silil guruhi kichik bo'lganida benzaldegid va sililkarbanionidan *trans*-mahsulot olinadi. Reaksiya yo'nalishi o'tish holatida 2ta katta guruhning *anti*-holatni egallashi bilan tushuntiriladi. Silil guruhi trimetilsililga nisbatan hajmdor bo'lganda *eritro*-izomer hosil bo'ladi:



Kislotali gidrolizda *anti*-tartib olinish sodir bo'ladi:

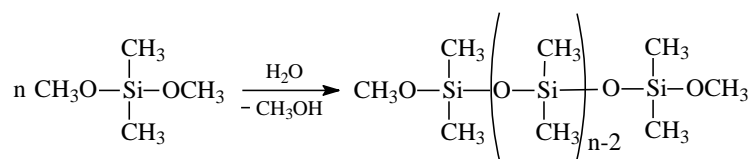


Ishqoriy gidrolizda tartib olinish deprotonlanishdan keyin silil guruhning 1,3-siljishi va halqaning ochilishi sodir bo'ladi:



Monomer KOB kremniyorganik polimerlar sintez qilishda, mono- va difunksional KOB kremniyorganik suyuqliklar, difunksional KOB kremniyorganik kauchuklar, di-, tri-, tetra- va polifunksional KOB esa smola va lak ishlab chiqarishda ishlatiladi. KOB gidrofobizatorlar, antiadgezivlar, shisha tolasi uchun appretlar sifatida, tekstil va qurilish materiallari, plastmassalar to'ldiruvchisi sifatida ham qo'llaniladi, mikroelektron uskunalari uchun qoplamalar, maxsus keramika, olefinlar polimerlanishida ishlatiladigan katalizator olishda xom-ashyo,

pestitsidlar, dori vositalari ishlab chiqarishda ishlatiladi. Tarkibida Si tutgan polimerlar – *polialkilsiloksanlar* (polikondensatsiya mahsuloti) issiqbardosh surkov moylari va rezinalar olishda ishlatiladi. Masalan:

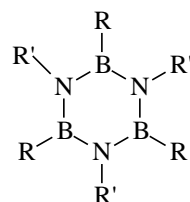
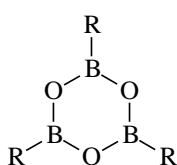


silikon germetigi

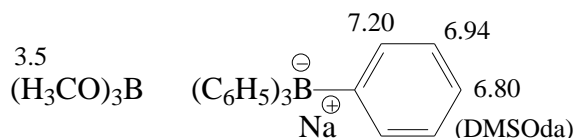
KOB yuqori issiqbardosh birikmalar bo'lib, raketa texnikasi, samolyotsozlik sanoatida keng qo'llaniladi. *Gidrosilillash* - Si-H guruhining to'yinmagan birikmalarga kiritilishida H_2PtCl_6 , $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ katalizatorlari ishlatiladi; ular kremniy (silikon) polimerlari ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

4. Bororganik birikmalar

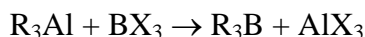
Bororganik birikmalar (BOB)da C-B bog'i bo'ladi. Organoboranlarda B atomi va u bilan bog'langan 3ta atom bitta tekislikda yotadi, bo'sh 2p-orbital shu tekislikka nisbatan perpendikulyar joylashadi, R-B-X burchaklari 120° ga yaqin bo'ladi. Koordinatsion soni 4 bo'lgan B birikmalari tetraedr tuzilishiga ega. Ko'pchilik organoboranlar monomer holda, ba'zilar assotsiatsiyalangan holda bo'ladi $[(\text{R}_2\text{BONH}_2)_2]$. Boroksollar $(\text{RBO})_3$, borazollar $(\text{RBNR}')_2$ molekulari 6 a'zoli halqalardan iborat.



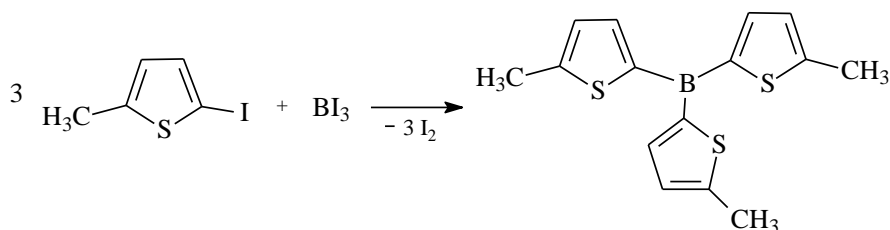
Organoboranlar Lyuis kislotalari bo'lib, asoslar bilan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ tipidagi kompleks birikmalar hosil qiladi. Ularning aminlar bilan kompleks hosil qilishi fazoviy kuchlanishlarni miqdoriy baholashda ishlatiladi. BOBlarni o'rganishda ^{11}B -YaMR-spektroskopiya usuli qulay, chunki ^{11}B izotopining kimyoviy siljishlari B atomi atrofidagi o'rinbosarlar tuzilishi va soni bilan aniqlanadi. Ayrim BOB ^1H YaMR spetrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



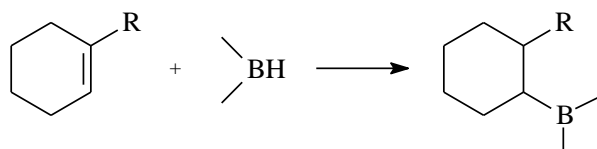
1. Qayta metallash reaksiyalari BX_3 , RBX_2 , R_2BX birikmalariga ($X=Hal, OR', SR' NR'_2$) metallorganik birikmalar ta'sirida sodir bo'ladi. Masalan:



2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, masalan, $BHal_3$ ning ArH yoki ArI ($HetI$) bilan ta'siri:

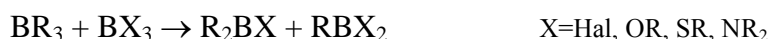


3. Olefinlar, dienlar, atsetilenlar, allenlar, tsiklopropanlarni gidroborlash, allil-, karbo-, tio- yoki galoborlash mumkin. *Gidroborlash* – qo'sh bog'ga BH guruhiga ega moddalarning *tsis*-birikishidan iborat.



Gidroborlovchi agentlar sifatida diboran (efirda), boranning tetragidrofuran (TGF), aminlar, dimetilsulfid bilan komplekslari, shuningdek, $H_3B \cdot TGF$ dan olinadigan ditsiklogeksilboran va xiral reagent - diizopinokamfenilboran ishlatiladi.

4. Quyidagi almashinish reaksiyalari BH guruhi tutgan birikmalar katalizatorligida amalga oshadi:



Karbanion hosil qiluvchi asoslar ishtirokida organoboranlar bilan galoformlar, tiobirikmalar va α -galogenkarbonil birikmalarni alkillash, arillash va vinillash reaksiyalari amalga oshiriladi.

5. Trialkilboranlarni yuqori molekulyar olefinlar, atsetilenlar yoki dienlar bilan qayta alkillash ($150-200^\circ C$) mumkin.

6. Alkil- yoki arilboranlar pirolizi. Tarkibida o'rinbosarlaridan biri 3tdan kam bo'lmagan C atomlari tutgan trialkilboranlar $200-300^\circ C$ da boratsiklanlarga aylanadi (oraliq mahsulot sifatida dialkilboranlar va mos olefinlar hosil bo'ladi).

7. Diboran hosilalari yordamida olefinlar, atsetilenlar, tsiklopropanlar va aromatik birikmalarni diborlash mumkin.



G. Braun
(1912-2004)

1979y. Nobel mukofoti sovrindori G. Braun (Brown) murakkab tuzilishdagi bororganik birikmalar sintezining yangi usullarini ishlab chiqqan, ularning ishlatilishi sohasida katta yutuqlarga erishgan. Diboranning karbonil birikmalar bilan reaksiyalarida murakkab yuqori vakuumli texnologiya qo'llanilgan. Diboranning qaytaruvchiligini aniqlagan, uni olishning arzon va tezkor usulini (LiH, NaH ishlatish) va NaBH_4 ni kashf qilgan. Diboran va NaBH_4 yordamida qaytarish reaksiyalari, maxsus qaytaruvchilar - borgidridlar va metalgidridlarni olgan. Molekulyar (fazoviy) tuzilish va reaksiya qobiliyat orasidagi bog'liqlikni aniqlashga katta hissa qo'shgan. Diboranning $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ga birikishidan organoboranlar hosil bo'lishini (gidrobirlash) aniqlagan.

$\text{B}-\text{C}$ bog'i kovalent tabiatga ega, kam qutblangan. Shuning uchun RBX_2 organoboranlar karbanionlar hosil qilib dissotsiatsiyalanmaydi. BOB kimyoviy xossalari jihatidan metallarning organik birikmalaridan farq qiladi. Masalan, alkil- va arilboranlar CO_2 , organik galogenidlar, epoksidlar, karbon kislota hosilalari bilan reaksiyaga kirishmaydi. Trialkilboranlar, tritsikloalkilboranlar va alifatik boratsiklanlar suv, spirtlar, aminlar, keton va murakkab efirlar, noorganik kislota va ishqor eritmaları (100-130°C gacha) ta'sirida parchalanmaydi. Bu esa ularning ko'pgina reaksiyalarini suv va spirt eritmalarida olib borish imkonini beradi.

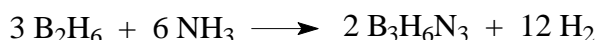
R_3B , R_2BX , boratsiklanlarning dastlabki vakillari havoda alanganadi (alanganing yashil tusga kirishi birikma tarkibida B borligini bildiradi). Koordinatsion soni 4 bo'lgan B birikmalari havo ta'siriga nisbatan barqaror bo'ladi.

Organoboranlar olefinlarni spirtlarga yoki to'yingan birikmalarga o'tkazishda, texnikada va feromonlar sintezida ishlatiladi.

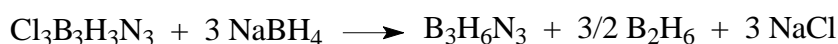
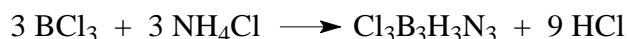
Litiy tetragidrobolat va ammoniy xloridni qo'shib qizdirish orqali borazol olinadi:



Diboranga ammiakning ta'siri ham qizdirish bilan boradi:



Bor trixloridning ammoniy xlorid bilan ta'siri ikki bosqichda amalga oshadi:



Borazolning reaksiya qobiliyati benzolnikidan yuqori, chunki bog'larning qutbliligi yuqori (uchta azot atomi o'z juft elektronlarini borning bo'sh orbitallariga uzatadi). Borazol havoda oksidlanadi, suvda eriydi va sekin asta reaksiyaga kirishib $B(OH)_3$, NH_3 va H_2 hosil qiladi, benzolga nisbatan termik beqaror.



Borazol (borazin, borazine, triborintriimid, gekzagidro-1,3,5,2,4,6-triazotriborin) $B_3H_6N_3$, rangsiz suyuqlik. Molekulasi 6 a'zoli tekis halqa bo'lib, B va N atomlari navbat bilan joylashadi, ularning har biri H atomi bilan bog'langan. Borazol molekulasi benzol bilan izoelektron bo'lib, o'xshash tuzilishga ega. Bog' ($d(B-N) = 0.144nm$ uzunligining oddiy bog'ga nisbatan qisqarishi $d(B-N) = 0.154nm$) π -elektronlarning delokallanishi bilan bog'liq. Noorganik benzol - borazolning fizikaviy xossalari benzolga o'xshash, ammo ularning kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi.

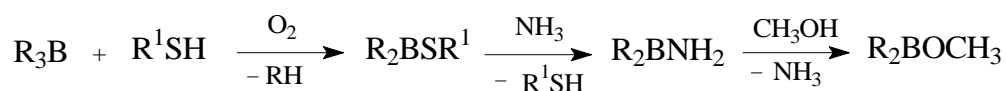
Borazoldagi B atomiga bog'langan H atomlari halqa uzilmasdan boradigan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, borazolga BCl_3 yoki BBr_3 qizdirib ta'sir qilinsa qattiq barqaror birikmalar - trigalogenborazollar $B_3N_3H_3Hal_3$ hosil bo'ladi. Azot atomiga bog'langan H atomlari almashinish reaksiyalariga kirishmaydi.

Triarilboranlar Na (Li) yoki uning amalgamasi bilan yorqin rangli anion-radikallar $[Ar_3B]^\ominus$ hosil qiladi, ular asoslar (masalan, piridin) ta'sirida barqarorlashadi. Nukleofil boril anionini gidroboranlar va galoboranlarga ishqor ta'sirida olib bo'lmasligi aniqlangan. Chunki gidroboranlar ishqor ta'sirida V ning bo'sh p-orbitali hisobiga Lyuis kislota-asos birikish mahsulotini hosil qiladi, galoboranlardan esa dastlab boril radikali, ikkita radikalning bog'lanishidan esa diboran hosil bo'ladi.

BOB ishqoriy muhitda H_2O_2 , CrO_3 , $KMnO_4$ ta'sirida oksidlanadi. Organoboranlarni $R-B<$ gidroliz yoki atsidoliz qilinganda har doim RH va $>BOH$ hosil bo'ladi. Organoboranlar elektrofil, organoboratlar esa nukleofil reagentlardir. Ularning reaksiyalari odatda $R_3B \cdot L$ komplekslari yoki boratlar hosil bo'lishi bilan boradi.

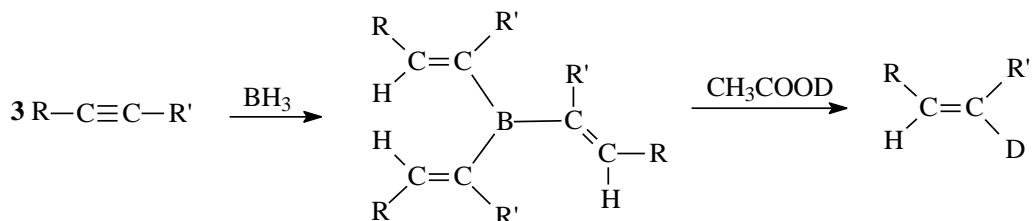
BOB reaksiyalari quyidagi turlarga bo'linadi:

1. B atomidagi funktsional guruhlarni almashtirish:



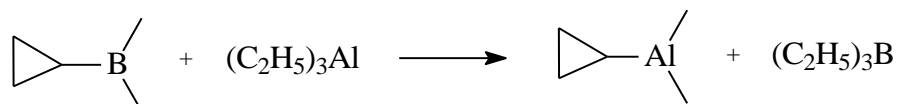
2. Elektrofil deborlash, bunga protoliz, arilboranlarni galodeborlash, metall tuzlari bilan o'zaro ta'sir va almashinish reaksiyalari ham kiradi.

HX (H₂O, ROH, RCOOH, β-diketonlar, R₂NH va b.) reagentlari ta'siridagi protoliz BOBning turli hosilalarini olishda ishlatiladi.

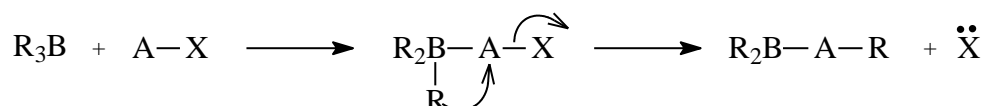


Trialkilboranlar va alifatik boratsiklanlar H₂O, KOH, R₂NH, H₂S, ishqorlar va noorganik kislotalar bilan 150°C da bitta B-C bog'i uzilishi hisobiga reaksiyaga kirishadi, bunda R₂BX, RH, H₂ va olefinlar hosil bo'ladi.

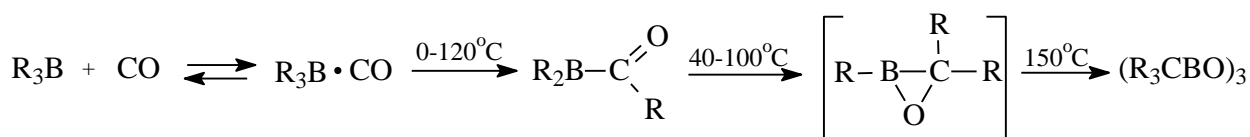
Ko'pgina BOB karbon kislotalar ta'sirida uglevodorodlarga parchalanadi (bunda α-holatdagi atomning konfiguratsiyasi o'zgarmaydi). Alkinilboranlar suv va spirt ta'sirida 0°C da, aril- va vinilboranlar esa suv, spirtlar va karbon kislotalar ta'sirida 20-80°Cda parchalanadi. Arilboranlar galogenlar bilan o'zaro ta'sirlashib arilgalogenidlar hosil qiladi. BOBni qayta metallash tipik elektrofil almashinish reaksiyasi bo'lib, MeOB olishda ishlatiladi:



Qo'sh bog'larga birikish BOBlar uchun xos emas. Chunki C-B bog'i kuchsiz qutblangan. α-Galogenkarbonil birikmalar organoboranlar bilan o'zaro ta'sirda 1,2-anionotrop qayta guruhlanish natijasida α-galogen- yoki α-tioalkil guruhlari tutgan BOB hosil qiladi. Bu reaksiyalar ikkilamchi va uchlamchi spirtlar, aldegid va ketonlar sintezida ishlatiladi:



Barcha hollarda konfiguratsiya saqlanadi. Organoboranlar R₃B va boratsiklanlarga CO ta'siridan (*karbonillash*) ularning molekulari tarkibidan haroratga bog'liq holda 1 yoki 2 va 3 R guruhlari ajraladi:



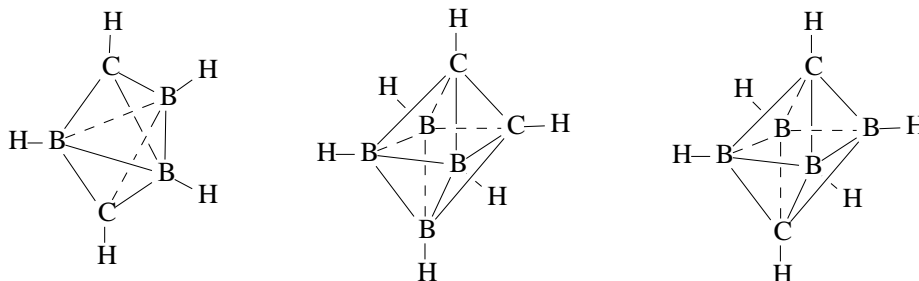
Karbonillash asosida spirtlar, aldegidlar, karbon kislotalarini sintez qilish mumkin.



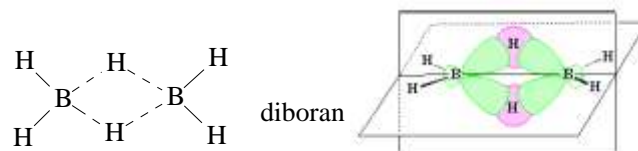
E.J. Kori (1928y)

1990y Nobel mukofoti sohibi E.J. Kori (Corey) organik sintez nazariyasi va metodologiyasini rivojlantirgan, ko'plab reagentlar va uslublar (retrosintez tahlili printsiplari) ishlab chiqqan. Murakkab tuzilishdagi organik birikmalar sintezini amalga oshirgan. Piridiniy xlorxromati va dixromatlarini spirtlarni aldegidlargacha oksidlashda; uchli-butildimetilsilil efirini, triizopropilsilil efiri va metoksimetil efirlarini spirtlarni himoyalovchi guruhlar sifatida, Dils-Alder reaksiyasining asimmetrik katalizida va ketonlarni qaytarishda Bor atomi tutgan geterotsiklik birikmalarni qo'llagan.

BOB organik sintezda keng ishlatiladi. BOBlarning ko'pyoq halqali vakillari - *karboranlar* dastlab 1962y R. Vilyamson tomonidan sintez qilingan.



Ma'lumki boran BH_3 , diboran B_2H_6 , tetraboran B_4H_{10} molekulari 3 markazli bog'lar bilan xarakterlanadi. Bu bog'ning hosil bo'lishida vodorodning s -orbitali bir vaqtning o'zida 2ta B atomining cho'zilgan p -orbitallari bilan qoplanadi. BH_2 fragmenti joylashgan tekislikning osti va ustida 2ta bog' yuzaga keladi. Demak, juft elektronlar hisobiga yuzaga kelgan tekislik ustidagi B-H bog'iga yana bitta B atomi jalb qilinadi, keyingi B atomi bog' hosil qilishda elektroni bilan qatnashmaydi. Uning elektroni tekislik ostidagi xuddi shunday bog' hosil bo'lishida qatnashadi. Bu bog'larda elektronlar delokallangan bo'lib, ularning hosil bo'lishida H atomi 1ta elektron, har bir B atomi 1/2 elektron bilan qatnashadi. Natijada har bir 3 markazli bog'da 3ta atom 2ta elektron orqali bog'langan bo'ladi. Bunday sistemalar elektron tanqis hisoblanadi. Diboran tuzilishi quyidagicha yoziladi:



Uch markazli bog'lar 3ta B atomi orasida ham yuzaga kelishi mumkin. Masalan, karkas borvodorodlarda shunday bog'lar bo'ladi. Har bir B atomining 4ta orbitali (to'rtinchi orbital bo'sh) va 3ta elektroni bog' hosil bo'lishida ishtirok etadi. Bu sistemalar ham elektrontanqisdir.

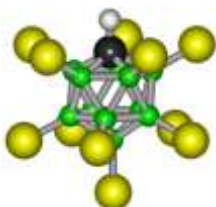


V.N. Lipskomb

(1919-2011)

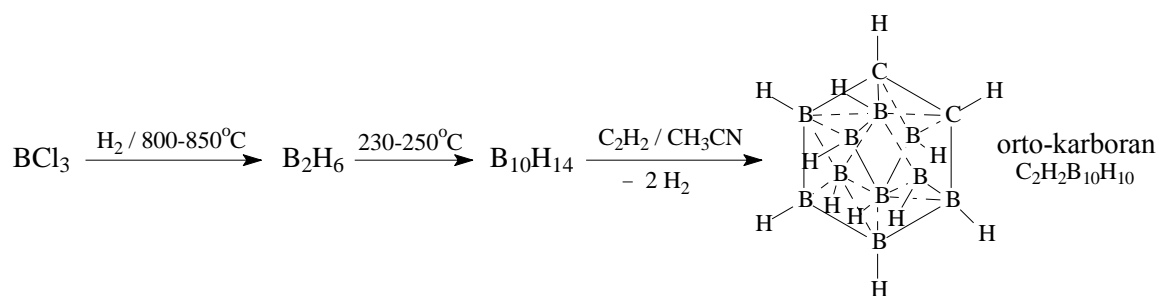
1976y Nobel mukofoti sohibi V.N. Lipskomb (Lipscomb)ning ilmiy izlanishlari Bor gidridlariga bag'ishlangan. Uch markazli 2 elektronli bog' nazariyasini ishlab chiqqan. U shuningdek, kashf etilmagan Bor gidridlarining tuzilishini oldindan aytib beruvchi topologik nazariyaning muallifidir. YaMR, nazariy kimyo, Bor kimyosi va biokimyo sohalarida faoliyat olib birgan. Metall-ditiolen komplekslari, metiletilenfosfat, simob amidlari, $P(CF_3)_5$, $Fe(CO)_3$ ning tsiklooktatrien bilan komplekslarini o'rgangan.

Karboran (1,2-dikarbaklozododekaboran-12, *orto*-karboran) to'g'ri ikosaedr tuzilishidagi 20ta uchburchak va 20ta cho'qqidan iborat molekula. Uning C atomlari hosil qilgan bog' uzunligi 0.164nm bo'lib o'ziga xosdir. Karboranning tuzilishini odatdagi valentliklar yordamida tasvirlab bo'lmaydi.



Karboran kislota Kaliforniya universitetida Amerika (K. Rid) va Rossiya (Novosibirsk) olimlari hamkorligida (2005y) olingan. U shisha idishlarda saqlash mumkin bo'lgan birinchi "superkislota"dir, barqarorligi yuqori. Rasmda karboran kislotasi $H(CHB_{10}Cl_{11})$ anionining 3D-modeli (H oq, B - yashil, Cl - sariq, C - qora rangda) tasvirlangan. Molekulaning karboran qismi ikosaedr tuzulishiga ega. Karboran kislota kontsentrlangan H_2SO_4 kislotadan taxminan million marta kuchli.

o-Karboran tarkibidagi 2ta C atomi ham 3 markazli bog' hosil bo'lishida qatnashadi. Karboranning tuzilishi valent elektronlarning delokallanishi sababli barqaror bo'ladi. U aromatik birikmalar kabi xossalar namoyon qiladi. Yopiq elektron sistema yuqori kimyoviy barqarorlikning sababchisidir. Bor uchxlorididan o-karboranni olish quyidagi sxema asosida amalga oshadi:

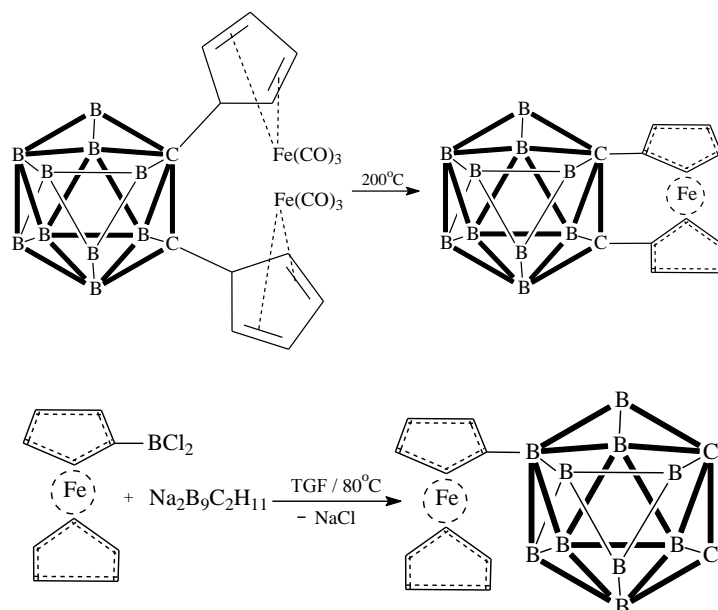


Kimyoviy o'zgarishlar o-karborandagi C va B atomlarida sodir bo'lishi mumkin. Bu markazlarning reaksiya qobiliyati o'zaro farq qiladi. o-Karborandagi C atomiga bog'langan H sezilarli kislotalik xossasiga ega bo'lib, ishqoriy metallarga oson almashinadi. C atomida boradigan reaksiyalar asosan dastlab o-karborandagi C atomini Li ga ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ta'sirida) almashtirish va mahsulotning alkilgalojenidlar, xlorangidridlar, aldegidlar bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Bunda tegishli C-almashgan karboranlar olinadi. Kislotali muhitda CO_2 va suv ta'sir ettirilganda Li atomi karboksil guruhiga almashinadi va o-karboran kislotasi hosil bo'ladi.

Karboran molekulasining B-H bog'idagi vodorodlar elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Bunda almashinish C atomidan eng uzoqdagi B atomlarida sodir bo'ladi. Masalan, o-karboranning AlCl_3 ishtirokida xlor bilan reaksiyasidan xlorkarboran, alkilxloridlar bilan reaksiyasidan alkilkarboranlar, suyuq ammiakdagi natriy ta'sirida aminokarboran, nitrat kislotasi ta'sirida gidroksikarboran olingan. Amino- va gidroksikarboranlarni atsillash reaksiyalari amalga oshirilgan. Molekulaga aminoguruh kiritilganida C atomlariga yaqin joylashgan B atomi faol reaksiya markazi bo'ladi. Aminokarboranning xossalari organik aminlarnikiga o'xshash bo'ladi.

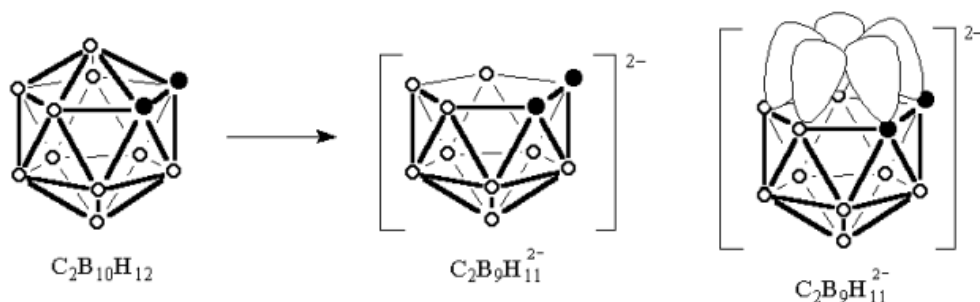
Karboranlardagi B-element (masalan O, N, C, Hal) bog'lari boshqa bororganik birikmalarga nisbatan barqarordir.

o-Karboranning C va B atomlariga ferrotsenni bog'lash reaksiyalari amalga oshirilgan. C atomiga bog'lashda "tayyor" karboran molekulasi atrofida ferrotsen sintez qilinadi, B ga bog'lash esa aksincha:



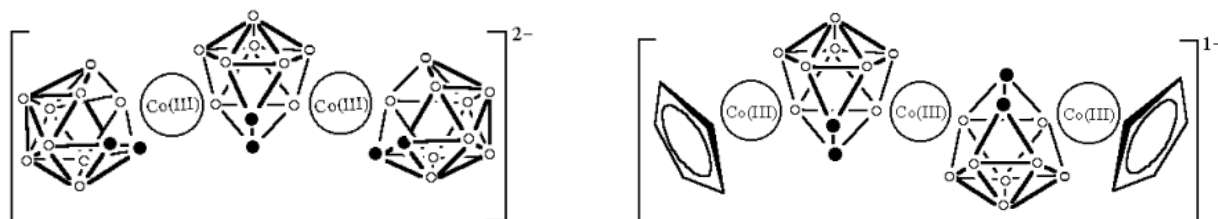
o-Karboran kuchli kislotalar, ishqorlar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Suyuq.T. 287-293°C. Karboran 450°C gacha qizdirilganda o'zgarishga uchramaydi, undan yuqori haroratlarda molekula karkasi qayta tuziladi va o-karborandan C atomlarining joylashishi bilan farq qiladigan yana 2ta izomeri - *meta*- (450°C da) va *para*-karboranlar (600°C da) hosil bo'ladi. Almashinish reaksiyalari o-karboranda boshqa izomerlarga nisbatan oson boradi.

o-Karboran kimyosining o'ziga xosligi tuzilishidagi qayta shakllanishdir. Masalan, o-karboranga natriy alkogolyati, so'ngra NaH ta'sirida ko'pyoqning 1ta cho'qqisi olib tashlanadi va ochiq tuzilishli 2 zaryadli anion ($\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$) hosil bo'ladi. Ochiq tomonda 3ta B atomi va 2ta C atomining cho'zilgan p-orbitallari bo'ladi:

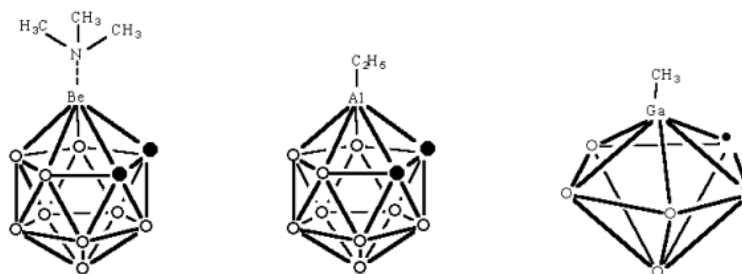


Bunday dianion oraliq metallar bilan kompleks hosil qilishi mumkin. Dastlab Fe bilan ferrotsenning analogi bo'lgan kompleks olingan. U termik barqaror (300°C gacha), kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli. Shunday komplekslar Co va Ni bilan ham olingan, aralash ligandli komplekslar ham sintez qilingan.

Kuchli ishqoriy muhitda karborandagi yana bitta cho'qqidagi BH fragmenti ajralishidan 2ta ochiq beshburchak tekisligiga ega bo'lgan tetraanion hosil bo'ladi. Bu anion metall galogenidlari bilan ta'sirlashib bi- va trimetall birikmalar hosil qilishi mumkin. Ularda har bir metall atomi 5 burchakli 2ta tekislik orasida bo'ladi. Masalan:



Asosiy guruh metallarining ba'zilar karboran karkasi tarkibiga kirishi va B yoki C atomlari bilan ko'pmarkazli bog'lar orqali bog'lanishi mumkin. Bunda geterokarboranlar hosil bo'ladi:



Ferrotsen va karboranlar uchun 3 o'lchamli aromatiklik tushunchasi kiritilgan. Karboran va adamantan fragmentlari saqlagan birikma ham sintez qilingan. U yangi turdagi katalizatorlar va yupqa polimer plenklar olishda ishlatilishi mumkin. Karboranlar polimerlar, keramika, katalizatorlar va radiofarmatsevtika materiallari olishda ishlatiladi.

5. Metallorganik birikmalar (MOB)

Metallorganik birikmalar organik va noorganik birikmalar orasidagi moddalar bo'lib, *metallorganik kimyo* fanining tadqiqot sohasi hisoblanadi.

Asosiy guruh metallarining birikmalari

Bu birikmalarning fizikaviy xossalari metall-uglerod (M-C) bog'i tabiatiga bog'liq. Ion bog'li MOB larning suyuqlanish temperaturasi yuqori, uchuvchanligi kam, qutbsiz erituvchilarda eruvchanligi kam bo'ladi. Hg, Sn, Pb kabi metallarning birikmalari sof organik birikmalarnikiga o'xshash bo'lib, uchuvchan, inert organik erituvchilarda eriydi, suyuqlanish temperaturasi past, metallarning dastlabki alkil

hosilalari – haydaluvchan suyuqliklardir. Aromatik MOB odatda qattiq moddalar bo'ladi. MOB olish usullari:

1. Metallning alkil- va arilgalogenidlar bilan ta'siridan MOB (asosan Li va Mg organik birikmalar) olinadi. Oksidlanish darajasi +1 bo'lgan metallar aralash MOB hosil qiladi. Metall qotishmalarini (Hg, Sn yoki Pb bilan Na yoki Mg) qo'llash (metallash) natijasida simmetrik alkil (Hg, Sn va Pb ning) birikmalari olinadi.

2. Litiy va magniy organik birikmalarning metall tuzlari bilan o'zaro ta'siri. Bu usulda ishqoriy va ishqoriy-yer metallaridan tashqari barcha metallarning to'la yoki aralash organik birikmalarini olish mumkin.

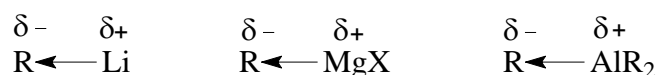
3. Yuqori reaksiyon faollikka ega bo'lgan MOB (LiOB, MgOB kabi) HgR_2 larning metallar bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi.

4. Diazousul (Nesmeyanov reaksiyasi) – metall kukunlarining arildiazoniy qo'sh tuzlari bilan o'zaro ta'siri asosiy guruh og'ir metallarining aromatik birikmalarini olishda qo'llaniladi.

5. Tarkibida $C=C$ qo'sh bog'i tutgan organik birikmalarning Al, Sn va ba'zi boshqa metall gidridlari bilan o'zaro ta'siri.

6. Faol vodorod atomiga ega bo'lgan uglevodorodlar va ba'zi geterotsiklik birikmalarning metallar va ularning tuzlari bilan o'zaro ta'siri. Bu usul Na va K ning atsetilen, tsiklopentadien, inden, fluoren, arilalkenlar, tiofen bilan hosilalarini olishda ishlatiladi. Aromatik va geteroaromatik birikmalarning Hg tuzlari bilan o'zaro ta'siri simob-organik birikmalar olishda keng ishlatiladi.

Yuqoridagi usullarning birida tayyorlangan MOB odatda, keyingi sintez uchun ishlatiladi. Ularning kimyoviy xossalarini M-C bog'i qutbliligi belgilaydi.



M-C bog'i qutbliligi va reaksiyon qobiliyati davr raqami ortishi bilan IIb va III guruh metallari birikmalarida kamayadi, I, IIa, IV va V guruh metallarining birikmalarida esa ortadi.

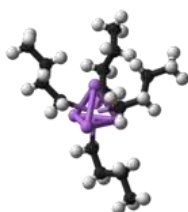
Metall atomiga bog'langan guruh karbanion tabiatiga ega bo'lib, elektrofil reagentlar tomonidan, metall atomi esa nukleofil reagentlar tomonidan hujumga uchraydi.

Bu birikmalarning asosiy kimyoviy o'zgarishlari (oksidlanish, gidroliz, kislotalar, galogenlar va tuzlar bilan o'zaro ta'sir) M-C bog'i uzilishi bilan sodir bo'ladi. Shuningdek, ular qo'sh bog'ga birikish, disproportsiyalanish, anionsimon qismlarning almashinishi kabi reaksiyalarga ham kirishadi.

Faol MOB funksional guruh saqlovchi organik birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi. M-C bog'i uzilishi hisobiga boruvchi bu reaksiyalar organik sintezda keng ishlatiladi. II-IV guruh metallarining birikmalari uchun radikallarning qayta taqsimlanishi xarakterlidir. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallari birikmalari CO₂ bilan ta'sirlashib, karbon kislota tuzlarini hosil qiladi. I-III guruh metallari birikmalari turli asoslar (efirlar, aminlar) bilan barqaror komplekslar hosil qiladi (masalan, MZnR₃, MAIR₄, M – ishqoriy metall).

Litiyorganik birikmalar (LOB) Li-C bog'iga ega. Datslabki metil-, etil- va uchl.butil-litiylar rangsiz kristallar, C₇-C₁₂ vakillari qovushqoq suyuqliklar, yuqori vakillari esa yuqori temperaturada suyuqlanadigan parafinsimon moddalardir. Ular uglevodorodlarda va efirlarda yaxshi eriydi (CH₃Li dan tashqari). Aril- va alkinil-litiylar rangsiz yoki sarg'ish rangli qattiq moddalar bo'lib, uglevodorodlarda erimaydi, efirlarda eriydi. Qattiq, gaz fazalarda va eritmada RLi molekullari assotsiatlar hosil qiladi. Kuchli solvatlovchi erituvchilarda RLi assotsiatlari (CH₃Li bundan mustasno) kamayadi, ularda LOB monomer yoki dimer holida mavjud bo'ladi.

Tsiklogeksan eritmasida n-C₄H₉Li geksamer, dietilefirda esa tetramer assotsiat hosil qilsa, uchl.-C₄H₉Li uglevodorod erituvchilarida faqat tetramer holatda bo'ladi.



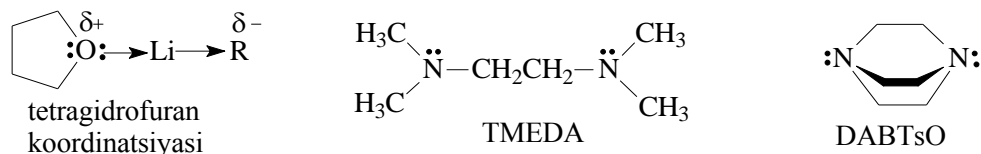
n-Butillitiiy tetrameri



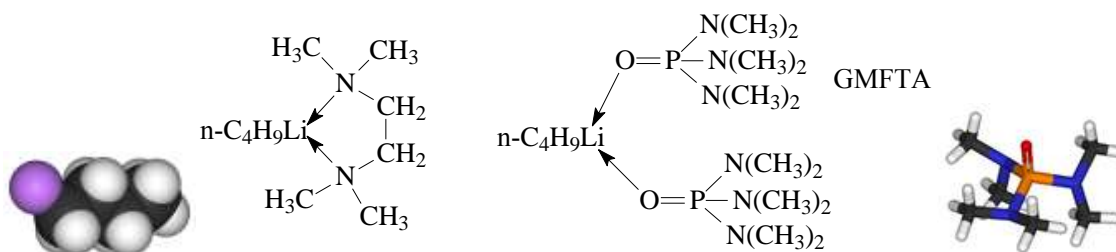
n-Butillitiiy geksameri

Benzillitiiy benzolda dimer, tetragidrofuranda monomer holatda bo'ladi. LOBning assotsiatlanish darajasi qanchalik kam bo'lsa, reaksiyon qobiliyati shunchalik yuqori

bo'ladi. Shuning uchun reaksiyalarda erituvchi tanlash muhim ahamiyatga ega. Donor (asos) erituvchilar assotsiatlanish darajasini kamaytirishi hisobiga LOBning reaksiya qobiliyatini oshiradi. Erituvchining metall bilan koordinatsiyasi natijasida karbanion faollashadi. Masalan:

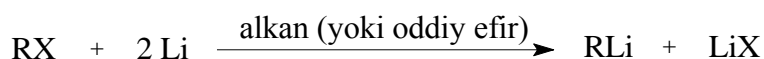


N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (TMEDA) va 1,4-diazabitsiklo[2.2.2]oktan (DABTsO) kabi bidentant ligandlar, geksametilfosfortriamid va tetragidrofuran kabi elektrondonor erituvchilar LOB reaksiya qobiliyatiga kuchli ta'sir ko'rsatadi (asosligini oshiradi):

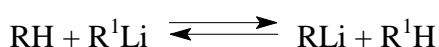


Eritmada C–Li bog' tabiati ko'pmarkazli qutbli kovalent bog'dan ion bog'gacha o'zgarishi mumkin, sistemada kontakt ion juftlari R^-Li^+ , erituvchi yordamida ajralgan ion juftlari $\text{R}/\text{S}/\text{Li}$ (S – erituvchi) va ionlar R^- , Li^+ ham bo'ladi.

Alkilbromid yoki -xloridlarining organik erituvchida Li bilan o'zaro ta'siridan LOB olishda foydalaniladi. Masalan, CH_3Li va $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ olish uchun mos ravishda CH_3Br va $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ishlatish mumkin. Reaksiya yakka elektron ko'chishi mexanizmidan oraliq anion radikali $\text{RHal}^{\bullet-}$ hosil bo'lishi bilan boradi. Uning Li yuzasida parchalanishi RLi ni beradi:

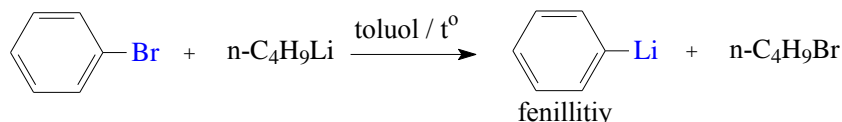


LOB yordamida uglevodorodlarni metallash odatda CH_3Li , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ va uchl.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ aralashmasi, ba'zan LiNR_2 ta'sirida ham olib boriladi:

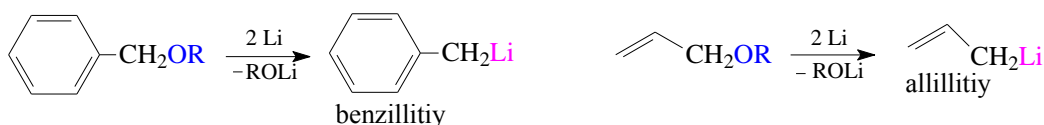


Reaksiya muvozanati kislotaligi yuqoriroq bo'lgan uglevodorodning LOB hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Muhit asosligining ortishi reaksiyaga ijobiy ta'sir

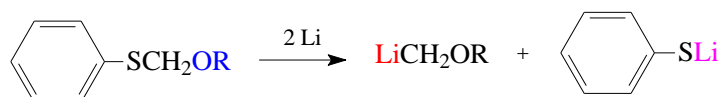
qiladi. Masalan, benzol odatdagi sharoitda qiyin metallanadi, lekin xelatlovchi amin – TMEDA qoʻshilganida oson metallanadi. Aromatik ArH uglevodorodning Li metali bilan dietil efiridagi taʼsiridan yorqin rangli, paramagnit xossali LOB $[\text{Ar}]^-\text{Li}^+$ hosil boʻladi:



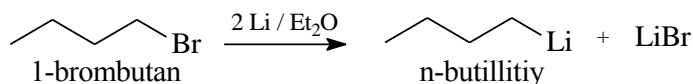
Benzil- va allillitiyalar olishda qoʻshimcha reaksiyalar ketmasligi uchun efirlardan foydalaniladi:



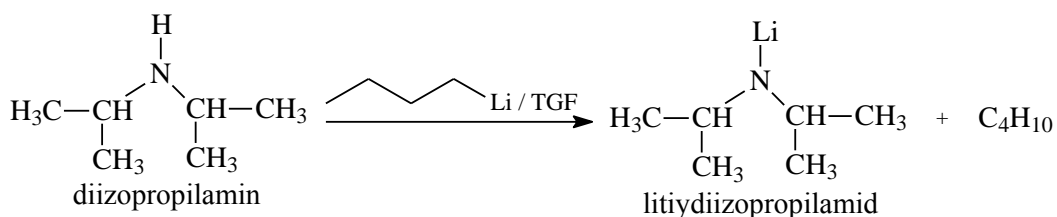
Sulfidlar efirlarga nisbatan oson qaytariladi:



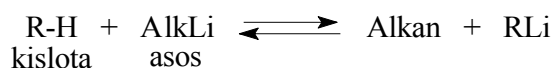
Toʻyingan alkilitiy birikmalari alkilgalogenidlarning Li metali bilan toʻgʻridan-toʻgʻri taʼsirlashishi natijasida hosil boʻladi:



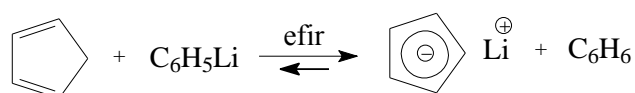
Harakatchan vodorod (masalan, diizopropilaminda) litiyga almashtirilishi ham mumkin:



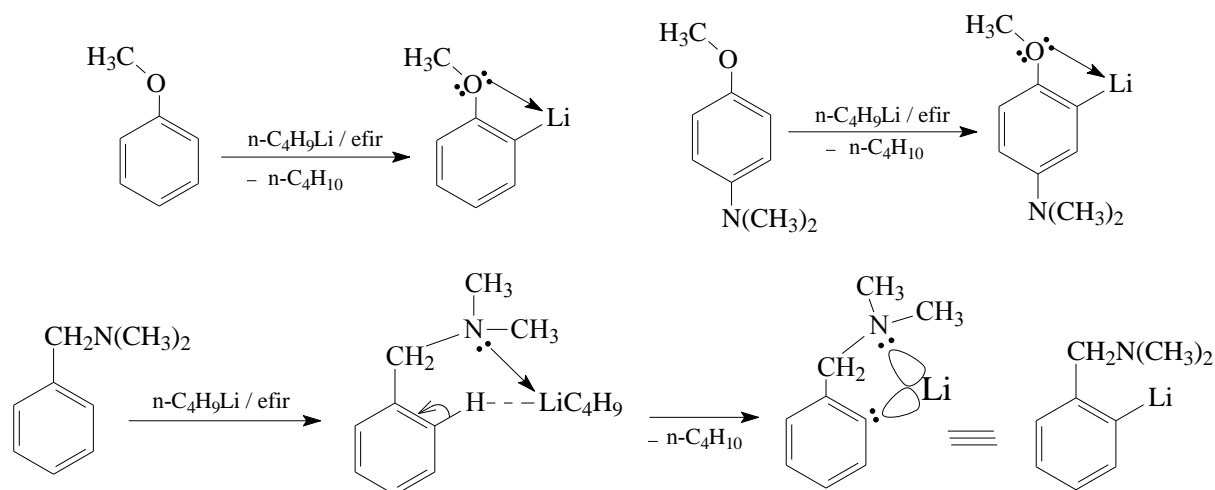
LOB taʼsirida CH-kislotalarni metallash Brenstedning kislota-asos reaksiyasi turiga kiradi. Reaksiyada alkilitiy birikmalari asos sifatida qatnashadi:



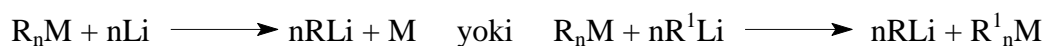
Arenlar, olefinlar va boshqa CH-kislotalarni metallash reaksiyasi kislota va asos orasidagi pK_a farqi qanchalik katta boʻlsa, shunchalik oson boradi (muvozanat oʻngga siljiydi):



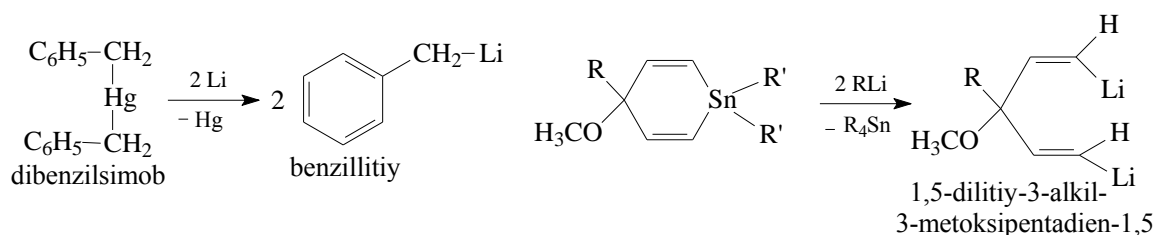
Aromatik substrat tarkibidagi elektronaktseptor (-I) o'rinbosarlar ta'sirida metallash *orto*-holatda sodir bo'ladi. Bu nafaqat o'rinbosarning induksion ta'siri, balki uning metall bilan koordinatsion bog' hosil qilishi tufayli ham reaksiya shu yo'nalishda boradi:



Ko'pgina elementorganik birikmalarga Li metali yoki alkil litiy ta'sir qilinganda, ular LOB hosil qilib parchalanadi:

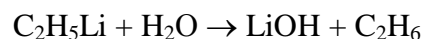


bunda M – nisbatan elektromanfiyligi Li dan katta element (Hg, Si, Sn, Pb, Sb, Cd, Bi, Zn);

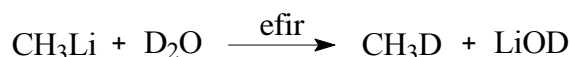


Kimyoviy xossalari jihatidan LOB Grinyar reagentlariga yaqin. Qizdirilganda parchalanadi yoki α -eliminirlanadi. Masalan: CH_3Li 250°C da CH_4 va CH_2Li_2 ga parchalanadi. LOB havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Toza holda ajratilgan CH_3Li va $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ birdaniga portlash bilan yonadi, R tarkibidagi C atomlari soni ortib borishi bilan alanganish qobiliyati kamayadi, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ havoda yonmaydi. LOB efirdagi eritmalar O_2 ta'sirida ohista oksidlanadi, gidrolizdan so'ng organik gidroperoksidlarga aylanadi.

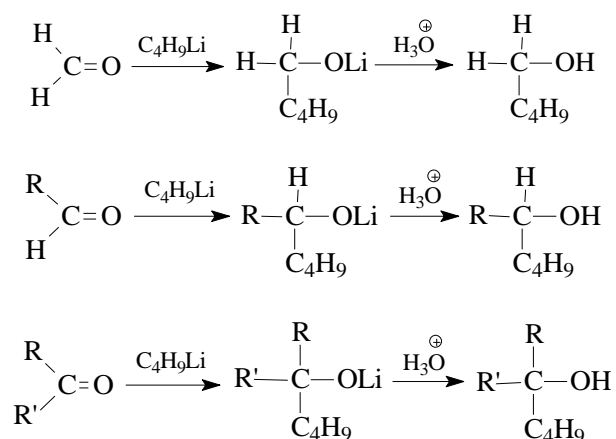
Suv, nam erituvchilar, havodagi nam, mineral kislotalar, spirtlar, tiospirtlar LOB eritmalarini parchalaydi. Individual LOB suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyadan uglevodorodlar tarkibidagi kam miqdordagi suvni aniqlashda foydalaniladi.



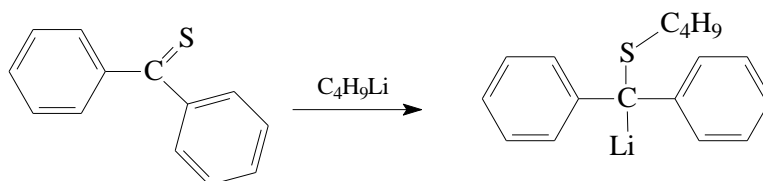
LOBni D₂O ta'sirida parchalash organik molekula tarkibiga deuteriy kiritishning qulay usulidir:



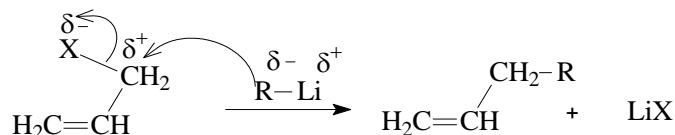
LOBlar galogenlar bilan eritmada RHal va LiHal, yuqori bosim ostida H₂ bilan qaytarilganda – RH va LiH hosil qiladi. AlkLi oddiy efirlar bilan ta'sirlashganda AlkH, AlkOLi va olefinlarga aylanadi. LOB TGF bilan gidrolizdan so'ng R(CH₂)₄OH olinadi. Past haroratda CO RLi bilan ketonlar R₂CO, xona haroratida esa murakkab aralashma hosil qiladi, undan CO₂ bilan gidrolizdan so'ng RCOOH olinadi. Formaldegid RLi bilan (reaksiya mahsulotining gidrolizidan keyin) birlamchi spirtlar, boshqa aldegidlar bilan – ikkilamchi spirt, keton va murakkab efirlar bilan – uchlamchi spirtlar hosil qiladi.



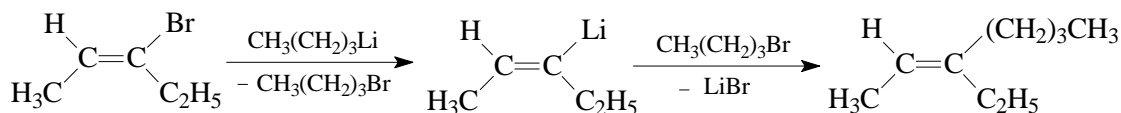
Grinyar reaktivlariga nisbatan LOB fazoviy tuzilishi murakkab spirtlarni sintez qilishda ustunlikka ega. Xuddi shunday reaksiyalarni C=S guruhi saqlagan birikmalar bilan olib borilganda yuqoridagilardan farq qilib, Li uglerod atomiga birikadi:



Allil va propargilgalogenidlariga LOB ta'sirida qayta guruhlanish bilan boradigan γ -alkillash sodir bo'ladi. Reaksiya $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda boradi:



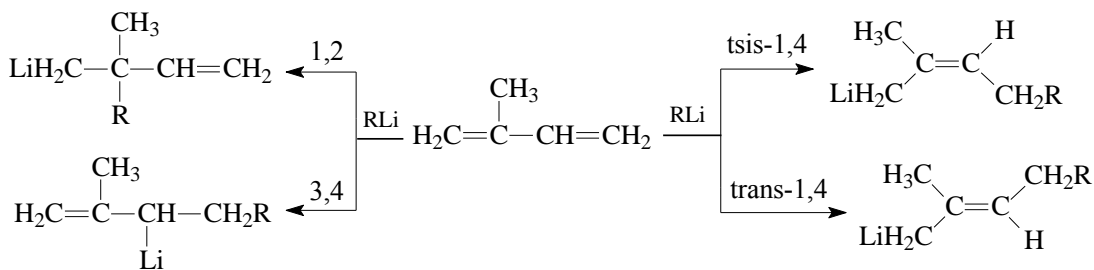
Vinilyodid va vinilbromid Ni, Pd katalizatorligida alkilitiylar bilan nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Reaksiya qo'sh bog' konfiguratsiyasining o'zgarishligi bilan boradi:



Metillitiiy Pd katalizatorligida yodbenzol bilan o'zaro ta'sirlashib toluol hosil qiladi. Reaksiya oraliq degidrobenzol hosil bo'lishi bilan ketadi:

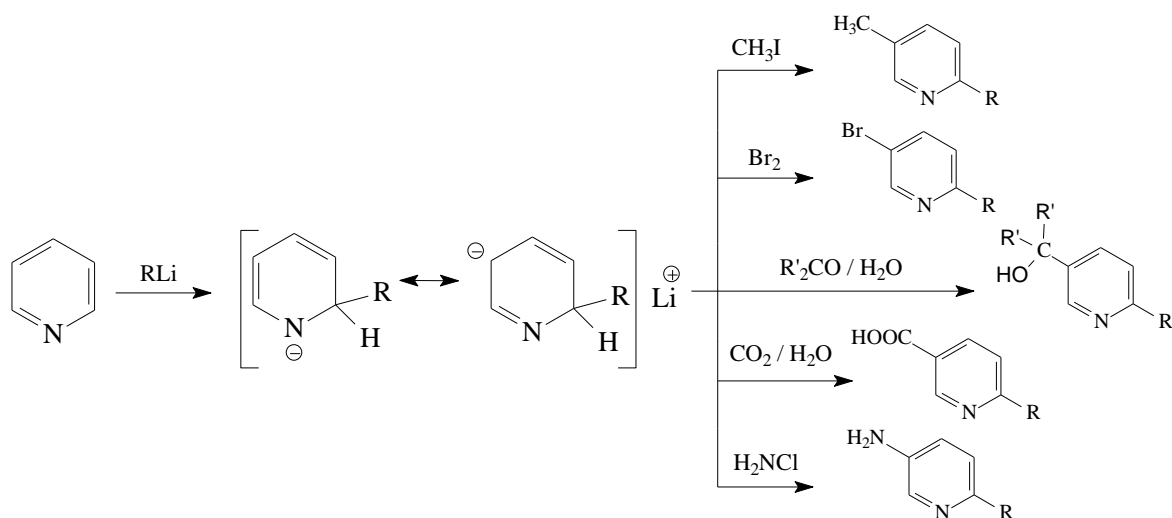


Bororganik birikmalardan farqli o'laroq LOB C=C qo'sh bog'ga birikadi. Kon'yugirlangan qo'sh bog'larda reaksiya oson ketadi va 1,2-, 3,4- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Butillitiiy izoprenga 1,4-holatda stereospetsifik birikadi.

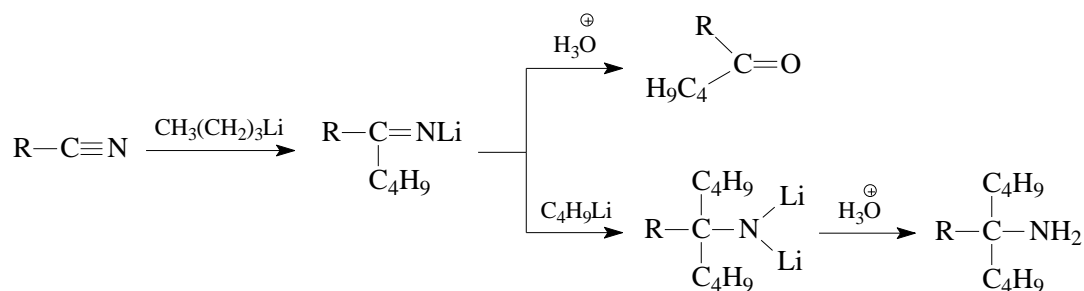


Ajralgan qo'sh bog'li birikmalarga birikish maxsus sharoitlarni (xelatlovchi qo'shimchalar, bosim) talab qiladi. LOB ta'sirida kon'yugirlangan dienlar va stirol polimerlanadi (ushbu anion polimerlanish sanoatda ishlatiladi).

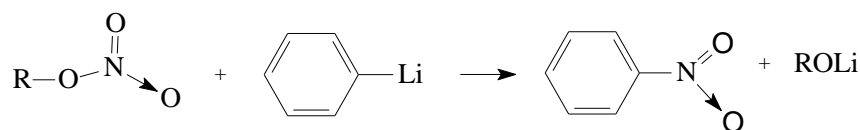
LOBning C=N qo'sh bog'iga ham birikadi. Masalan, piridinga LOB birikishi odatda 1,2-holatda borib, 2,5-almashgan piridinlar olish imkonini beradi:



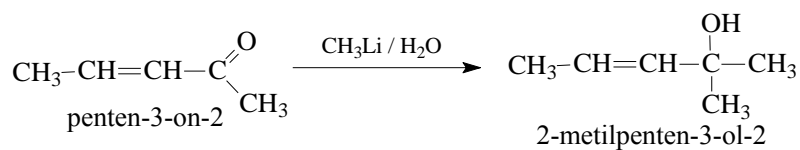
Nitrillar RCN va iminlar $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$ bilan LOB (reaksiya mahsulotining gidrolizidan so'ng) tegishli ketonlar va aminlarni hosil qiladi:



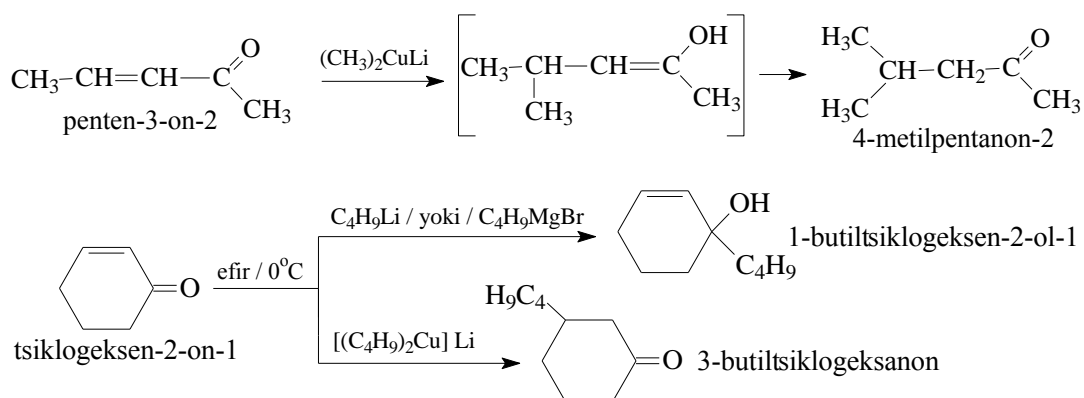
Alkinitratlarga arillitiy ta'sirida aromatik nitrobirikmalar sintez qilish mumkin:



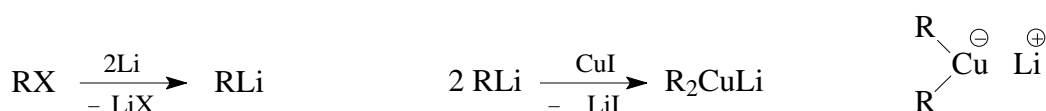
LOBning (qattiq Lyuis asosi) α,β -to'yinmagan karbonil birikmalarga ta'siri (nukleofil birikish) faqat 1,2-birikish mahsulotiga olib keladi (*zaryad bo'yicha nazorat qilinadigan reaksiya*):



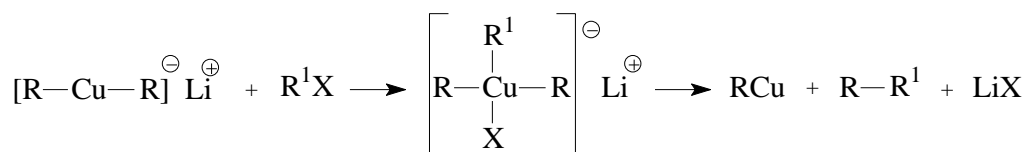
Dimetillitiy kupratning (yumshoq Lyuis asosi) birikishidan esa faqat 1,4-birikish mahsuloti (*termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya*) olinadi:



Kupratlarning asosiligi alkil litiy asosiligidan sezilarli darajada kamligi sababli ular ishlatilganda substratdan proton ajralishi, tortib olinish kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bu esa litiy dialkilkupratlarni organik sintezda ishlatishga keng yo'l ochib beradi. Litiy dialkilkupratlar quyidagi sxema asosida sintez qilinadi:

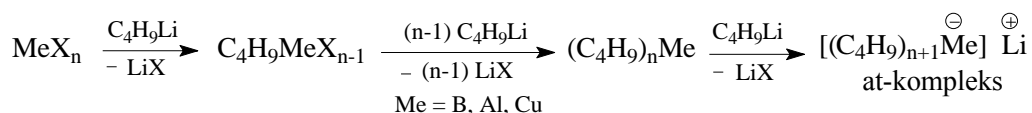


Litiy dialkilkupratlar laboratoriya sharoitida alkanlar sintezida ishlatiladi.

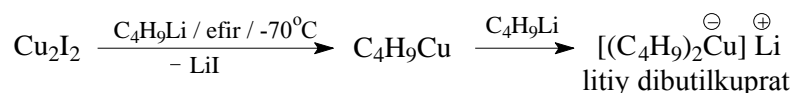


Gilman reagentining alkilgalogenid bilan o'zaro ta'siri Cu(III) oraliq mahsulot hosil bo'lishi bilan boradi.

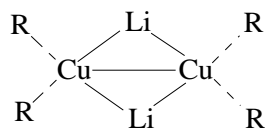
LOBning Li ga nisbatan elektromanfiyligi yuqori bo'lgan metal tuzlari bilan o'zaro ta'siridan yangi metalorganik birikmalar olinadi. Ortiqcha RLi ishlatilganda metall bilan bog'langan alkil guruhlarini soni metalning valentligidan bittaga ortiq bo'lgan "at-kompleks"lar hosil bo'ladi. B, Al va Cu larning at-komplekslari organik sintezda muhim reagentlar hisoblanadi:



Kupratlarni mis(I)galogenidlarining (Cl, Br, I) LOB bilan past haroratdagi ta'siridan olinadi. Dastlab beqaror, yorug'lik va qizdirish natijasidan oson parchalanadigan alkilmis, so'ngra at-kompleks hosil bo'ladi:



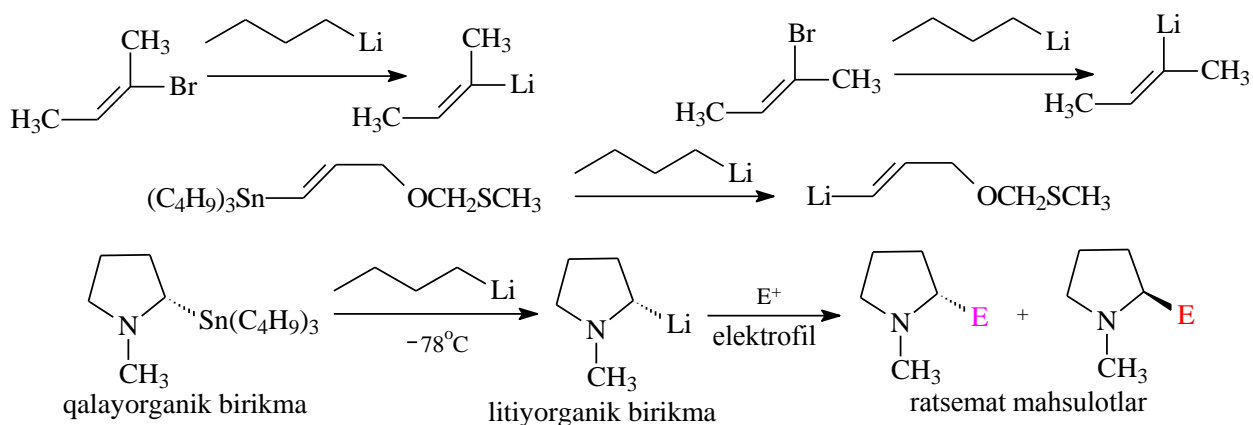
Alkillitiy kupratlar organik sintez amaliyotiga Kori, Xaus va Normanlar tomonidan kiritilgan. Litiy dialkilkupratlarning efir va tetragidrofurandagi dimerlariga quyidagicha tuzilish formulasi taklif etilgan:



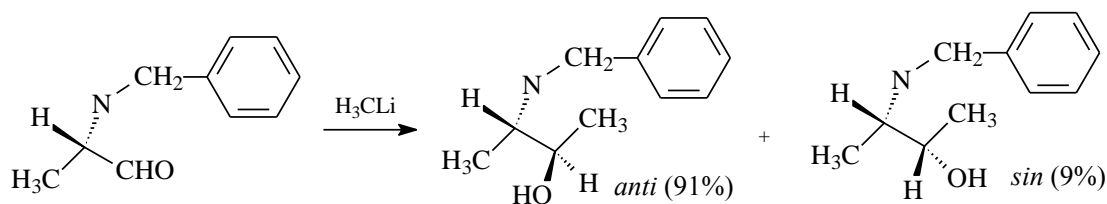
Organik sintezda LOB alkillovchi va metallovchi agentlar, sanoatda esa dienlarning stereospetsifik polimerlanishi va to'yinmagan birikmalarning sopolimerlanishida initsiatorlar sifatida qo'llaniladi.

Litiyorganik reagentlar (R-Li) organik sintezda asoslar yoki nukleofillar sifatida ishlatiladi. Ular ishtirokidagi reaksiyalar odatda past haroratda (-78°C) TGF, efir yoki TMEDA kabi erituvchilarda olib boriladi, bunda ularning ta'siri qutbsiz (geksan) erituvchilardagiga nisbatan yuqori bo'ladi.

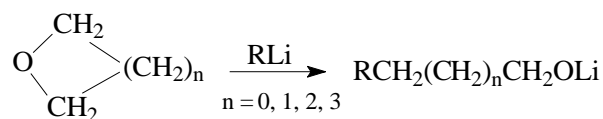
Litiyorganik reagentlardan foydalanib turli ratsemat birikmalarni sintez qilish mumkin. Masalan:



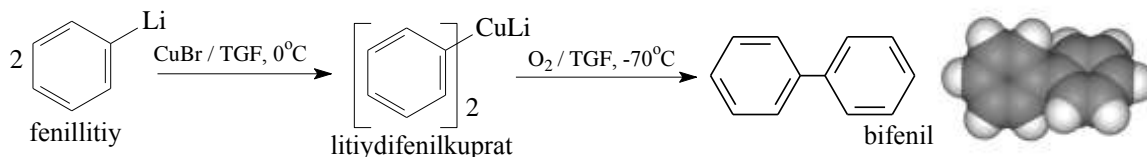
Alanindan olingan aldegidga litiyometilat ta'sirida *anti*-mahsulot miqdori ko'p bo'lgan diastereomerlar aralashmasi hosil bo'ladi:



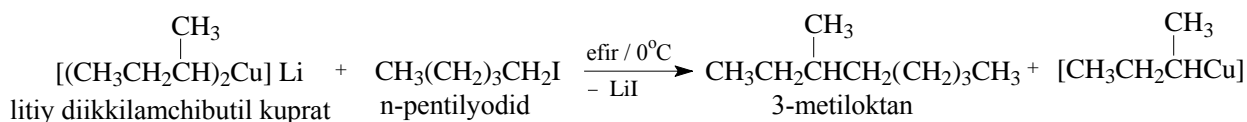
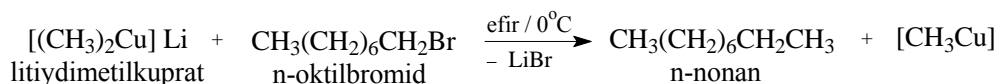
“Qattiq” tabiatli litiyorganik reagentlar elektrofil birikmalar bilan nukleofil sifatida reaksiyaga kirishadi.



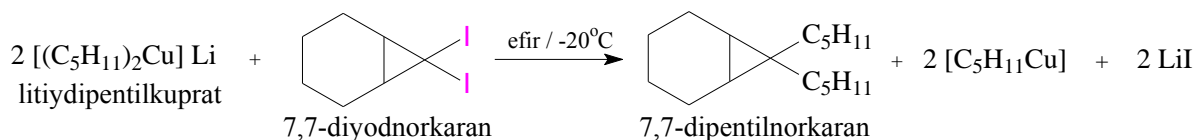
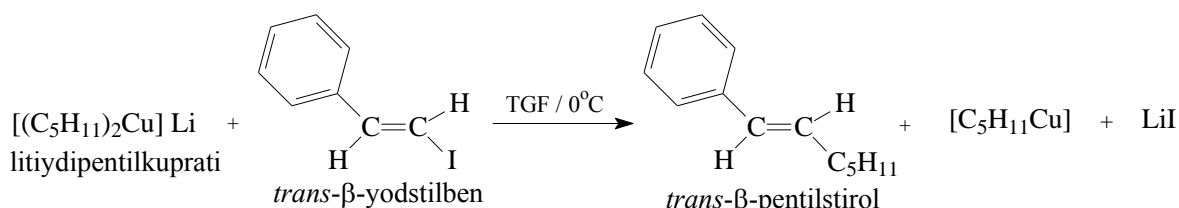
Litiy organik birikmalar bifenil hosilalarini olishda ham ishlatilishi mumkin:



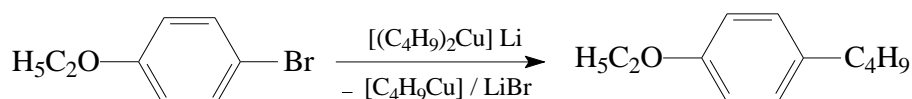
Tarkibida alkil, alkenil va aril radikallari tutgan kupratlar organik galogenidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalariga kirishib nosimmetrik uglevodorodlar hosil qiladi. Reaksiyalar yuqori unum bilan boradi, qo’shimcha mahsulotlar chiqishi juda kam holatlarda sodir bo’ladi. Masalan, zamonaviy organik kimyoda ushbu reaksiyalar Vyurts reaksiyalarini amalda siqib chiqardi deyish mumkin:



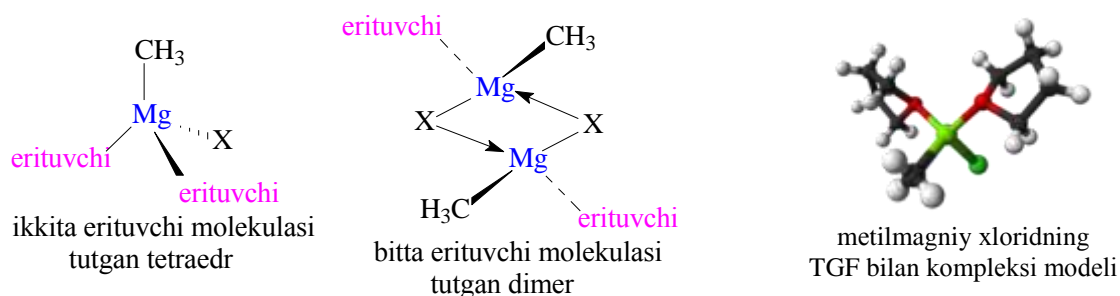
Dialkil- va dialkenilkupratlarning vinilgalogenidlar bilan kross-birikish reaksiyalarida vinil uglerod atomining konfiguratsiyasi to’liq saqlanadi:



Dialkilkupratlarning arilbromid va arilyodidlar bilan kross-birikish reaksiyalarida galogenlar alkil guruhlariga almashinadi:



Magniyorganik birikmalar (MgOB) tarkibida Mg–C bog’i mavjud. Bular asosan simmetrik R_2Mg va aralash $RMgX$ tarkibli Grinyar reagentlaridir. Ular rangsiz kristall yoki qovushqoq suyuqlik holatida bo’ladi. Efir eritmasida olinadi va ishlatiladi. Odatda erituvchi efir asosiy moddadan to’la ajralmaydi, vakuumda $100^\circ S$ da doimiy massaga keltirilgan $RMgHal$ tarkibi $MgHal_2$ va $[R_2Mg]_n$ aralashmasidan iborat; qattiq holda ajratilgan kompleks tarkibida 1:1 yoki 1:2 nisbatda erituvchi ham bo’ladi:



$MgOB$ larning eritmada turli shakllarning o’zaro muvozanatida bo’lishi *Shlenk muvozanati* deb ataladi.

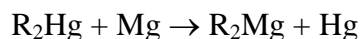
Ikkita metilen guruhi saqlovchi $RMgHal$ $100^\circ C$ dan yuqorida qizdirilganda β -elimirlanish usulida parchalanadi:



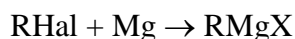
R_2Mg birikmalari rangsiz qattiq moddalardir, qizdirilganda suyuqlanmasdan parchalanadi. To’yingan uglevodorodlarda kam, benzolda yaxshi eriydi. Odatda qutbli muhitda erituvchi bilan kompleks holida (1:1 yoki 1:2) kristallanadi, $RMgHal$ dan farq qilib erituvchi vakuumda oson ajratiladi. Kristall holda R_2Mg ($R=CH_3, C_2H_5$) alkil guruhlari ko’prik bo’lgan chiziqsimon polimer tuzilishiga ega. Uglevodorodlarda R_2Mg dimer yoki trimer, efir yoki TGFda solvatlangan monomerlar shaklida bo’ladi. Yuqori konsentratsiyalarda esa R_2Mg assotsiatsiyalanadi. Mg–C bog’i eritmadagi R_2Mg larda kovalent tabiatga ega, lekin geksametapolda sezilarli darajada ionlashgan bo’ladi. Efir eritmasida $(C_2H_5)_2Mg$ kontakt ion juftlar shaklida bo’ladi.

R_2Mg larning kimyoviy xossalari $RMgHal$ larga o’xshash, ammo R_2Mg bilan olib borilgan reaksiya tezligi katta bo’ladi. α, β -to’yinmagan ketonlarga R_2Mg 1,2-birikish reaksiyalariga, $RMgHal$ esa 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

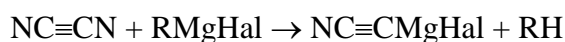
R_2Mg olish uchun efirdagi $RMgHal$ eritmasini dioksan yordamida cho'ktiriladi yoki simob organik birikmalarga magniy ta'sir ettiriladi:



Grinyar reaksiyasi Mg organik galogenidlar ($RMgX$, Grinyar reagentlari) ishlatib organik birikmalar sintez qilish usulidir. Kerakli reagentlar quyidagi reaksiya yordamida olinadi:



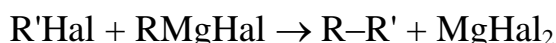
Harakatchan H atomiga ega birikmalardan Grinyar reagenti olish almashinish reaksiyasiga asoslanadi:



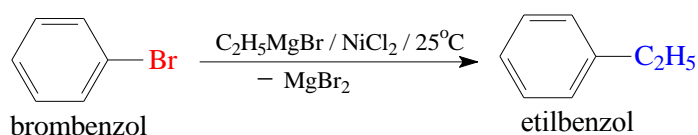
F.O.V. Grinyar
(1871-1935)

1912y. Nobel mukofoti sovrindori V. Grinyar (Grignard) organik sintez rivojiga salmoqli hissa qo'shgan, Grinyar reaktivlarini kashf qilgan. U aldegid va ketonlar kondensatsiyasi, uglevodorodlar krekingi, past bosimda katalitik gidrogenlash va degidrogenlash reaksiyalari ustida ham tadqiqotlar olib borgan.

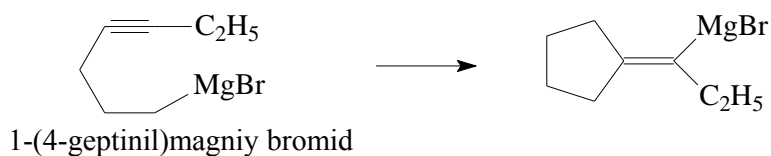
Alkilmagniygalogenidlarni Vyurts – Grinyar usulida sintez qilish uglevodorodlar hosil bo'lishi bilan boradi:



Oraliq metall (Fe, Co, Ni, Ag) tuzlarining katalitik miqdorlari ishtirokida MgOB organik galogenidlar bilan kross-birikish (Karash reaksiyasi) reaksiyasiga kirishadi. Masalan:



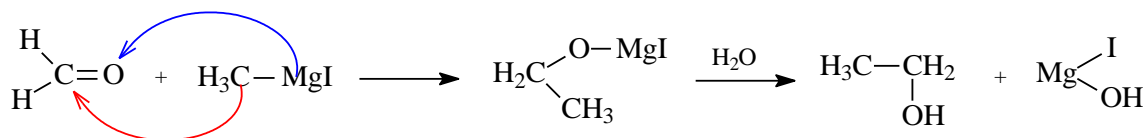
Magniyorganik galogenidlarning reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lsada oddiy alkenlar yoki $RC\equiv CR$ tipidagi alkinlarga birikmaydi. Terminal $RC\equiv CN$ alkinlar $RC\equiv CMgX$ hosil qiladi. Birikish aktseptor guruhlari ta'sirida (masalan, $F_2C=CF_2$) yoki ichki to'yinmagan bog'ga ega bo'lgan birikmalarda oson sodir bo'ladi:



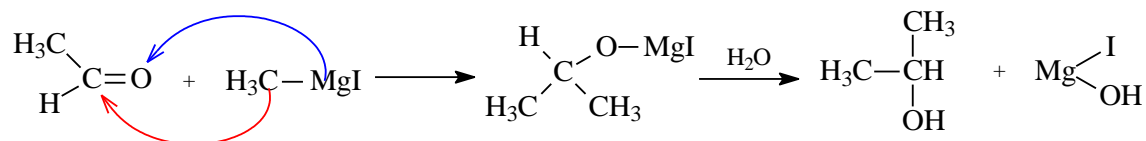
MgOB qutblangan qo'sh bog'li (masalan, C=O, CN, C=S) birikmalar bilan reaksiyalarga kirishadi.

Formaldegid, etilen oksid yoki etilenxlorhidrinlarning RMgHal bilan ta'siri natijasida birlamchi spirtlar, boshqa aldegid va formiat efirlaridan ikkilamchi spirtlar, ketonlar, angidridlar, xlorangidridlar va murakkab efirlar ishlatilganda esa uchlamchi spirtlar olinadi.

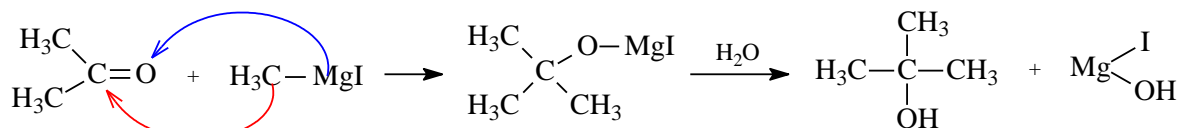
1. Formaldegiddan birlamchi spirtlar sintezi:



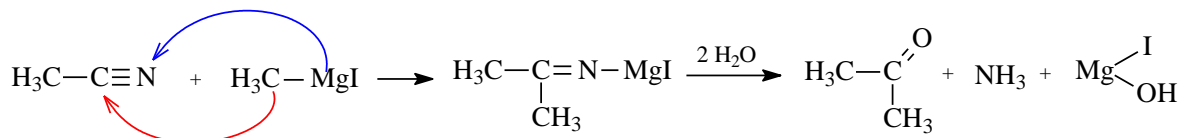
2. Aldegidlardan ikkilamchi spirtlar sintezi:



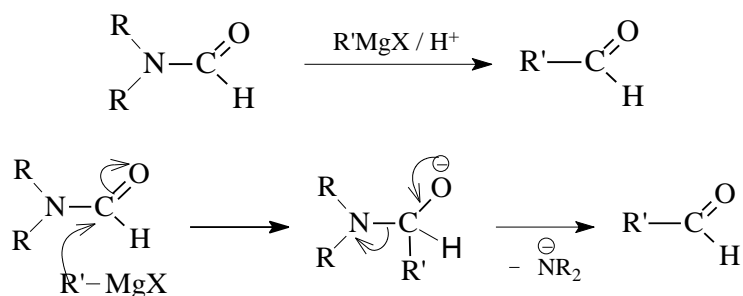
3. Ketonlardan uchlamchi spirtlar sintezi:



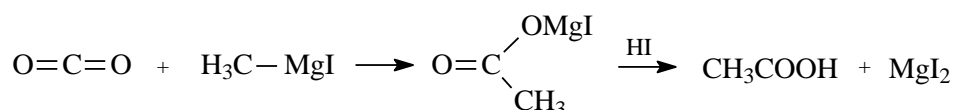
4. Nitrillardan dastlab imin hosil bo'ladi, so'ngra uning gidrolizidan ketonlar olinadi:



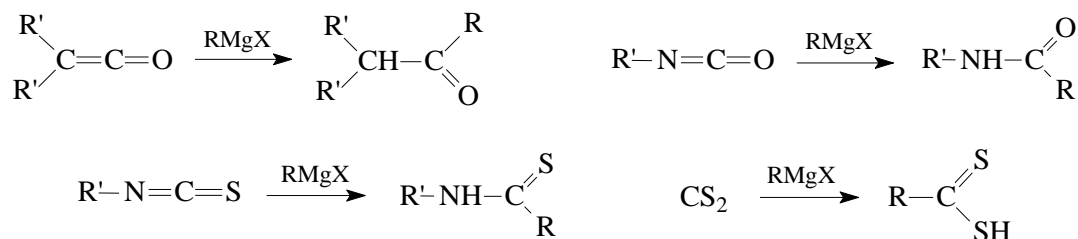
Angidrid va xlorangidridlarning maxsus sharoitlardagi RMgHal bilan o'zaro ta'sirlaridan ketonlar sintez qilinadi. Bu maqsadda ko'proq kislota amidlari va nitrillar ishlatiladi. Buvo reaksiyasini Komins takomillashtirib chumoli kislota amidlaridan aldegidlar olgan:



5. RMgX va CO₂ o'zaro ta'siridan karbon kislotalar sintez qilinadi.

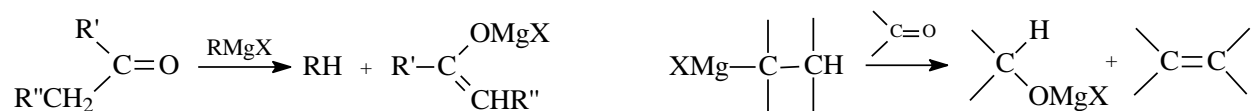


MgOBning ketenlar bilan reaksiyasi ketonlarga, izotsianatlar bilan amidlarga, izotiotsianatlar bilan tioamidlarga, uglerod disulfidi bilan esa tiolion kislotalariga olib keladi:



Aldegidlar sintez qilishda ortochumoli efirlari, formiatlar (efirlari va tuzlari) va formamidlar (odatda N-metilformanilid) ishlatiladi.

Grinyar reaktivlarining karbonil birikmalar bilan reaksiyalari yuqori unum bilan sodir bo'ladi. Tarmoqlangan radikalli birikmalar sintezida ko'p tarqalgan qo'shimcha reaksiyalar – enollanish va qaytarilish kuzatiladi. Masalan, karbonil birikmada α-H atomi yoki Grinyar reaktivi tarkibida β-H atomi mavjud bo'lsa qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi:

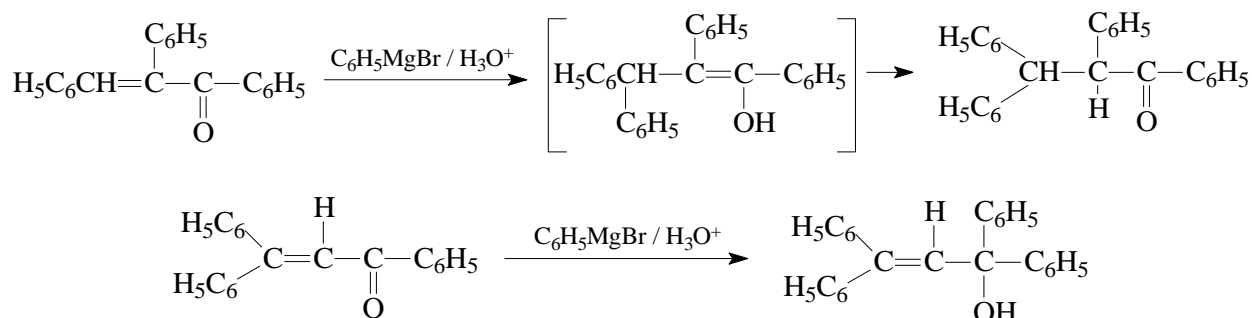


Hosil bo'lgan alkogolyat qaytaruvchi sifatida reaksiyaga kirishadi:

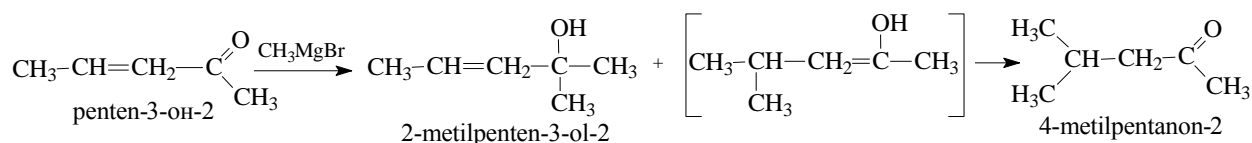


Enollanish aldol-kroton yoki Klayzen kondensatsiyalari kabi o'zgarishlarga olib keladi.

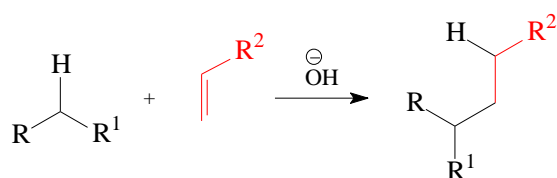
Aromatik ketonlar bilan reaksiyalar ko'pincha pinakonlar hosil bo'lishi bilan boradi. α,β -To'yinmagan birikmalarda 1,2- va 1,4-birikish, aromatik hosilalarda esa 1,6-birikish kuzatiladi. Masalan, fenilmagniybromid α,β -difenilvinilfenilketon bilan 1,4-birikish, β,β -difenilvinilfenilketon bilan esa 1,2-birikish mahsulotini hosil qiladi:



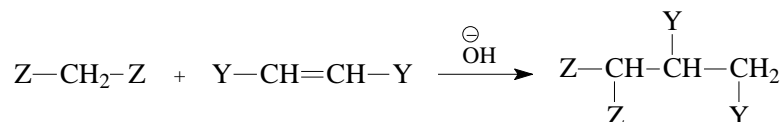
LOBdan faqrlari o'laroq Grinyar reaktivlarining α,β -to'yinmagan karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'sirida 1,2-birikish mahsulotlari bilan birga 1,4-birikish mahsuloti ham hosil bo'ladi (Mikael reaksiyasi):



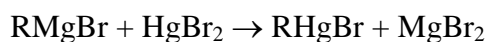
Mikael (Michael) reaksiyasi – to'yinmagan birikmalarga nukleofil birikishdir:



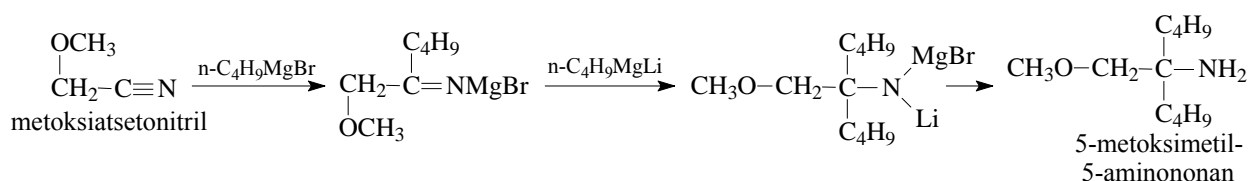
Odatda elektronaktseptor (Z) o'rinbosarlari bo'lgan birikmalar bu reaksiyaga kirishadi. Masalan:



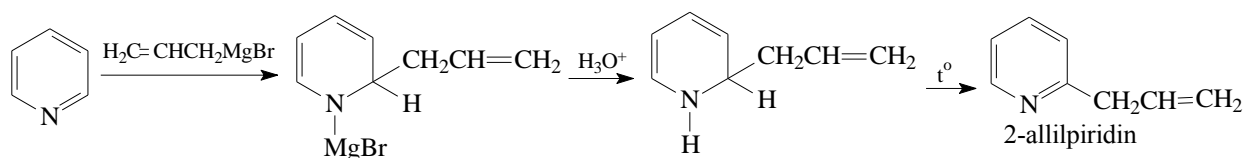
Karbonil birikmalarning reaksiyalari geterolik mexanizmida boradi. Bunda o'tish holati kvazi olti a'zoli halqadan iborat deb taxmin qilinadi. Grinyar reaktivlari elementorganik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Masalan:



RMgHal ning O₂ bilan ta'siridan peroksidlar va spirtlar, galogenlar bilan ta'siridan alkilgalogenidlar, oltingugurt bilan sulfidlar va tiollar, suv bilan esa uglevodorodlar olinadi. Zamonaviy organik kimyoda MgOB ularga nisbatan birmuncha afzalliklarga ega bo'lgan LOB tomonidan siqib chiqarilmoqda. MgOBni LOB bilan birga ishlatish orqali nitrillardan uchlamchi aminlar sintez qilish mumkin:



MgOBning piridin va xinolin bilan reaksiyalari yuqori haroratda, oddiy efirlar ishtirokisiz boradi. Bunda geterotsiklning 2-holatida alkilmahsulot hosil bo'ladi:

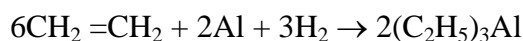


Sintetik kimyoda kalit vazifasini o'tovchi Grinyar reagentlari kashf qilinishi turli tabiatli organik birikmalarni "tikish" imkoniyatlarini ochib berdi. Ishning yangiligi galogenli hosiladagi C va galogen atomlari orasiga magniyning kiritilishi edi. Magniy organik birikmalar karbonil birikmalar, galogenli hosilalar, tiollar, organik aminlar va tsianidlar kabi turli moddalar bilan reaksiyaga kirishib, dastlabki organik fragment bilan ularning tikilishiga olib keldi. Bu yangi imkoniyatlarni ochgan bo'lsada bir qatorda muammolarni ham keltirib chiqardi. Chunki Grinyar reagentlarida tanlash yuqori emas.

Alyuminiyorganik birikmalar (AIOB) Al–C bog'iga ega. Simmetrik yoki to'liq AIOB va nosimmetrik yoki aralash AIOB bo'ladi. Dastlabki AIOB havoda alanga oladi. Shuning uchun ular bilan quruq inert gaz atmosferasida ishlanadi. Alk₃Al – rangsiz suyuqliklar, Ar₃Al – organik erituvchilarda eriydigan qattiq moddalardir.

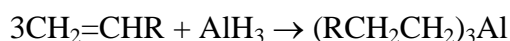
Ayrim AIOB "elektron tanqis" birikmalar bo'lib, ularning molekulari bir-biri bilan assotsiatlar hosil qiladi. Ular quyidagi usullarda olinadi:

1. Olefinlarning Al va H₂ bilan ta'siri (Tsigler):

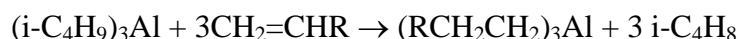


Trietilalyuminiy rangsiz zaharli suyuqlik, havoda o'z-o'zidan yonadi, qayn.T. 194°C. Suv, spirtlar, aminlar va galogenlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi. Organik erituvchilar bilan aralashadi. Past bosim polietileni olishda ishlatiladigan Tsigler-Natta katalizatori – [(C₂H₅)₃Al + TiCl₄] tarkibiga kiradi.

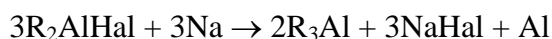
2. Olefinlar yoki atsetilenlarning AlH₃ bilan o'zaro ta'siri (gidroalyuminiylash):



3. Triizobutilalyuminiy o'zaro ta'sirida qayta alkilash:



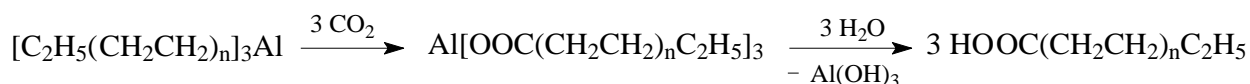
4. Simmetrik AIOB Al galogenidlarining Grinyar reagentlari yoki alkilitiy bilan, dialkilsimobning Alga ta'siridan, shuningdek, nosimmetrik AIOBni degalogenlash o'raqali ham olinadi:



AIOB suv, kislotalar, spirtlar, aminlar va b. protonli birikmalar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi, bunda uglevodorodlar ajraladi. Ularni oksidlab alyuminiy alkogolyatlari hosil qilish mumkin:



AIOBning CO₂ bilan reaksiyasi mahsulotlarining gidrolizidan yuqori karbon kislotalari olish mumkin:



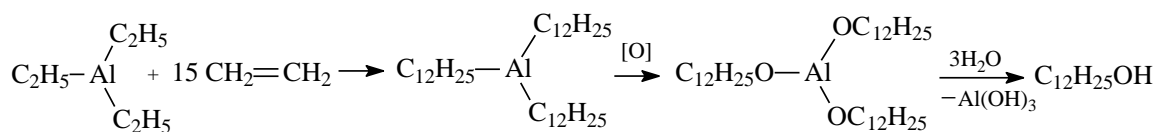
Al ga nisbatan elektromanfiyligi yuqori bo'lgan (B, Ga, Si, Sn, Pb va b.) elementlarning galogenidlari (EHal), oksidlari va alkogolyatlari bilan o'zaro ta'sirlashganda ularning alkil hosilalari olinadi.



Simmetrik AIOB va galogenidlar (yoki alkogolyatlar) o'zaro ta'sirlashganda organik radikallarning qayta taqsimlanishi kuzatiladi:



Olefinlar qo'llash orqali yuqori molekulyar AIOB (alyuminiy trialkillar) olish mumkin. Ularni havo kislorodi ta'sirida oksidlash va olingan alyuminiy alkogolyatlarini gidroliz qilib yuqori spirtlar sintez qilinadi:



AIOB poliolefinlar va stereoregulyar dien kauchuklari sintezida, kaprolaktam olishda katalizatorlar sifatida ishlatiladi. AIOB asosida normal tuzilishdagi yuqori alifatik spirtlar, yuqori alifatik kislotalar, tetraetilqo'rg'oshin sintezi amalga oshiriladi, shuningdek, ular yuqori tozalikdagi Al olishda ham qo'llaniladi. Alyuminiyalkillar oraliq metallarning karbonillarini olishda, dialkilyuminiygidridlar esa organik sintezda qaytaruvchilar sifatida keng ishlatiladi.

Oraliq metallarning birikmalari

Bunday metallarning birikmalaridagi metall-uglerod bog'i oddiy σ -bog' yoki to'yinmagan organik birikmalar bilan p-komplekslar ko'rinishida bo'ladi. MO nazariyasiga ko'ra MOBlarda p-kompleks turidagi ligandlarning metall bilan bog'lari umumiy elektronlar sistemasi hisobiga amalga oshadi. Bu delokallashgan ko'pmarkazli bog'lar metall atomini va organik ligandning barcha C atomlarini yoki ularning bir qismini qamrab olishi mumkin. Bunda metall bilan bog'lanishda ligandning p-orbitallari hal qiluvchi vazifani bajaradi.

Metall atomi va ligand orasida elektron zichlikning taqsimlanishi metalning tabiatiga, oksidlanish darajasiga va organik ligand tuzilishiga bog'liq. Ularning natijaviy zaryadlari o'zgarishi p-bog' hosil bo'lishida katta emas. Bu metall-ligand bog'ining o'ziga xosligi bilan tushuntiriladi. Ushbu bog'lar ikkita komponentdan iborat: donor-aktseptor va dativ. Ularning dastlabkisi ligand p-elektronlarining metallning d-elektronlari ishtirokida hosil bo'lgan kompleksning MOlariga uzatilishi bilan bog'liq. Ikkinchisi esa metall d-elektronlarining liganddagi bo'shashtiruvchi (bog'lamaydigan) p*-orbitallari va metallning d-orbitallari hisobiga hosil bo'lgan MOga uzatilishi bilan bog'liq.

Ko'pincha p-komplekslar stexiometriyasi *effektiv (samarali) atom raqami qoidasiga* bo'ysunadi (*EAR*, 18 elektron qoidasi, inert gaz qoidasi, Sijvik qoidasi). Unga ko'ra metallning kompleks valent elektronlari soni unga yaqin bo'lgan inert gazning tashqi qobig'idagi elektronlari soniga teng bo'lishi kerak.

1. Metallarning tuzlari yoki karbonil birikmalarga organik va metalorganik reagentlar ta'sirida MOB olish mumkin. Bunda organik ligand boshqa guruhlarini to'la yoki qisman almashtirgan holda metall atomiga bog'lanadi.

2. Bir turdagi MOB boshqasiga o'tadi. Bunda metallning koordinatsion sferasida o'zgarish bo'ladi yoki ichkimolekulyar qaytaguruhlanish sodir bo'ladi. Masalan, olefin komplekslari va M-C s-bog'li birikmalar, allil kompleks va dien (yoki olefin), aren va tsiklogeksadienil birikmalari va h.

MOB ko'pgina jarayonlarda katalizator va yarimmahsulot sifatida ishlatiladi. Masalan, olefin va atsetilen uglevodorodlarini gomogen suyuq fazali gidrogenlash (Rh, Ru, Co), ularning dimerlanishi va oligomerlanishi (Co, Ni, Cu, Rh, Pd), qayta taqsimlanish reaksiyalarida (olefinlar metatezisi), CO ishtirokidagi ko'pgina reaksiyalarda qo'llaniladi. Hidroformillash va karbonillash, etilenni oksidlab CH₃CHO va vinilatsetat olish (Pd), asimmetrik gidrogenlash va izomerlanishda (xiral fosfin-rodilyli katalizatorlar) foydalaniladi. MOB toza metall, metall plenka va qoplamalar, polimer stabilizatorlari, antidetonatorlar olishda dastlabki moddalar hisoblanadi.

p-Kompleks MOBlarning kimyoviy xossalari asosan ligand tabiatiga, kamroq darajada metallning markaziy atomiga bog'liq bo'ladi. Reaksiyada metall-ligand bog'i qisman yoki to'la saqlanishi va uzilishi mumkin. Ligandning almashinish reaksiyasi uning noorganik koordinatsion birikmalarga o'xshashligini bildirsa, elektrofil almashinish ularni aromatik birikmalarning analoglari deb atashga imkon beradi. Tsiklik to'yinmagan ligandlar, metallotsenlar (ferrotsen) aromatik tabiatga ega bo'ladi. Metall tabiati, ligandlar soni va tabiatiga bog'liq holda organik ligandlar karbanion, karbkation, karben yoki erkin radikallar xossasini namoyon qilishi mumkin. Masalan, p-komplekslarda to'yinmagan uglevodorod ligandlari (asosan kation) nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashadi.

Uilkinson katalizatori molekulasi 16-elektronli tekis kvadrat kompleks. U rodiy(III)xlordning ortiqcha trifenilfosfin bilan qaynoq etanoldagi ta'siridan olinadigan **qizil-jigarrang** kukun. Uni olishda trifenilfosfinning bir qismi qaytaruvchi sifatida qatnashadi va trifenilfosfin oksidiga o'tadi.



J. Uilkinson
(1921-1996)

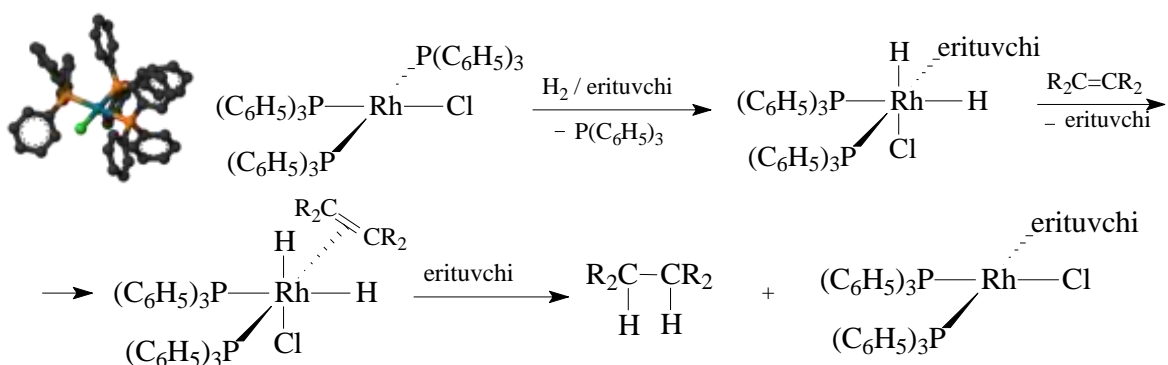
1973y. Nobel mukofoti sovrindori J. Uilkinson (Wilkinson) ferrotsen tuzilishini aniqlashga va metalloorganik kimyoning sanoat miqyosiga chiqishiga katta hissa qo'shgan. Uilkinson – oraliq metallarning metalloorganik birikmalari kimyosi asoschilaridan biri. U hamkasblari bilan ferrotsenning “sendvich” tuzilishini aniqlagan. U Uilkinson katalizatori muallifi - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ tarkibli kompleks birikma, olefinlar va atsetilenlarni gidrogenlashda universal katalizator, geksametilvolfram va boshqa oraliq metallarning alkil hosilalarini sintez qilgan.



E. Fisher
(1918-2007)

1973y. Nobel mukofoti sovrindori E.O. Fisher (Fischer) metallokarbonillar sohasida tadqiqotlar olib borgan. Temir ditsiklopentadienil (ferrotsen) tuzilishini rentgen tuzilishi analizi bilan o'rganib, uning barqarorligini tushuntirib bergan, natijada yangi sinf birikmalari (sendvich birikmalar) kashf qilingan. Fisher xrom dibenzolini sintez qilgan, oraliq metallarning aromatik uglevodorodlar bilan komplekslarini o'rgangan.

Uilkinson katalizatori alkenlarni gomogen gidrogenlashda katalizator bo'lib, vodorod bilan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhH}_2\text{Cl}$ birikmasini hosil qiladi, u esa alken molekulasi tarkibiga 2ta vodorod olib kiradi:

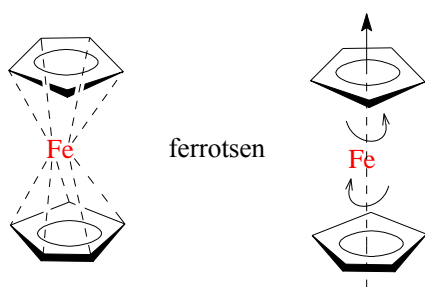


Ferrotsen (bis- η^5 -tsiklopentadieniltemir(II), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$) sendvich (metallotsen) birikmalari vakili. U malla rangli kristall, suyuq.T. 173°C , qayn.T. 249°C , zichligi 1.49g/ml (25°C). Ferrotsen 470°C gacha qizdirilganda barqaror, atmosfera bosimida sublimatlanadi. Organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi. Zaharliligi kam. Havo, qaynoq HCl va ishqor eritmalari ta'siriga nisbatan barqaror. U 1951y

T. Kili va P. Poson tomonidan C_5H_5MgBr va $FeCl_2$ larning o'zaro ta'siridan tasodifan sintez qilingan.

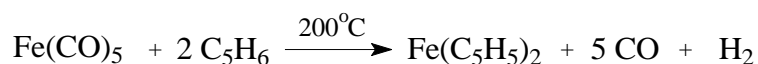


Uning tarkibida 2ta simmetrik joylashgan 5 a'zoli C_5H_5 halqasi orasida Fe atomi joylashgan. Bu halqalar erkin aylanishi mumkin. Bu turdagi tuzilish sendvich nomini olgan.

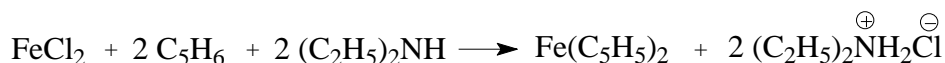


Uning reaksiya qobiliyati benzolnikiga o'xshashligi sababli "ferrotsen" (benzene - ferrocene) nomini olgan. Ferrotsenning tuzilishi 1952y Vudvord va Uilkinsonlar tomonidan reaksiya qobiliyatini o'rganish davomida, Fisher tomonidan rentgen tuzilish tahlili ma'lumotlari asosida aniqlangan.

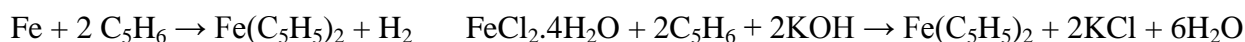
Tsiklopentadienning temir pentakarbonili bilan reaksiyasidan ferrotsen sintez qilinadi:



Uni $FeCl_2$ ning tsiklopentadien va dietilamin bilan o'zaro ta'siridan ham olish mumkin:



Ferrotsen olishning boshqa usullari quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:



Ferrotsen nobenzoid aromatik sistemadir. Unga 3 turdagi reaksiyalar xarakterli: C_5H_5 -halqasidagi H atomlarini almashtirish, Fe atomini oksidlash va Fe-C bog'ini uzish. Ferrotsenning elektrofil almashinish reaksiyalari benzolga nisbatan oson sodir bo'ladi va mono- va geteroannulyar (turli halqalarida o'rinbosar tutgan) di-almashgan hosilalar olinadi. Dastlab 1ta H atomi almashadi, so'ngra boshqa halqadagi 2-H atomi almashadi. Tsiklopentadienil halqalaridagi H atomlarini almashtirish va yangi o'rinbosarlarning turli o'zgarishlarida Fe-C bog'i uzilmaydi. Ferrotsenil guruhi barqaror radikal kabi bir moddadan boshqasiga o'tadi. Ferrotsen molekulasida 2 turdagi nukleofil markaz mavjud: C atomlari va Fe atomi.

Metallotsenlardagi elektrofil almashinishda metall atomi asosiy vazifani bajaradi. Reaksiyaning 1-bosqichida elektrofil Fe atomiga tez birikadi (qaytar jarayon). Ikkinchi sekin sodir bo'ladigan bosqichda elektrofil halqaga ko'chib o'tadi va endotsiklik-kompleks hosil bo'ladi. Uchinchi bosqichda tezda H^+ ajraladi va almashgan ferrotsen olinadi. Taklif etilgan mexanizmning o'ziga xosligi elektrofilning 5 a'zoli halqaga Fe atomi tomondan hujumidir. Ammo qattiq elektrofillar ferrotsenga tsiklopentadienil halqasi tomonidan (ekzo-hujum) hujum qilishi, yumshoq elektrofillar esa dastlab metall atomi bilan boshlang'ich kompleks hosil qilib, so'ngra 5 a'zoli halqaga hujum qilishi aniqlangan.

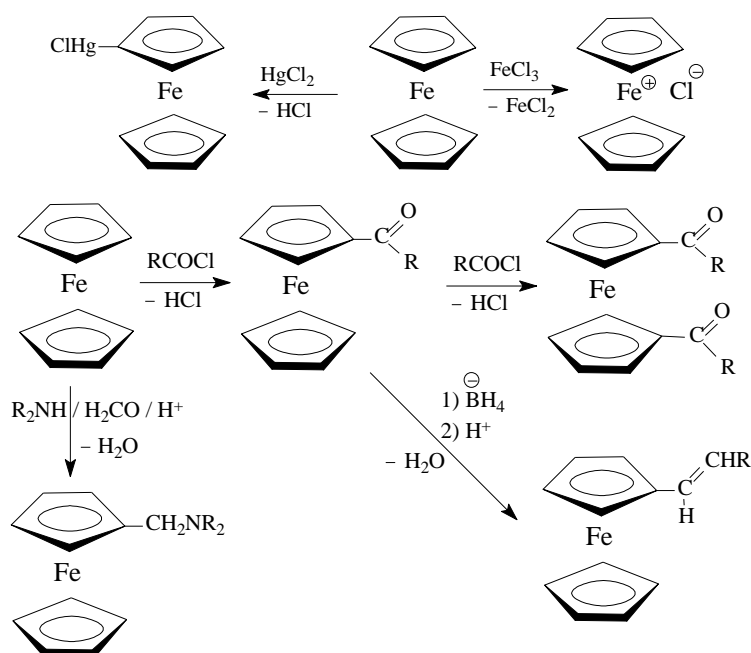
Toluoldagi vodorodning deyteriyga almashinishida tezlik konstantasi 1ga teng deb olinganda ferrotsen va uning hosilalarida bu qiymat quyidagicha bo'ladi:

Ferrotsen :	Atsetilferrotsen :	1,1'-Diatsetilferrotsen :	Toluol
5333	5.0	2.6	1

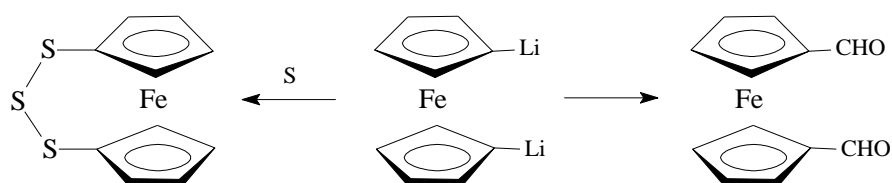
Demak, ferrotsendagi elektrofil almashinish toluoldagiga nisbatan minglab marotaba tez sodir bo'ladi. Ferrotsen yadrosiga atsetil guruhi kiritilganda tsiklopentadienil halqalaridagi vodorod almashinish reaksiyasining tezligi almashmagan ferrotsenga nisbatan 1000 marta kamayadi. Benzol bu sharoitlarda vodorod almashinish reaksiyalariga kirishmaydi. Benzoldan farqli o'laroq ferrotsenni galogenlash va nitrolash reaksiyalari uning oksidlanishiga olib keladi. Bu reaksiyalarda u temir tuzi kabi xossalar namoyon qiladi. Ferrotsen kislotali muhitda havo kislorodi, H_2O_2 , I_2 , $FeCl_3$ va b. ta'sirida osonlik bilan ferrotseniy kation-radikaliga oksidlanadi. Bunda molekulaning geometriyasida sezilarli o'zgarish kuzatilmaydi. Temir xloridlarining ferrotsen bilan reaksiyasidan barqaror tuz - ferrotseniy tetraxlorferrati $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$ - hosil bo'ladi. Ferrotseniy tuzlarining suyultirilgan eritmalari **moviy** rangli, kontsentrlangan eritmalari **qizil** rangli bo'ladi. Ferrotsendagi Fe-C bog'ining reaksiya qobiliyati kam bo'lib, faqat kuchli qaytaruvchilar ta'sirida uziladi. Masalan, Reney nikeli ishtirokidagi H_2 ($300^\circ C$, 2.5 MPa), suyuq ammiak yoki amin eritmasidagi ishqoriy metall eritmalari bu bog'ni uzadi. Ferrotsenning $AlCl_3/Al$ ishtirokidagi arenlar bilan ta'sirida

halqalardan biri arenga almashinadi va $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{aren})]^+$ kationi hosil bo'ladi.

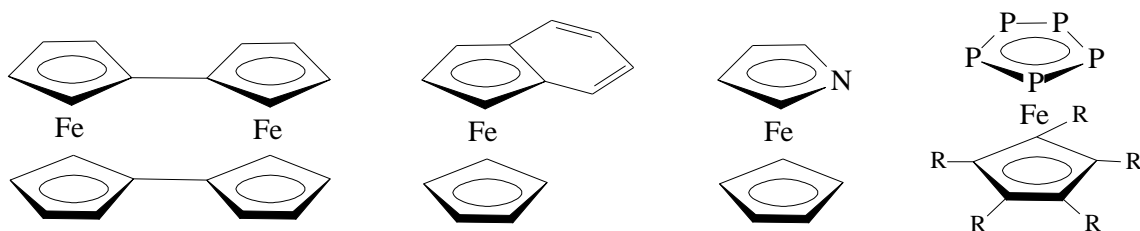
Ferrotsenning muhim o'zgarishlari quyidagilardir:



Dilitionferrotsenning ayrim o'zgarishlari:



Ferrotsen neft sanoatida antidektonator, polietilen va dien kauchuklari termostabilizatori, ayrim tibbiy vositalar sintezida ishlatiladi. Vinilferrotsen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH=CH}_2)$ va ferrotsenilatsetilen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CR})$ asosida issiqbardosh polimerlar olingan. Ferrotsen analoglariga quyidagilar misol bo'ladi:



Elementorganik birikmalar ishtirokidagi organik sintez keyingi yillarda jadal sur'atlarda rivojlanib bormoqda.

Palladiy Pd katalizatorligida boradigan *kross-birikish* reaksiyalari ustidagi tadqiqotlari uchun Amerika va Yaponiya olimlari R. Xek (Heck), E. Negishi va A.

Suzuki 2010y Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi. Ular murakkab molekulalar sintezida C atomini bog'lashning yangi, samarador yo'llarini topganlar.



R. Xek (1931y.t.)



E. Negishi (1935y.t.)



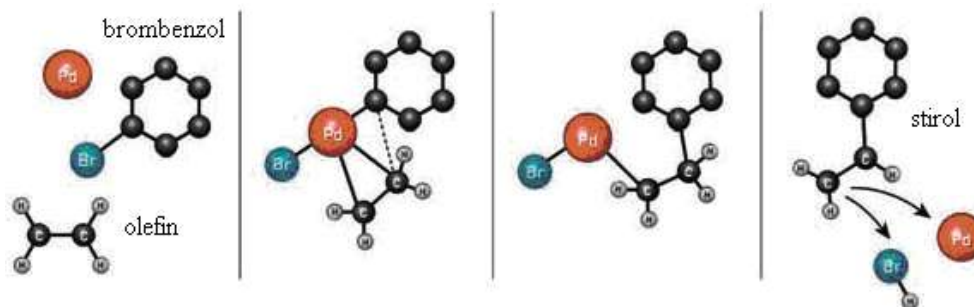
A. Suzuki (1930y.t.)

Organik reaksiyalarda tanlanishni oshirish va C atomini faollantirish muhim ahamiyatga ega. Yuqori molekulyar organik birikmalarda bir necha faol markazlar (C atomlari) mavjud bo'lib, ularning har birida bog'lanish sodir bo'lishi mumkin. Katalizatorsiz reaksiya olib borilganda bir necha mahsulotlarning aralashmasi olinadi, asosiy mahsulot unumi yuqori bo'lmasligi ham mumkin. Molekulalar murakkablashgani sari mahsulotlar soni ham ko'payadi. Natijada maqsad qilingan organik molekulani toza holda sintez qilish mushkul bo'ladi. Bu holda reaksiya tanlanishi va kerakli mahsulot unumini oshirish masalalari muhim ahamiyat kasb etadi. Ayni mana shu muammo Pd katalizatorligida boradigan kross-birikish reaksiyalarida ijobiy hal qilingan. Aslida katalizator reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashadi: u o'tish holatida ishtirok etadi. Bunda faollanish energiyasi o'zgaradi.

Birikish reaksiyalari ikkita katta guruhga bo'linadi: 1) *kross-birikish* (yoki perekrest birikish), bunda turli organik fragmentlar orasida kondensatsiya (birikish) sodir bo'ladi; 2) *gomo-birikish*, bitta dastlabki moddaning bir xil fragmentlari o'zaro birikadi. Kross-birikish reaksiyalari turli fragmentlarni molekulaga kiritish hisobiga ko'plab moddalar olish imkonini beradi. Kross-birikishni olib borish jarayonida gomo-birikish qo'shimcha, keraksiz reaksiya sifatida sodir bo'ladi. Shuning uchun tanlanishni oshirish maqsadida sintez sharoitiga (reagentlar nisbati, katalizator konsentratsiyasi, erituvchi turi, temperatura va b.) qat'iy amal qilish talab etiladi.

Katalizator sifatida tuzlar va metall komplekslarini qo'llash organik sintezni yangi bosqichga olib chiqdi. XX asrning 70-yillarida R. Xek kichik molekulalardan katta molekulalarni "yig'ishda" metallokompleks katalizini

qo'llashni taklif qildi. Usul alkenlarning Pd katalizatorligida galogenli hosilalar bilan o'zaro ta'siridan iborat.



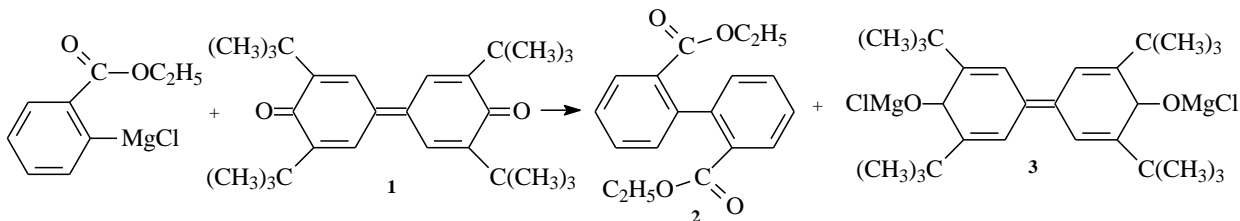
Xek reaksiyasi sxemasi
(sharlar kichiklashib borish tartibida Pd, Br, C, H atomlari)

Rasmda Xek tomonidan ishlab chiqilgan kross-birikish reaksiyasi sxemasi keltirilgan. Reaksiyaning birinchi bosqichida oraliq Pd-organik birikma hosil bo'ladi. So'ngra alkendagi uglerod atomi benzol halqasidagi faollangan uglerod atomiga hujum qiladi. Bu yangi C-C bog'i hosil bo'lishidagi asosiy bosqichdir. Keyin metall atomi va galogen (brom) kompleksdan ajraladi, reaksiyaning oxirgi mahsuloti hosil bo'ladi. So'ngi 10 yilda reaksiyaning uslubini taklomillashtirildi. Nagisi Zn-organik birikma ishlatishni taklif etdi, bu uglerod atomining Pd ga moyilligini oshirdi. Suzuki ruxni borgan almashtirib moddalarning zaharligini kamaytirishga erishdi.

“Zamonaviy organik kimyo - bu san'at. Sintetik-olimlar o'z kolba va probirkalarida mo'jizaviy kimyoviy o'zgarishlarni amalga oshiradilar. Natijada insoniyat yangi, samarali dori vositalari, aniq elektronika va yuqori texnologik materiallarga ega bo'ladi. Nobel mukofoti 2010yil kimyogarlarning ishida eng zarur qurolga aylangan reaksiyalar uchun berildi” deb ta'kidlashdi Nobel qo'mitasi.

Yangi C-C bog'lari hosil bo'ladigan ko'pchilik kross-birikish (cross-coupling) reaksiyalari oraliq metall hosilalari yordamida boshlanadi. Mair, Knoxel kross-birikishda katalitik miqdordagi asosiy guruh metallarini ham (Mg) qo'llash mumkinligini ko'rsatib berishdi. “Katalitik” sharoitdagi Grinyar sintezlari oson qayta tiklanadigan ligand - 3,3',5,5'-tetra-*tret*-butildifenilnixonon sintez qilinishi evaziga yuzaga keldi. Almashtirish bis-xinonni ishqoriy muhitda 2,6-di-*uchl*-butilfenolni oksidlash orqali oson sintez qilish mumkin. Bis-xinon Mgning mono- va diorganil hosilalari bilan o'zaro ta'siri biaril mahsulotlar hosil bo'lishiga olib

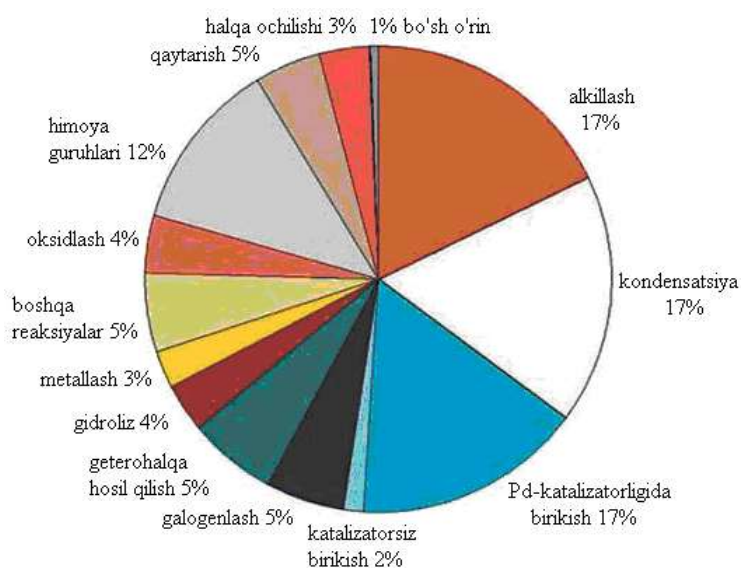
keladi (kross-birikish). Kross-birikish mahsuloti (2) hosil bo'lishidagi qo'shimcha mahsulot (3) reaksiyon aralashmadan pentan yordamida oson ajratiladi. Uning (3) havo kislorodi ta'sirida oksidlanishidan dastlabki ligand (1) amalda to'liq qayta tiklanadi:



Yuqoridagi reaksiyada fenilmagniybromid PhMgBr ishlatilsa difenil yuqori unumda olinadi. Shu usullarda E-alkenilmagniy birikmalaridan toza holdagi E,E-dienlar sintez qilingan.

Kross-birikishning tibbiyotdagi ahamiyatini GlaxoSmithKline farmatsevtika kompaniyasi mutaxassislari Angewandte Chemie jurnalida ko'rgazmali tasvirlashgan.

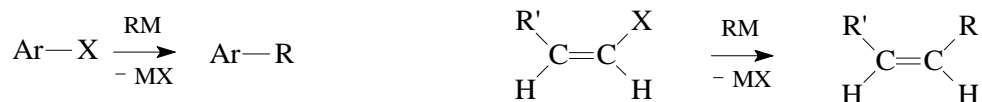
Diagrammadan ko'rinadiki "tibbiy" reaksiyalarning 17%i Pd katalizatorligida boradigan birikish reaksiyalariga to'g'ri keladi. U kondensatsiya va alkilash reaksiyalari kabi keng tarqalgan.



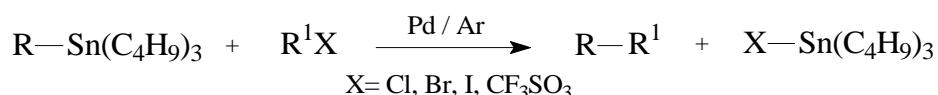
Oraliq metallar MOBlarining alkilgalogenidlar bilan S-S bog'i hosil bo'ladigan reaksiyalarida (Vyurts reaksiyasi) selektivlik kam. Bu reaksiyani galogeni faol bo'lmagan aril- va vinilgalogenidlarga qo'llab bo'lmaydi. Ammo diarillar, stirollar, dienlar hosil bo'lishiga olib keladigan ayni shu reaksiyalar katta qiziqish uyg'otadi. Aril (yoki vinil)galogenidlar va litiy(magniy)organik birikmalar orasida boradigan katalitik reaksiyalar (Kori, Kumada, 1972y) organik sintezda yangi davrni ochib berdi. Ular yuqoridagi reaksiyalarning Ni katalizatorligida yuqori unumda borishini ko'rsatib berishdi. Shuningdek, Pdning fosfin komplekslari ham turli MOB ishtirokidagi reaksiyalarda katalizatorlik qilishi

topildi. *Tsis-* va *trans*-alkenilgalogenidlarning reaksiyalari molekula geometriyasining saqlanishi va yuqori tanlanish bilan boradi.

Kross-birikish yangi C-C va C-geteroatom bog'larini sintez qilishning samarali usuli sifatida yuzaga keldi.

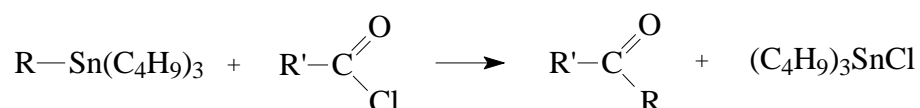


Kross-birikish reaksiyalariga LOB va MgOBdan tashqari Zn, Hg, Al, B, Sn, Zr hosilalari ham kirishadi. Masalan, α -furillitiy yoki α -tienillitiy va alkenilgalogenidlar (bromstirol)ning MgBr₂ ishtirokidagi reaksiyasidan furan yoki tiofenning vinil hosilalari konfiguratsiyasi saqlangan holda sintez qilindi. Zn-organik birikmalar geterotsiklik birikmalar kimyosida aril-aril bog'larini hosil qilishda samarali ishlatilgan. Masalan, imidazolilrux va α -brompiridindan kross-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo'ladi. Kross-birikishda qalay-organik birikmalarni qo'llashda (Stille reaksiyasi) aril-, alkenil-, alkinil- va alkilstannanlar aril- yoki alkenilgalogenidlar, triflatlar (triftoimetilsulfonatlar), arildiazoniy yoki iodoniy tuzlari bilan Pd(0) komplekslari katalizatorligida reaksiyaga kiritiladi.



Reaksiya inert atmosferada olib boriladi. Bu usul bilan prostaglandin hosilalari sintezida tsiklopentenonni alkenillash jarayoni amalga oshirilgan.

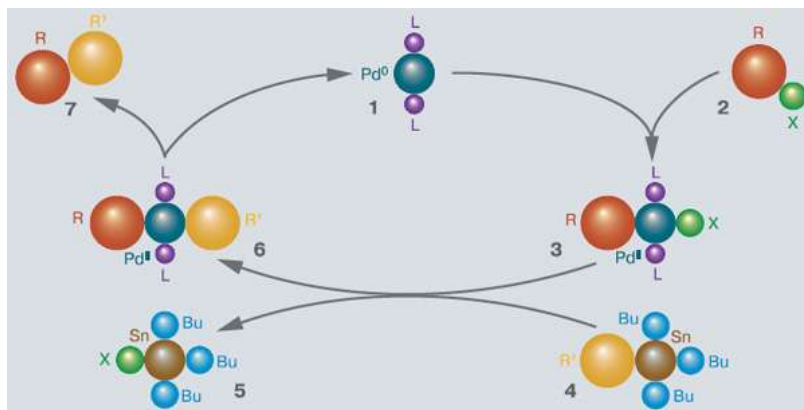
MOBning atsilgalogenidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalari nosimmetrik ketonlar sintezida qulaydir:



Pd komplekslari katalizatorligida boradigan kross-birikish C-metall va C-element bog'larini hosil qilish uchun ham ishlatiladi. Masalan, organik galogenid (aril- yoki vinilgalogenid) geksalkildistannan bilan birikib Sn-organik birikmalarni hosil qiladi.



Stille reaksiyasida dastlab Pd^{2+} ni qaytarib faol $\text{Pd}(0)$ (**1**) kompleks hosil qilinadi. Organik galogenidning (**2**) oksidlanish bilan birikishi *tsis*-intermediatga olib keladi, u tezda *trans*-izomer **3** ga o'tadi. Qalay organik birikma (**4**) ta'sirida transmetallashdan **6** intermediat hosil bo'ladi. Qaytarilish bilan boradigan tortib olinishda kross-birikish mahsuloti (**7**) vujudga keladi va katalizator (**1**) ajraladi. Oksidlanish-birikish va qaytarilish-tortib olinish jarayonlarida dastlabki moddalarning fazoviy konfiguratsiyasi saqlanadi.



Stille reaksiyasi modeli. Pd li katalizator (**1**) 2ta organik birikmaning (**2** va **4** molekulari) bog'lanishini osonlashtiradi va yangi **7** birikma hosil bo'ladi. Reaksiya 2ta intermediat (**3** va **6**) hosil bo'lishi bilan boradi.

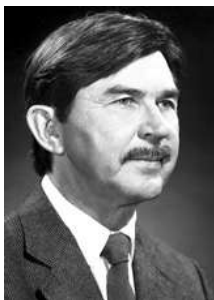
Almashgan stannanlar qatorida reaksiya tezligi quyidagi qatorda kamayadi:

alkinil- > alkenil- > aril- > allil- = benzil- > α -alkoksialkil- > alkil-

Qalayning alkil hosilalari reaksiya qobiliyati qutbli aproton erituvchilar (GMFTA, DMFA, dioksan) ishlatilganida ortadi. Palladiy $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$ kompleksi va transmetallash tsiklik intermedialari -Pd(II)-X-Sn-C- mavjudligi 2007 yilda maxsus mass-spektrometriya usulida isbotlangan.

Stille reaksiyasi sanoat miqyosida, masalan, farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Kross-birikish reaksiyalarida Sn-organik birikmalar o'rnida ularga nisbatan zaharliligi kam bo'lgan BOB ishlatish mumkin (Suzuki). Masalan, arilbor kislotalari asoslar ishtirokida suvda eruvchan bo'lganligi sababli, Pd komplekslari katalizatorligidagi kross-birikish reaksiyalarini suvda olib borish mumkin. Salitsil kislotasi hosilasi shu yo'l bilan olingan. Reaksiyalarda $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 tuzlari katalizator sifatida ishlatiladi.



G. Taube (1915-2005)

1983y Nobel mukofoti sohibi G. Taube oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida (oraliq metall (Ru, Os) komplekslari) elektron tashilishi mexanizmini o'rgangan. 600dan ortiq ilmiy maqolalar muallifi. Ligand almashinishining tezligi va metallning d-elektron konfiguratsiyasi orasidagi bog'liqlikni o'rgangan.



G. Ertl (1936y.t.)

2007y Nobel mukofoti sohibi G. Ertl qattiq yuzadagi kimyoviy jarayonlarni o'rgangan. Temir katalizatorligida ammiak sintezi va palladiy katalizatorligida uglerod(II)oksidning oksidlanishi molekulyar mexanizmlarini o'rgangan. Platina sirtida boruvchi tebranma reaksiyalarni kashf qilgan. Reaksiya vaqtida sirt va qoplamalardagi tebranma o'zgarishlarni birinchi bo'lib fotoelektron mikroskopda suratga olgan. Uning sharafiga 2011/2012 o'quv yilida Xalqaro kimyo olimpiadasi o'tkazilgan.



Savol va topshiriqlar:

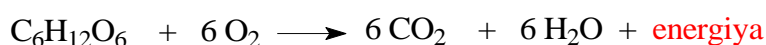
1. Nukleofil sifatida ta'sir qiladigan reagentlarni ko'rsating: a) butillitiy, b) litiy dietilamidi, d) litiy xlorid, e) litiy, f) suv, g) H_2S , h) ammiak, i) xlor?
2. Trifenilvismutning xlorbenzol bilan, etilmagniybromidning atsetaldegid bilan reaksiyalari sxemalarini yozing. Mahsulotlarni nomlang.
3. Etilmagniyodidning quyidagi moddalar bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing:
a) suv b) metanol d) metilatsetilen e) sirka kislotasi. Nima uchun barcha berilgan reaksiyalarda bir xil (qaysi?) gaz hosil bo'ladi.
4. Ixtiyoriy noorganik reagentlardan foydalanib quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring (bosqichlardan birida metallorganik birikma ishlatung!):
a) etilbromid \rightarrow butanol-2 b) etanol \rightarrow butanol-1 d) propilen \rightarrow 2-metilpentanol-2
e) 1-brompropan \rightarrow 2-metilpentanol-2 f) propilen \rightarrow vinilsirka kislotasi
g) atsetilen \rightarrow vinilmetilkarbinol h) metilatsetilen \rightarrow butin-2 kislotasi.

5-QISM

22 Bob. UGLEVODLAR

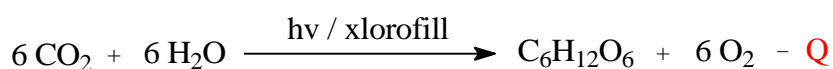
Uglevod (carbohydrate) - “uglerod” va “voda” soʻzlarining qisqartirilgan shaklidir. *Uglevodlar* umumiy formulasi koʻpincha $C_n(H_2O)_m$ ga toʻgʻri keladigan muhim tabiiy organik birikmalar boʻlib, oʻsimliklar tanasining 80%, hayvon organizmining esa 2% quruq moddasini tashkil qiladi. Yuqori molekulyar uglevod - *tsellyuloza (cellulose)* oʻsimlik hujayrasining, muramin bakteriyalarining, xitin zamburugʻ hujayralarining asosiy qurilish materiali hisoblanadi. Uglevodlar asosidagi biopolimerlar (paxta, zigʻirpoya tolasi, viskoza) insoniyatni kiyim-kechak, qurilish materiallari, yonilgʻi (yogʻoch) va oziq mahsulotlari (shakar, kraxmal) bilan taʼminlaydi.

Tirik organizmda uglevodlar metabolizm jarayonining energiya manbalari (oʻsimlikda – kraxmal, hayvonlarda – glikogen) vazifasini oʻtaydi. Bunda uglevod toʻla oksidlanadi yoki qisman oʻzgarishga uchraydi:



Glikozidlar (glucozides) uglevodlarning muhim tabiiy manbasi boʻlib, tarkibida uglevodlar bilan birga boshqa sinf birikmalari (masalan, fenollar yoki spirtlar) boʻladi. *Tanin (tannins)*larda esa uglevodlarning gidroksil guruhleri aromatik polioksikislotalar bilan efir bogʻlari hosil qiladi.

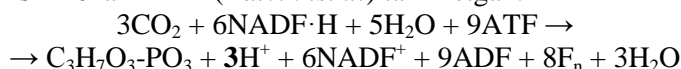
Hayvon organizmi uglevodlarni sintez qilmaydi, shuning uchun ularni oʻsimlik sifatidagi oziq ovqatlardan oladi. Oʻsimliklarda uglevodlar *fotosintez (photosynthesis)* jarayonida **yashil** pigment (xlorofill) va quyosh nuri ishtirokida CO_2 va suvdan hosil boʻladi:





M.E. Kalvin
(1911-1997)

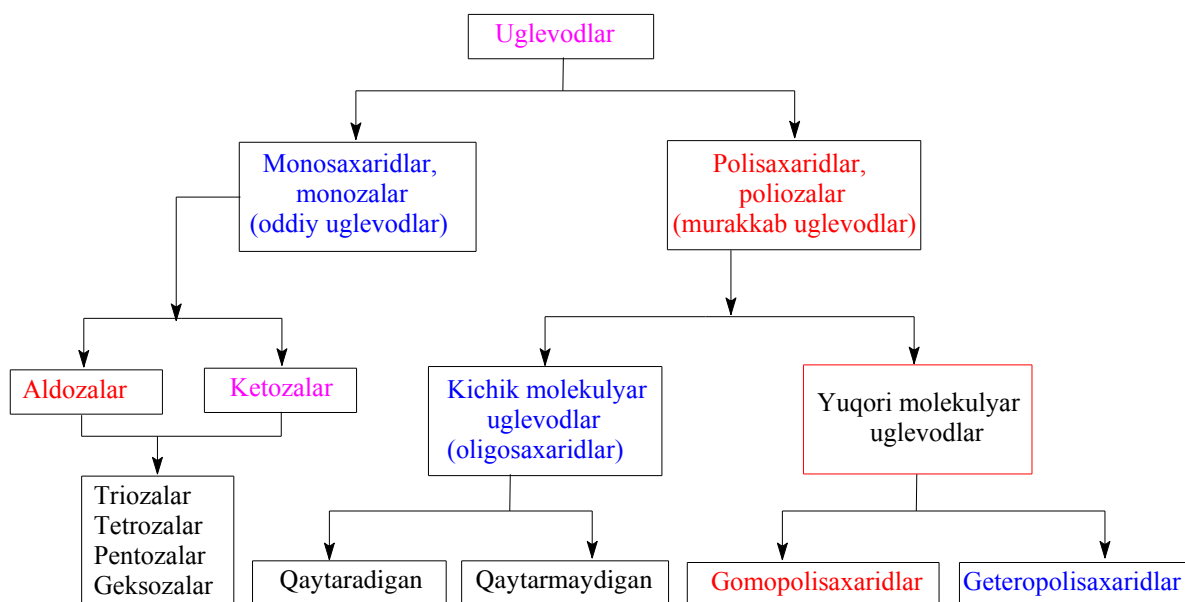
1961y Nobel mukofoti sohibi M. Kalvin (Calvin) tarkibida nishonlangan C atomi bo'lgan CO₂ ning o'simliklarda o'zlashtirilishi (fotosintez) sohasida izlanishlar olib borgan. O'simliklar fotosintezidagi CO₂ ning avtotrof o'zlashtirilish mexanizmini (*Kalvin tsikli*) taklif etgan:



1. Klassifikatsiyasi va tuzilishi

Uglevod (uglerodning gidratlari) nomi ularning dastlabki vakillarida H va O atomlari o'zaro 2:1 nisbatda (suvdagi kabi) bo'lganligidan kelib chiqqan. Ammo keyinchalik bu atomlarning nisbati boshqacha bo'lgan uglevodlar ham aniqlangan.

Uglevodlar quyidagi sinflarga bo'linadi:



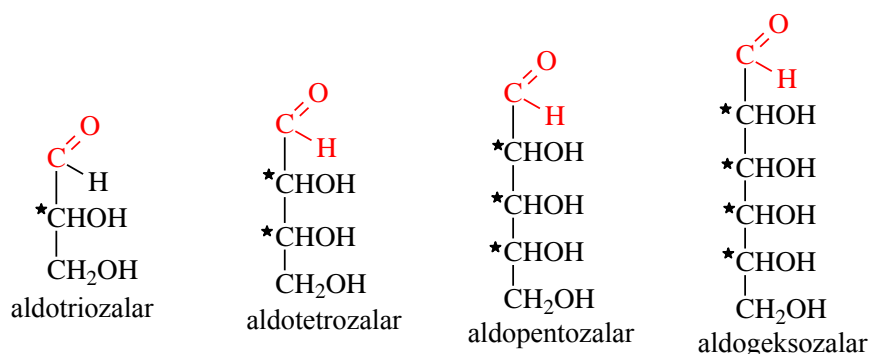
Monosaxaridlar (monosaccharides) ko'p atomli aldegid- (aldegid guruhiga ega, polioksialdegid) yoki ketospirtlardir (keton guruhiga ega, polioksiketon). Tarkibidagi C atomlarining soniga ko'ra ular tetroza (C₄), pentoza (C₅), geksoza (C₆) va h. larga bo'linadi.

Polisaxaridlar (polysaccharides) biosintez jarayonida monosaxaridlarning kondensatsiyasidan hosil bo'ladi. Polisaxaridlarning gidrolizidan esa monosaxaridlar olinadi. Polisaxaridlar qandsimon (oligosaxaridlar) va qandsimon bo'lmagan turlarga ajratiladi. *Kichik molekulyar polisaxaridlar* molekulasida 2-10ta atrofidagi monozalar qoldig'idan tashkil topadi. Ular suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mli va yorqin ifodalangan kristall tuzilishga ega. Ularning ba'zilari (maltoza,

laktoza) Cu^{2+} ionlarini (Feling suyuqligi tarkibidagi) qaytaradi va *qaytaruvchi*, boshqalari esa (saxaroza, tregaloza) Cu^{2+} ionlarini qaytarmaydi va *qaytarmaydigan* oligosaxaridlar deyiladi. *Yuqorimolekulyar* (qandsimon bo'lmagan) *polisaxaridlar* tarkibida 10dan 10000gacha monozalar qoldiqlari bo'ladi. Ular suvda erimaydigan, ta'msiz, kristall tuzilishi yorqin ifodalanmagan birikmalardir. Polisaxarid faqat bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tashkil topsa *gomopolisaxarid* (kraxmal, glikogen, tsellyuloza, inulin), turli monosaxarid qoldiqlaridan iborat bo'lsa *geteropolisaxarid* (gialuron kislotasi, xondroitinsulfatlar) deyiladi.

2. Monosaxaridlar. Aldozalar. Izomeriyasi, konfiguratsiyasi, genetik qatori

Barcha aldozalar tarkibida asimmetrik C^* atomi mavjudligi sababli bir necha optik izomerlarga ega bo'ladi. Har bir optik izomerga uning bitta optik antipodi – *enantiomeri* to'g'ri keladi, boshqalari esa *diasteromerlar* deyiladi.



Shunday qilib, ikkita trioza (2^1) bir juft antipodlardan, 4ta tetrozalar (2^2) ikki juft, 8ta pentozalar (2^3) 4 juft, 16ta geksozalar (2^4) 8 juft antipodlardan iborat. Antipodlar esa o'z navbatida o'ng (D-) yoki chap (L-) qatorga mansub bo'ladi.



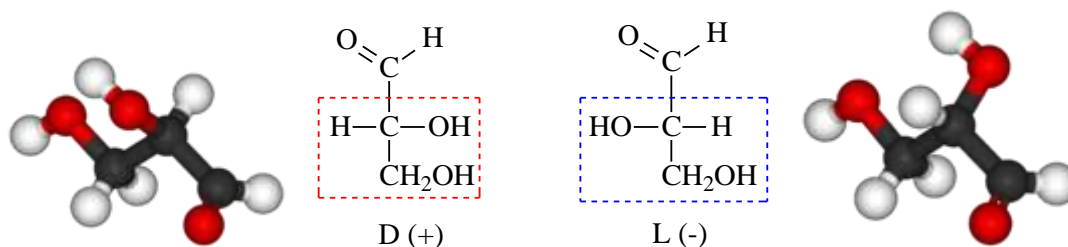
E. Fisher
(1852-1919)

1902y Nobel mukofoti sohibi, organik kimyogar E. Fisher (Fischer) fenilgidrazinni kashf etgan. Kofein, teobromin alkaloidlari, peshob kislotasi va guanin bir-biridan sintez qilinishi mumkinligini ko'rsatib bergan, ksantin, gipoksantin, adenin, purinlarni sintez qilgan. Uglevodlar stereokimyosini o'rgangan, mannoza, fruktoza va glyukozani sintez qilgan, uglevodlarning bir-biriga o'tishini isbotlagan, ularning ratsional nomenklaturasini ishlab chiqqan. Ferment faolligi substrat tuzilishiga bog'liqligini kashf qilgan (ferment-kalit, substrat qulf). Ferment sintetik izomerlaridan birining parchalashidan foydalanib ularni ajratish usulini ishlab chiqqan. Ko'p sonli D- va L-aminokislotalarni sintez qilgan. Aminokislotalar analizida efir usulini taklif etgan, valin, prolin, oksiprolinni kashf etgan. Peptid va polipeptidlar sintezi usullarini ishlab chiqqan.

Polipeptidlar peptid bog'i orqali bog'langan aminokislotalardan iboratligini isbotlagan. Oqsillar tarkibidagi aminokislotalar sonini va ularning o'zaro bog'lanish tartibini aniqlagan. Gidrolizda hosil bo'lgan aminokislotalar miqdori va turiga ko'ra oqsillarni 40dan ortiq turlarga ajratgan. E. Fisherining shogirdlaridan O. Dils, A. Vindaus, F. Pregl, O. Warburg va shogirdlarining shogirdlari - A. Butenandt, K. Alder, G. Krebs, G. Teorellar Nobel mukofoti sovrindorlari bo'lishgan.

Aldozalar yaxshi o'rganilgan bo'lib, ularning ba'zilar tabiiy mahsulotlardan ajratilgan, boshqalari esa sintez qilingan. Ma'lum aldotalarning barchasi uchun nisbiy konfiguratsiya – asimmetrik C ga nisbatan o'rinbosarlarning fazoda joylashishi (D-glitserin aldegid konfiguratsiyasiga nisbatan) aniqlangan.

Yuqorida aytib o'tilganidek, monozalar konfiguratsiyasini tasvirlashda *Fisher proeksion formulalari* ishlatiladi. Bunda C zanjiri vertikal holda yoziladi, uning oxirlariga birinchi va so'ngi funktsional guruhlar joylashtiriladi (aldegid guruh doim tepada yoziladi). H va OH guruhlar zanjirga nisbatan ularning fazoviy holatiga qarab o'ng yoki chapda joylashtiriladi. Glitserin aldegid 2ta enantiomer (antipod)lardan iborat:

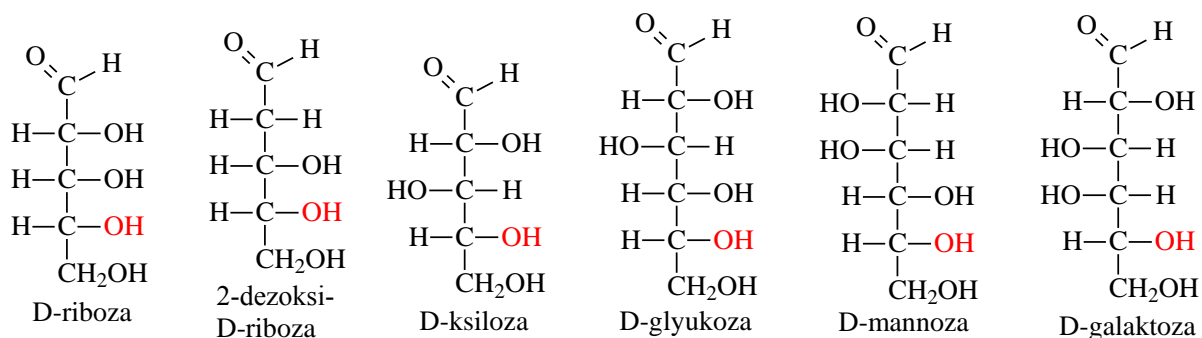


Monosaxaridning qaysi genetik qatorga kirishini aniqlashda oxirgi asimmetrik C atomiga qaraladi. Agar u D-glitserin aldegidiga mos kelsa (OH guruh o'ngda), D-qatorga, L-glitserin aldegidiga mos kelganida esa (OH guruh chapda) L-qatorga mansub deyiladi.

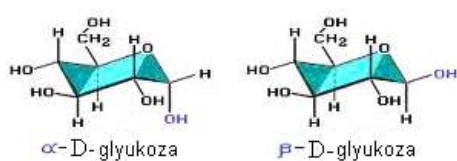
Monosaxarid eritmalarining qutblangan nur tekisligini burish yo'nalishi barcha asimmetrik C atomlari konfiguratsiyasiga bog'liq. Shuning uchun genetik qatorlar D,L harflari bilan, burilish yo'nalishi esa (+) (o'ngga) va (-) (chapga) ishoralar bilan ko'rsatiladi.

Karbonil guruhga qo'shni bo'lgan asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi bo'yicha bir-biridan farqlanuvchi aldotalar *epimerlar* deb ataladi. Umumiy holda faqat bitta asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi bilan farq qiluvchi optik izomerlar *epimerlar* deyiladi. Uglevodlar kimyosida esa yuqoridagi ta'rif qo'llaniladi.

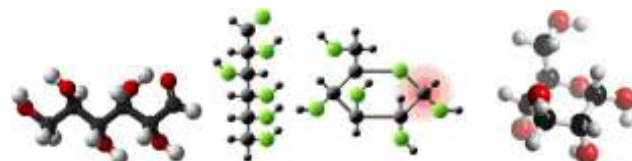
Tabiatda pentoza va geksozalar keng tarqalgan. Aldopentozalardan D-riboza va D-dezoksiriboza nuklein kislotalari tarkibiga kiradi, D-ksiloza esa pentozan polisaxaridlari tarkibida bo'ladi:



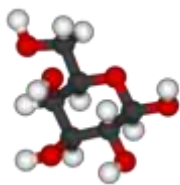
Aldogeksozalardan D-glyukoza, D-mannoza va D-galaktozalar keng tarqalgan. Aksariyat tabiiy monosaxaridlar D-qatorga mansub bo'ladi (oldingi bobga qarang).



D-glyukozaning yopiq zanjirli izomerlari



D-glyukoza - ochiq va yopiq zanjirli shakllarining modellari



galaktoza modeli

3. Monosaxaridlarning yopiq zanjirli shakllari. Tautomeriya

Ayrim monosaxaridlarning fuksinsulfit kislota bilan xarakterli reaksiya bermasligi va NaHSO_3 bilan juda sekin reaksiyaga kirishishi kabi xossalarini ularning oksialdegid yoki oksiketon tuzilishdagi formulalari orqali tushuntirib bo'lmaydi. Shuningdek, monosaxaridlar uchun ba'zi -OH guruhlarining boshqalariga nisbatan faol bo'lishi, ikki karra ko'p sondagi izomerlar mavjudligi, mutarotatsiya (quyiroqqa qarang) hodisalari kuzatiladi.

Bunday qarama-qarshilik monosaxaridlarning 2 xil: aldegidospirt (yoki ketonospirt) va yopiq zanjirli ichki poluatsetal shakllarda bo'lishi bilan tushuntiriladi. Kristall holdagi monosaxaridlar (monozalar) yopiq zanjirli shaklda, eritmada esa dinamik muvozanatdagi yopiq va ochiq zanjirli (okso-shakl) shakllarda bo'ladi. Eritmadagi dinamik muvozanat *halqa-zanjir tautomeriyasi* deyiladi. Shuning uchun monosaxaridlar sharoitga bog'liq holda oksialdegid, oksiketon va yarim atsetal sifatida reaksiyalarga kirishadi. Muvozanat reaksiyaga

kirishayotgan shakl tomon siljiydi, natijada butun monosaxarid bitta shakl bo'yicha mahsulot hosil qiladi. Halqali shakllarning hosil bo'lishi aldegid guruhi va C₅-gidroksil guruhining (ba'zan C₄-gidroksil guruhining) o'zaro ta'siri natijasidir. Bunda C₅-gidroksil guruhidagi H atomi aldegid guruhning O atomiga π -bog'ning uzilishi hisobiga birikadi, yangi hosil bo'lgan OH guruh *yarimatsetal* yoki *glikozid gidroksili* deyiladi. C₅-gidroksil guruhidan H atomi chiqib ketgandan keyin uning O atomi aldegid guruhining C₁-atomi bilan bog'lanadi. Natijada C₁ va C₅ atomlarini bog'lovchi, 6 a'zoli halqa hosil qiluvchi O ko'prigi yuzaga keladi. Hosil bo'lgan birikma tuzilishi jihatidan ichki halqali yarimatsetallarga kiradi. Monosaxaridlarning 6 a'zoli halqalari δ -*oksidli*, 5 a'zoli halqalari esa γ -*oksidli yarimatsetallar* deb ataladi.

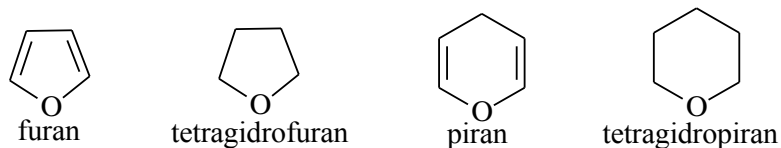
Yarimatsetal shaklda aldegid guruhi bo'lmaydi. Molekulada yangi asimmetrik C atomi (C₁) yuzaga keldi. Ochiq zanjir holatidan halqali shaklga o'tilganida ikkita tsiklik yarimatsetal shakllar hosil bo'ladi. Ular bir-biridan glikozid OH guruhining fazoviy joylanishi bilan farq qiladi.

Glikozid gidroksili monozaning konfiguratsiyasini belgilovchi OH guruh bilan bir tomonda (*tsis*-) joylashganda α -shakl, unga nisbatan qarama-qarshi tomonda (*trans*-) joylashganida esa β -shakl yuzaga keladi. α - va β -shakllar antipodlar emas, balki diastereomerlardir. Birinchi C atomi atrofidagi konfiguratsiya bilan bir-biridan farqlanuvchi diastereomer aldozalar *anomerlar* deyiladi (diastereomerlarning xususiy holati). Anomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari turlicha bo'ladi. Masalan, α -glyukoza (suyuq.T. 146°C) β -D-glyukozaga (suyuq.T. 149°C) nisbatan suvda qiyin eriydi.

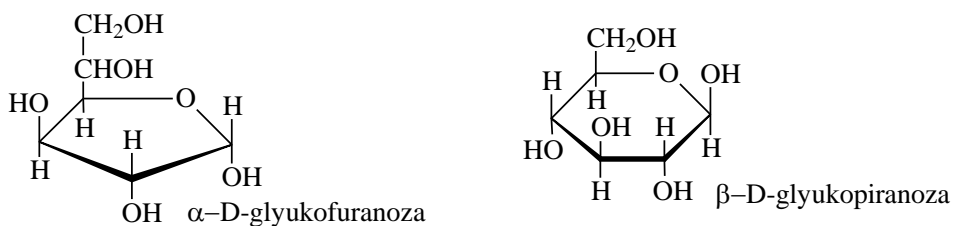
Monozalarning aldegid guruhi C₄-gidroksil guruhi bilan ta'sirlashganida C₁ va C₄ atomlari O ko'prigi vositasida o'zaro bog'lanadi va 5 a'zoli halqa hosil qiladi.

Monozalarning halqali shakllarida bitta asimmetrik C atomi ortiqcha, shu sababli ulardagi optik izomerlar soni 2 marta ortiq (α - va β -shakllar hisobiga) bo'ladi. Bu esa haqiqatda mavjud bo'lgan izomerlar soniga to'g'ri kelmaydi.

Monosaxaridlarning yarimatsetal shakllarini qulay yozish va nomlash uchun Xeours ularni gidrogenlangan piran va furan hosilalari deb qarashni taklif qildi:

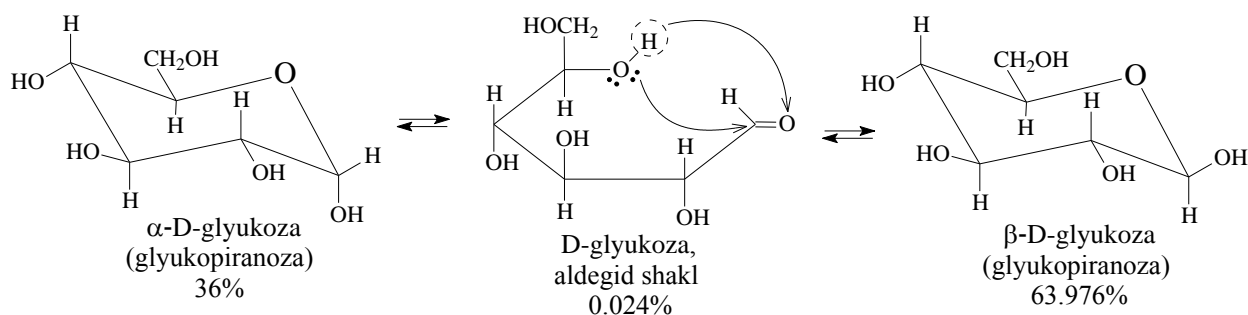


Unga ko'ra 5 a'zoli halqaga ega monosaxaridlar *furanozalar*, 6 a'zolilari esa *piranozalar* deyiladi. Halqani nomlashdan oldin uglevod qism ko'rsatiladi. Masalan, *glyukofuranoza*, *glyukopiranoza*:



Kristall holatda monosaxaridlar furanoza va piranozalar shaklida mavjud bo'ladi. Eritmada esa erituvchi ta'sirida ularning bir qismi ochiq zanjir shakliga o'tadi. Bu jarayon halqa hosil bo'lishiga teskari yo'nalishda sodir bo'ladi: kislorod ko'prigi uziladi, yarimatsetal gidroksilidagi H atomi ko'prikning O atomiga bog'lanadi va C₅ dagi OH guruhni hosil qiladi. Glikozid gidroksilidagi O atomi H ajralganidan keyin C₁ bilan qo'sh bog' orqali bog'lanadi va aldegid shakliga o'tadi. Molekulalarning bir qismi yana yarimatsetal shaklga o'tib, α - va β -shakllar hosil bo'ladi. Bunda 6 a'zoli halqalar bilan bir qatorda 5 a'zoli halqalar ham hosil bo'ladi.

Eritmadagi *tautomeriya* sababli ma'lum vaqtdan so'ng dinamik muvozanat qaror topadi va har bir shaklning miqdori o'zgarmas holga keladi. Bunday muvozanatda aldozalar asosan piranoza shaklida bo'lishi aniqlangan. Ulardagi aldegid shakllar 0.02-0.4% bo'lib, ularning kamligidan monosaxaridlar aldegidlarga xos sifat reaksiya bermasligi ham mumkin.



4. Mutarotatsiya

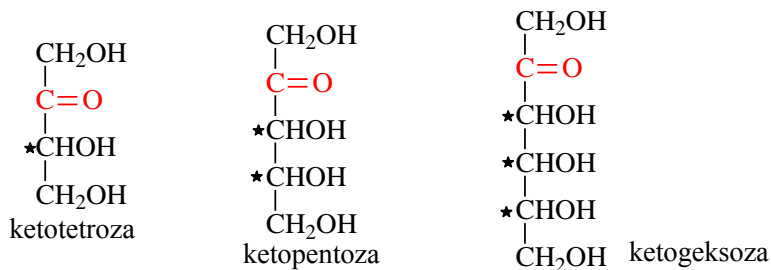
Toza holdagi α -D-glyukozani ($[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$) suvda eritilganda biroz vaqt o'tib aldegid shakllar, undan esa yana α - va β -shakllar (β -D-glyukoza uchun $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$) hosil bo'ladi. Muvozanat o'rnatilgunga qadar α -shakl kamayib, β -shakl ortadi. Buning tashqi alomati sifatida burish burchagining $+113^\circ$ dan $+52^\circ$ gacha o'zgarishini ko'rsatish mumkin.

Shuningdek, toza holdagi β -D-glyukozani ($[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$) suvda eritilganda ham yuqoridagi kabi holat kuzatiladi. Molekularning bir qismi aldegid shaklga, so'ngra α - va β -shakllarga o'tadi. Muvozanat o'rnatilgunga qadar burish burchagi $+19^\circ$ dan $+52^\circ$ ga qadar ortadi. Muvozanat holatida barcha tautomer shakllar ma'lum miqdorlarda mavjud bo'ladi.

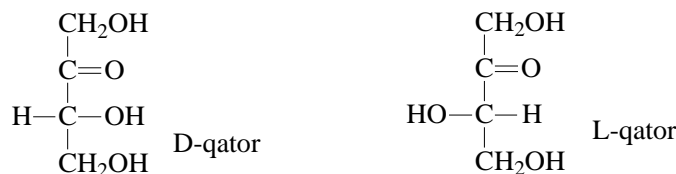
Shunday qilib, yangi tayyorlangan uglevod eritmasi burish burchagining o'zgarishi sodir bo'ladi va u *mutarotatsiya* deyiladi. U tautomer (halqa-zanjir tautomeriyasi) shakllarning muvozanat o'rnatilgunga qadar bir-biriga o'tishi bilan bog'liq. *Mutarotatsiya* yarim atsetal C atomi mavjudligi sababli uglevodning ochiq va yopiq zanjir shakllari orasida muvozanat o'rnatilishi va optik faollikning o'zgarishidir.

5. Ketozalar

Ketozalar C atomlari soniga ko'ra tetrozalar, pentozalar, geksozalar va h. turlarga bo'linadi. Ular tegishli aldotalarning izomerlaridir:

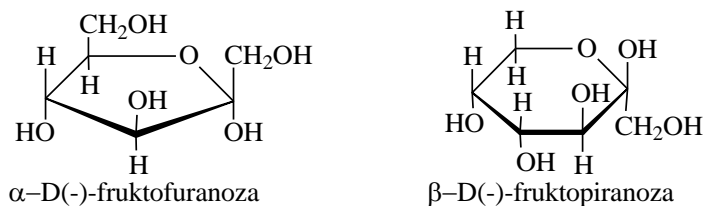


Ketozalardagi asimmetrik C atomlari soni tegishli aldozalarga nisbatan bittaga kam, shu sababli ularning optik izomerlari soni ham kam bo'ladi. Ketotetrozada 2ta, ketopentozada $2^2=4$ ta, ketogeksozada esa $2^3=8$ ta izomer bor. Bu optik izomerlar L- va D-qatorlarga mansub bo'lib, ularning qaysi qatorga tegishli ekanligi esa oxirgi (CO guruhdan boshlab hisoblaganda) asimmetrik C atomi gidroksilining joylashishini boshqa monosaxaridlar kabi tegishli glitserin aldegidiga nisbatan solishtirib aniqlanadi:

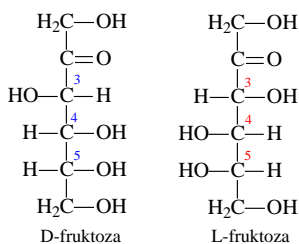
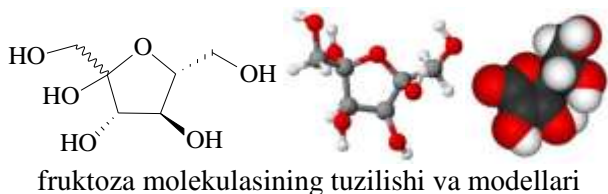


Ketozalar ham ochiq keton (*okso-shakl*) va yopiq yarimatsetal (*ketal*) shakllarda mavjud bo'ladi. Halqalanishda CO guruhga π -bog'ning uzilishi hisobiga OH guruh birikadi. Karbonil guruh C_5 gidroksili bilan bog'langanda furanoza, C_6 gidroksili bilan bog'lansa piranoza halqalari hosil bo'ladi. Yarimatsetal (glikozid) gidroksili C_2 atomida yuzaga keladi. Ochiq shakl orqali α - va β - yopiq halqali shakllar bir-biriga o'tishining tashqi alomati - *mutarotatsiya* hodisasi kuzatiladi.

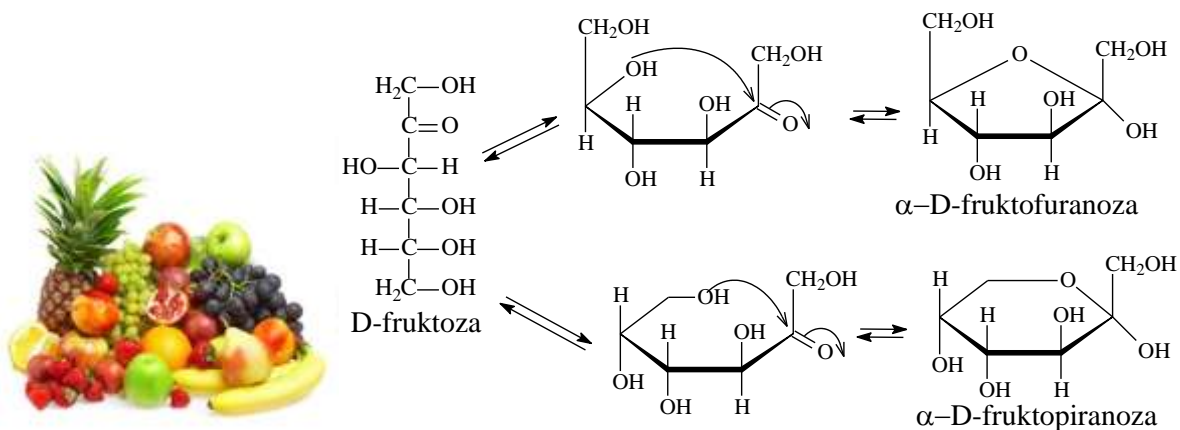
Ketozalarning ochiq zanjir shakllarini tasvirlashda Fisherning proektsion formulalari, halqali shakllarda esa Xeours formulalari qo'llaniladi:



Fruktoza ham ochiq va yopiq zanjirli (α -D-fruktofuranoza va α -D-fruktopiranoza) izomerlar shaklida bo'ladi:

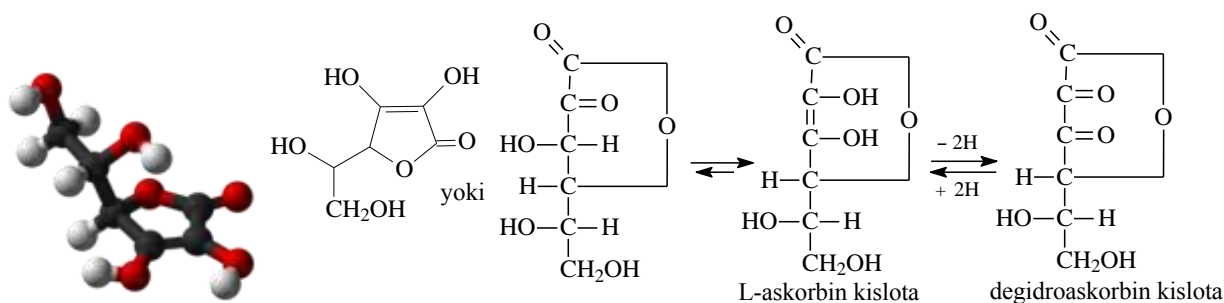


fruktoza kristallari



1969y Finlyandiyada oq kristall fruktoza birinchi marta sotuvga chiqarilgan. U tabiiy shakar bo'lib, asal, meva va sabzavotlar tarkibida bo'ladi.

L-qatorga mansub askorbin kislota (vitamin C) tuzilishi monosaxaridlarnikiga o'xshash. Uning tarkibidagi 2ta enol OH guruhlariga kislota xossasiga ega, ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladi. Askorbin kislota kuchli qaytaruvchi, u kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oson oksidlanib degidroaskorbin kislotani hosil qiladi:



U.N. Xeuors
(1883-1950)

1937y Nobel mukofoti sovrindori U.N. Xeuors (Haworth)ning asosiy ilmiy ishlari uglevodlar kimyosiga bag'ishlangan. Ko'pgina uglevodlarning tuzilishini o'rganib sintezini amalga oshirgan (maltoza, laktoza, kraxmal, tsellyuloza). Uglevodlar nomenklaturasini takomillastirgan. Askorbin kislotani sintez qilgan. Fanga "konformatsiya" tushunchasini kiritgan.

Tabiatda keng tarqalgan *askorbin kislota* (tsingaga qarshi vitamin) namatak mevasining 100 gramida 1g. gacha, limonda 50mg, petrushkada 150mg miqdorda uchraydi. Inson organizmining askorbin kislotaga bo'lgan kunlik ehtiyoji 70mg.gga teng. Askorbin kislota qizdirishga nisbatan beqaror, uni ochiq havoda uzoq saqlab ham bo'lmaydi. Uni D-sorbit asosida sanoat miqyosida sintez qilish usuli yo'lga qo'yilgan. C vitamini konservant xossaga ega bo'lib, quruq sut ishlab chiqarish va mevalarni konservalashda ishlatiladi.



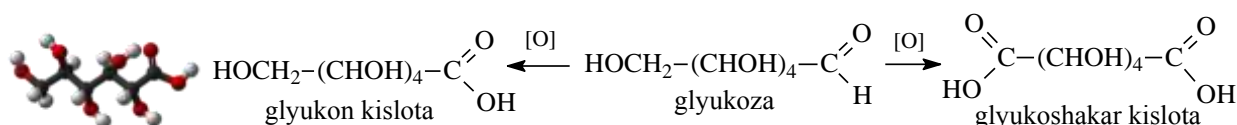
P. Karrer
(1889-1971)

1937y Nobel mukofoti sovrindori, organik va biokimyogar, matematik P. Karrer metallarning kompleks tuzlari farmakologiyasi va kimyosini o'rgangan, kumush-salvarsan komplekslarini olgan. Faol tabiiy birikmalar tuzilishini o'rgangan va sintez qilgan (uglevodlar, alkaloidlar, letsitinlar, antotsianidinlar, karotinoidlar, vitaminlar: A, B₂, E, K, B₁ va ularning koferment shakllari).

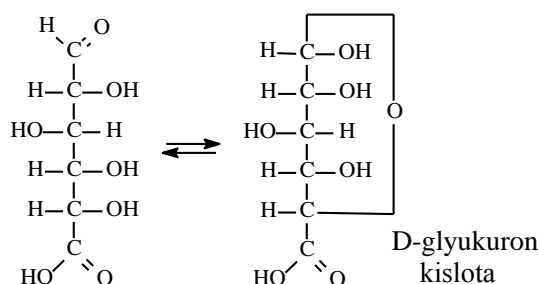
6. Monosaxaridlarning xossalari

Monosaxaridlarning kimyoviy xossalarini ularning tarkibidagi karbonil guruhi (ochiq zanjirli shaklda), yarimatsetal gidroksil (yopiq zanjirli shaklda) va spirt OH guruhlari belgilab beradi.

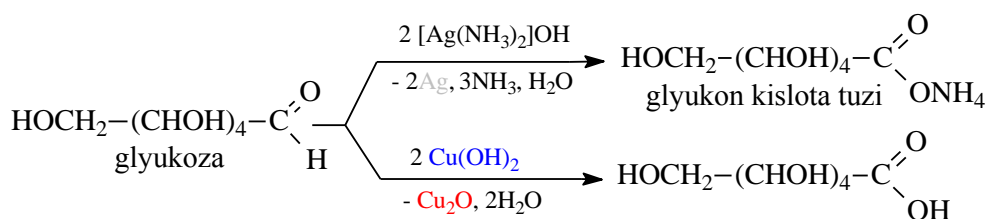
1. Aldozalar bromli suv ta'sirida oksidlanganda bir asosli polioksikislotalar – aldona (glyukon) kislotalari hosil bo'ladi. Masalan, glyukoza dan glyukon kislota, mannozadan mannon kislotalar olinadi:



Nisbatan kuchliroq oksidlovchi (masalan, konts. HNO₃) ta'sirida esa ular ikki asosli oksikislotalarga (glyukoshakar kislotasiga) o'tadi. Turli oksidlovchilar ta'sirida turlicha mahsulotlar hosil bo'lishi monosaxaridlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Yuqoridagi reaksiyalarda olingan bir va ikki asosli polioksikislotalar tarkibida karbonil guruh mavjud bo'lmaganligi sababli halqa-zanjir tautomeriyasi kuzatilmaydi. Ulardan farqli o'laroq, tabiatda keng tarqalgan *uron kislotalarida* – polioksialdegid-kislotalarda shunday tautomeriya bo'ladi:



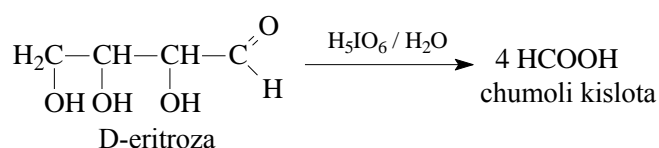
Tollens reagenti [Ag(NH₃)₂OH] ta'sirida glyukoza kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi va glyukon kislota hosil bo'ladi:



Benedikt-Feling reagenti (ishqoriy sharoitda Cu^{2+} tutgan **havorang** eritma) ta'sirida monosaxaridning glyukon kislotaga o'tishi va g'ishtsimon-**qizil** cho'kma (Cu_2O) tushishi oson oksidlanuvchi aldegid guruh yoki α -gidroksioksoguruh (fruktozada) mavjudligini bildiradi.

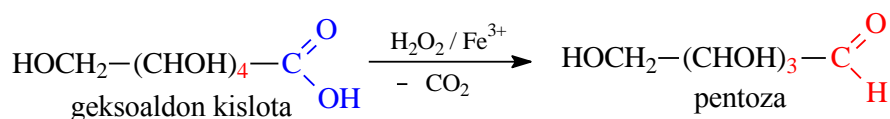
Kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadigan va Benedikt-Feling reagenti bilan **qizil** cho'kma hosil qiluvchi mono- va disaxaridlar *qaytaradigan*, bunday reaksiyalarga kirishmaydiganlari esa *qaytarmaydigan* saxaridlar deyiladi.

Peryodat kislotasi ta'sirida boradigan oksidlanishda monosaxaridlarning barcha C-C zanjirlari uziladi:



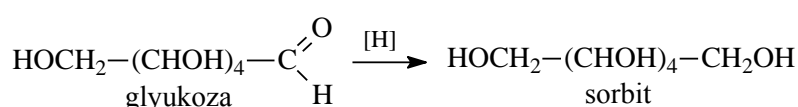
Shu maqsadda organik erituvchidagi qo'rg'oshin tetraatsetat ham ishlatiladi.

2. Aldon kislotasini (yoki uning kaltsiyli tuzini) Fe^{3+} ionlari ishtirokida H_2O_2 ta'sirida oksidlanganda C atomlari soni dastlabki moddaga nisbatan 1taga kam bo'lgan (*zanjir qisqarishi*) aldoza hosil bo'ladi (Ruff usuli). Masalan:



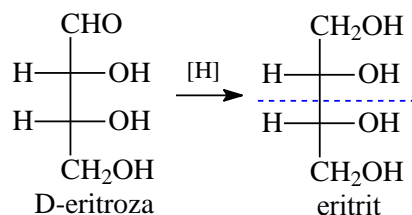
Reaksiya dastlab bromli suv ta'sirida aldon kislotani oksidlash orqali amalga oshiriladi.

3. Monosaxaridlar qaytarilganda *ko'p atomli spirt (aldit)lar* hosil bo'ladi. Masalan, glyukozaning qaytarilishidan 6 atomli spirt – sorbit olinadi:

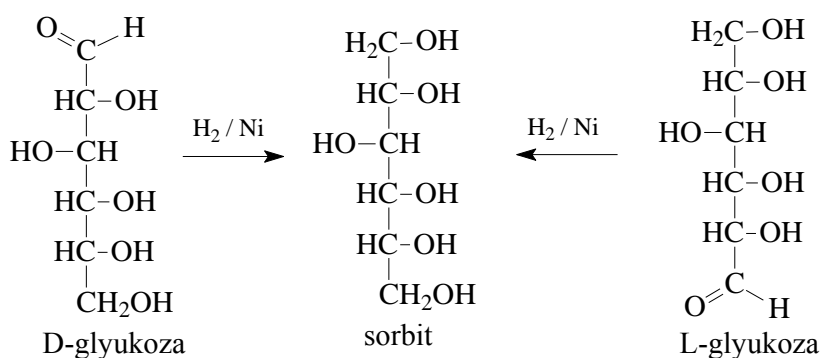


Qaytaruvchilar sifatida laboratoriyada NaBH_4 , sanoatda H_2/Pt ishlatiladi. Shu usulda shakar o'rnini bosuvchi sorbit va D-ksilozadan ksilit olinadi. Aldozalarning

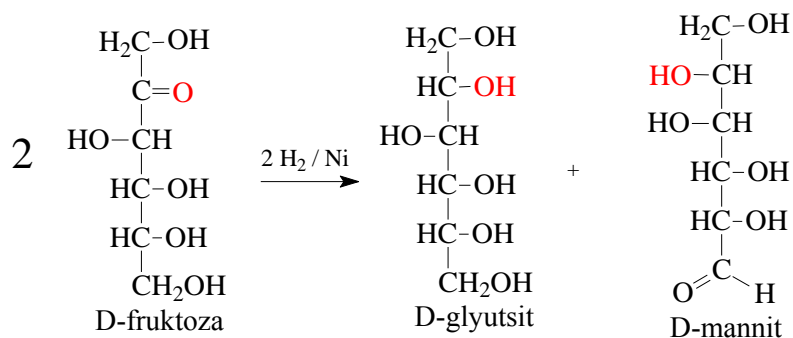
qaytarilishidan zanjir oxirlaridagi funktsional guruhlar bir xil bo'lib qoladi. Natijada ba'zi aldozalardan (eritroza, riboza, ksiloza, alloza, galaktoza) optik faol bo'lmagan *mezo*-shakllar hosil bo'ladi. Masalan:



Turli aldozalarning qaytarilishidan bitta spirtni olish mumkin. Masalan, D- va L-glyukozalar qaytarilganda bitta mahsulot – sorbit (D-glyutsit) hosil bo'ladi:

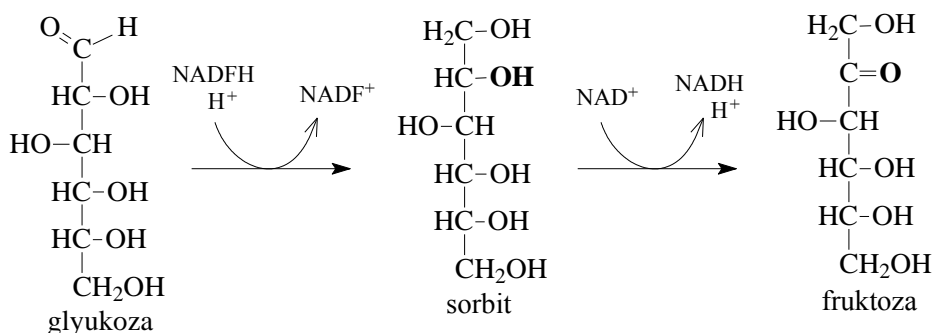


Aldozalardagi aldegid guruhning qaytarilishidan farqli ravishda ketozalardagi ketoguruh qaytarilganda yangi xiral markaz paydo bo'ladi va miqdorlari o'zaro teng bo'lmagan diastereomer spirtlar (alditlar) aralashmasi (C-2 bo'yicha epimerlar) hosil bo'ladi. Masalan, D-fruktoza qaytarilganda sorbit va D-mannit aralashmasi olinadi:

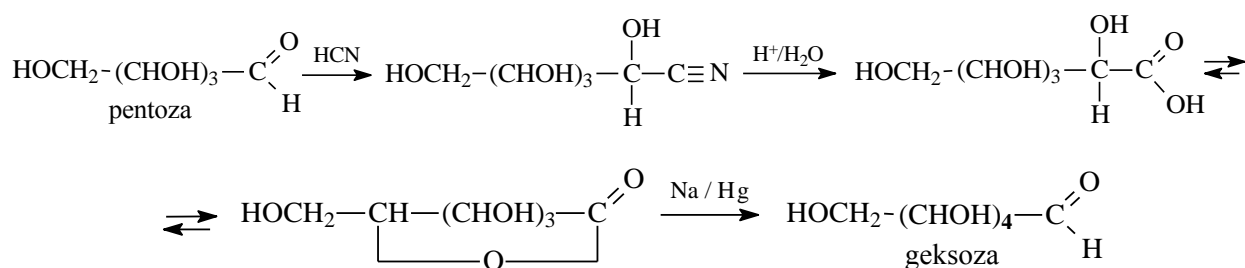


Glyutsitlar orasidagi bunday konfiguratsion bog'liqlik monosaxaridlarning stereokimyoviy konfiguratsiyasini aniqlashda ishlatiladi. Yuqoridagi reaksiya D-fruktoza, D-glyukoza va D-mannozalarning xiral C-2, C-3 va C-4 markazlari bir xil konfiguratsiyaga ega ekanligini tasdiqlaydi. Inson jigarida fruktoza polioll transformatsiyasi orqali glyukoza o'tadi. Fruktoza sorbitgacha qaytariladi, sorbit

degidrogenlanishidan glyukoza hosil bo'ladi. Glyukoza ning sorbitgacha qaytarilishi va uning degidrogenlanishidan fruktoza hosil bo'lishi qandli diabet kasalligida kuzatiladigan zararli jarayondir. Sorbit va fruktoza ning to'qimalarda to'planishi osmotik bosim muvozanatining buzilishi va hujayralarning zararlanishiga olib keladi:

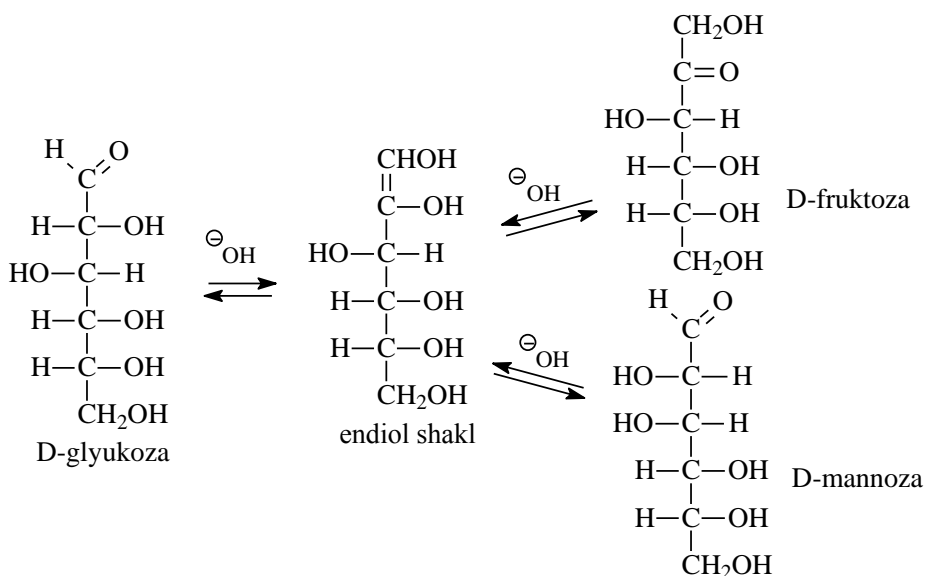


4. Aldozalarga HCN birikishidan tegishli tsiangidrin, uning gidrolizidan esa aldol kislota hosil bo'ladi. Aldol kislotaning yopiq halqali shaklini qaytarish orqali dastlabki moddaga nisbatan 1 ta C atomi ko'p (zanjir uzayishi) aldoza olish mumkin (Kiliani-Fisher usuli):



Zanjir uzayish yoki qisqarish jarayonlarida molekulaning asosiy konfiguratsiyasi o'zgarmaganligi sababli bunday reaksiyalar yordamida monosaxaridlarning konfiguratsiyasi aniqlanadi.

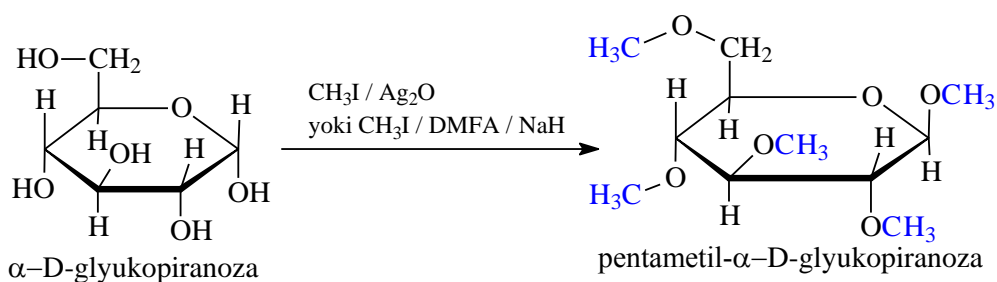
5. Organik asoslar yoki suyultirilgan ishqor eritmaları ta'sirida qizdirilganda epimer aldozalari bir-biriga va tegishli ketozaga o'tadi. Masalan, D-glyukoza ni 2M NaOH eritmasi bilan qizdirilganida D-glyukoza, D-mannoza (epimer) va D-fruktozalari aralashmasi olinadi. Bunday *epimerlanish jarayoni* uglevodning ishqor ta'sirida enollanishidan kelib chiqadi. D-glyukoza, D-mannoza (epimer) va D-fruktozalari enollanishidan yagona endiol hosil bo'ladi. Epimerlanish qaytar jarayon hisoblanadi:



Kuchli ishqor eritmalari ta'sirida monosaxaridlar parchalanadi va ularning eritmasi qo'ng'ir tusga kiradi.

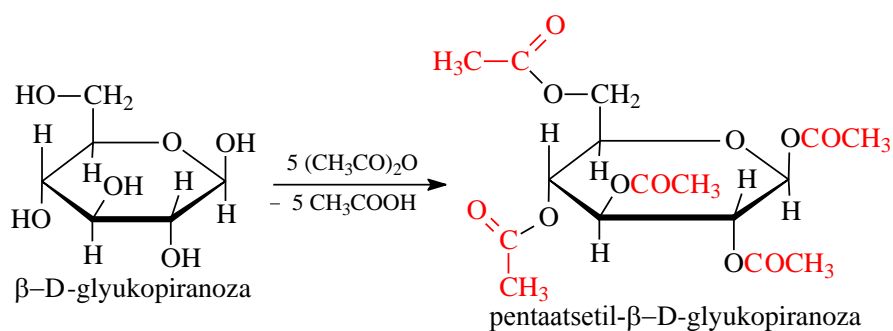
6. Metall (ishqoriy, ishqoriy-yer, mis va b.) alkogolyatlari ta'sirida monosaxaridlardagi gidroksil guruh H atomlari (avvalo yarimatsetal gidroksilidagi H atomlari) metall ionlariga almashinadi. Bunda uglevod tuzlari – *saxaratlar* hosil bo'ladi.

7. Alkillovchi agentlar ta'sirida monosaxaridlarning O-alkilhosilalarini olish mumkin (Kun):



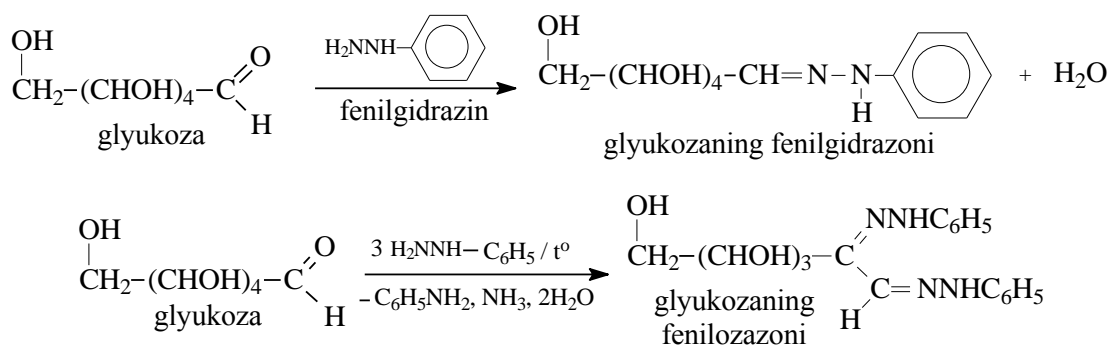
Glyukozaaning metanoldagi eritmasi orqali HCl gazi o'tkazilganda anomer metilatsetallar (1-C atomidagi metoksil guruh aksial yoki ekvatorial joylashishi bilan farq qiladi) aralashmasi hosil bo'ladi.

8. Monosaxaridlarga yoki saxaratlarga atsillovchi agentlar ta'sir qilinganda ularning yopiq zanjirli shaklining murakkab efirlari olinadi. Masalan:



Ushbu reaksiyani ortiqcha miqdordagi sirka anhidridining kuchsiz asoslar (CH_3COONa , piridin) ishtirokida monosaxaridlarga ta'siri orqali amalga oshirish mumkin. Alkillashdan farqli o'laroq (keyingi bo'limga qarang) barcha OH guruhlarining atsillanishi bir xil sharoitda boradi.

9. Aldozalardagi aldegid guruhi gidroksilamin va fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, glyukoza ga oddiy sharoitda fenilgidrazin ta'sirida uning fenilgidrazoni, ortiqcha fenilgidrazon bilan qizdirilganda esa fenilozazoni (sariq cho'kma) hosil bo'ladi:



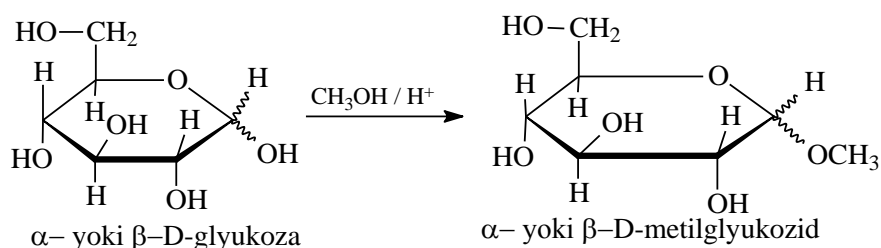
Ammo keyingi -OH guruhlar bunday reaksiyalarga kirishmaydi.

Alditlar (alditollar) $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{CH}_2\text{OH}$ - atsiklik poliollar bo'lib, aldozalardagi -CHO guruhning qaytarilish mahsulotlari hisoblanadi. Ularning dastlabki vakili *glitserindir*. Ularni nomlashda *-oza* qo'shimcha o'rnida *-it* qo'shimchasi ishlatiladi. Masalan, *glyukoza* → *glyutsit*. Ularning tarixiy nomlari ham ishlatiladi. Masalan, *sorbit* (glyutsit), *adonit* (ribit) va h.k. Tabiatda keng tarqalgan alditlar dastlab ajratilgan o'simlik nomini saqlanib qolgan. Masalan, *sorbit* lot. *sorbus* – chetan daraxti (рябина)dan ajratilgan. Aldit 2ta aldoza yoki aldoza va ketoza fragmentlari kombinatsiyasidan iborat bo'lsa, C zanjiri uzunligi ko'rsatilgan holda nomlanadi. Masalan, D-glitsero-L-galaktogepitit (D-glycero-L-galacto-Heptitol). Glitserindan tashqari alditlar shirin ta'mli rangsiz kristall

moddalar bo'lib, suvda eriydi. Kislotali va ishqoriy muhitda alditlar tegishli aldoza va ketozalarga nisbatan barqaror bo'ladi. Alditlarni stereoselektiv olishning sanoatdagi umumiy usuli aldozalarni Reney nikeli yordamida katalitik gidrogenlashdir. Aldozalarning terminal karbonil guruhini qaytarish molekulaning fazoviy konfiguratsiyasiga ta'sir qilmaydi va alditning yagona stereoizomeri hosil bo'ladi. Pentoza va geksoza hosilalari bo'lgan pentitlar va geksitlar shakar almashtiruvchilari sifatida, qandli diabet bemorlari parhezida (masalan ksilit, mannit va sorbit) ishlatiladi. Shu maqsadda disaxaridlarning qaytarilish mahsulotlari bo'lgan alditlarning glikozidlari ham ishlatiladi.

7. Glikozidlar

Tsiklik monosaxaridning yarimatsetal gidroksilidagi H atomining almashinishi natijasida *glikozidlar* hosil bo'ladi. Masalan, kislotali muhitda glyukozaga metanol ta'sir qilinganda metilglyukozid olinadi:

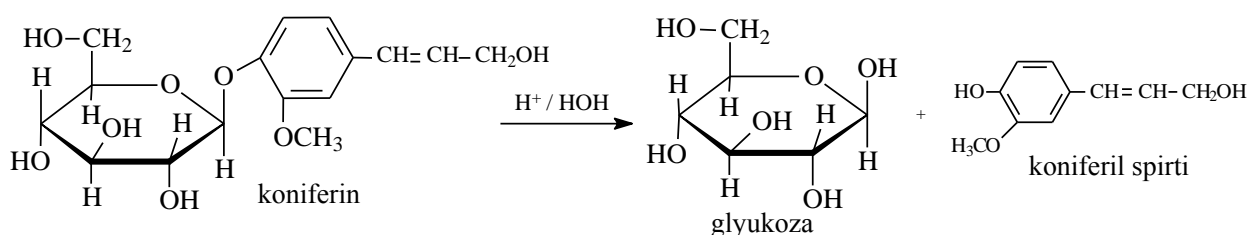


Kun usuli bo'yicha boshqa gidroksil guruhlarni alkillash uchun reaksiya sharoitini o'zgartirish zarur. Masalan, pentametil hosilalar olish uchun uglevodga ishqor eritmasida dimetilsulfat ta'sir qilinadi. Reaksiya gidroksil guruhlardan alkoksid-ionlari hosil bo'lishi va uning alkillanishi bilan boradi.

E.S. Kondratenko (1927) triterpen glikozidlari (*Gypsophilla perfoliata*, *Gleditchia triacanthos*, *Allochrusa gypsophiloides* o'simliklaridan) va rotenoidlar kimyosini o'rgangan. Rotenoidlar *Amorpha* o'simligi tarkibida bo'lib, biologik faol birikmalardir. Baliqlarga nisbatan zaharli ta'sirga ega. E.S. Kondratenko *Amorpha* o'simligidan bir necha moddalar qatorida amorfin glikozidi va amorfigeninlarni ajratib olgan va tuzilishini o'rgangan. Sedativ ta'sirga ega Amorfin preparati yaratgan. Piyozning 8ta navi uglevod tarkibi, saponin saqlovchi o'simlik polisaxaridlarini o'rgangan. *Kupenaning* 3 navidagi mono- va oligosaxaridlar, suvda eruvchan polisaxaridlari, pektin moddalari va

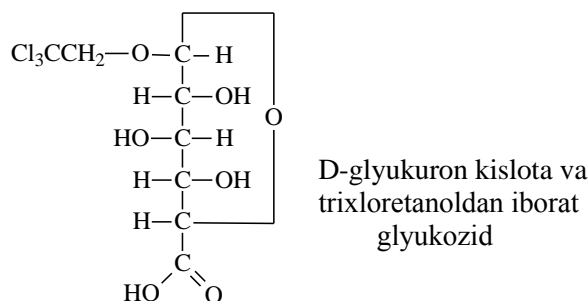
gemitsellyulozlar tadqiq etilgan. *Eremurus* uglevodlaridan 2ta glyukomannan va 2ta glyukofruktanning birlamchi tuzilishi aniqlangan.

O'simlik tarkibida keng tarqalgan tabiiy glikozidlarda shakar qism sifatida β -glikozid shaklidagi glyukoza qatnashadi. Molekulaning uglevod bo'lmagan qismi - *aglikon* odatda murakkab tuzilishga ega bo'ladi. Glikozidlar mana shu aglikon qismiga ko'ra sinflarga ajratiladi. Masalan, *koniferin* glikozidida (O-glikozid) glyukozaning koniferil spirti bilan bog'langanligi uni gidroliz qilish orqali tasdiqlanadi:



Uglevod qismga aglikon N-atomi orqali bog'lansa (masalan, nukleozidlar) *N-glikozidlar* deyiladi.

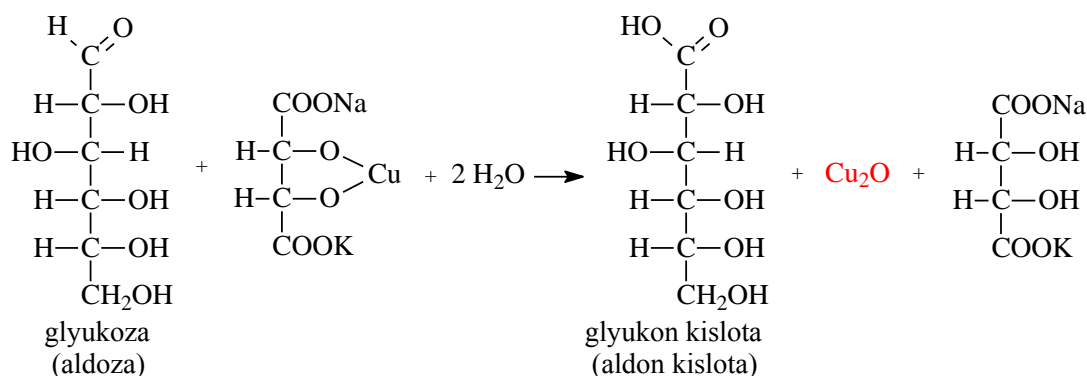
Glikozidlar tarkibida erkin yarimatsetal gidroksili mavjud bo'lmaganligi sababli ularning neytral suvli eritmalarida tautomeriya, mutoratsiya hodisalari kuzatilmaydi, shuningdek, ular qaytaruvchi xossaga ega emas. Ularning yarimatsetal gidroksili bo'yicha gidrolizi yumshoq sharoitlarda boradi, bunda monosaxarid va tegishli aglikon hosil bo'ladi. Uron kislotalari ham glikozidlar hosil qiladi. Organizmdagi zararli moddalarning glikozid shaklida bog'lanib, peshob orqali chiqib ketishi tufayli ular metabolizm jarayonida katta ahamiyatga ega:



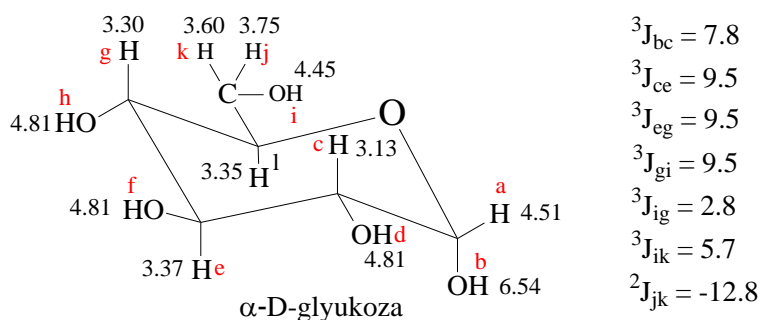
8. Monosaxaridlar tuzilishini aniqlash

Uglevod tarkibidagi $-OH$ va $-CHO$ guruhleri tegishli sinf birikmalari (spirtlar, aldegidlar) kabi aniqlanadi. Lekin, monosaxaridlar eritmalarda asosan

tsiklik shaklda mavjud bo'lishi sababli aldegidga xos reaksiyalarni bermasligi ham mumkin. Masalan, ular fuksinsulfit kislotasi bilan rang hosil qilmaydi, NaHSO₃ ni juda sekin biriktiradi. Aldoza va ketozalar epimerlanish sababli “kumush ko'zgu” reaksiyasiga kirishadi, Feling suyuqligidan Cu₂O ni ajratadi. Feling reaktivi – segnet (vino kislotasining aralash) tuzi NaOCOCH(OH)CH(OH)COOK•4H₂O va CuSO₄ ning ishqoriy eritmasi ta'sirida aldozalar aldon kislotalarigacha oksidlanadi:



IQ- va UB-spektroskopiya usullari uglevodlar tarkibidagi –OH va –CHO guruhlariga xos ma'lumotlarni beradi. Quyida glyukozaning D₂O eritmasi ¹H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir kattaliklari keltirilgan (OH guruh protonlarining kimyoviy siljish qiymatlari DMSOda qayd etilgan):

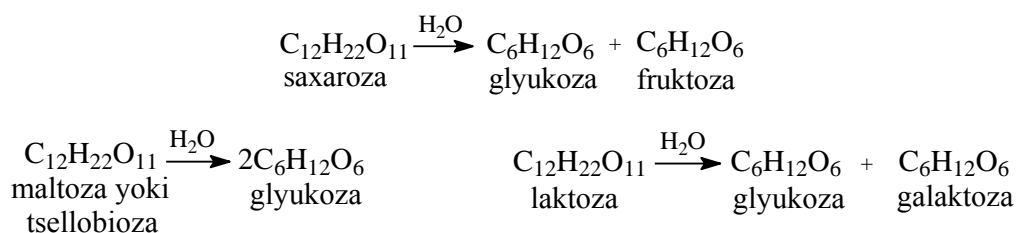


9. Di- va oligosaxaridlar

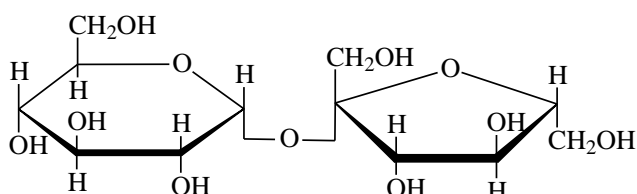
Gidroliz natijasida 2ta monosaxarid hosil qiluvchi uglevodlar *disaxaridlar*, bir necha monosaxarid hosil qiladiganlari esa *oligosaxaridlar* deyiladi. Tarkibidagi monosaxarid qoldiqlari bir necha o'ntadan yuz minggacha boradigan uglevodlar *polisaxaridlar*dir. Di- va oligosaxaridlar odatda yaxshi kristallanadi, suvda eriydi, shirin ta'mga va ma'lum molekulyar massaga ega bo'ladi. Tabiiy disaxaridlardan saxaroza (shakar qamish, shakar jo'xori va qand lavlagida), maltoza (o'stirilgan

arpa qandida), laktoza (sutda) va tsellobioza umumiy $C_{12}H_{22}O_{11}$ formulaga ega.

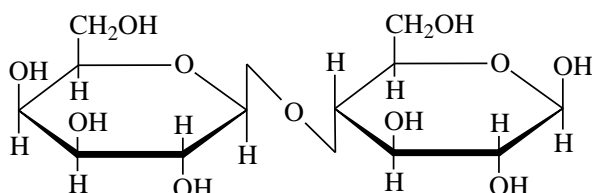
Ularning gidrolizi natijasida monosaxaridlar olinadi:



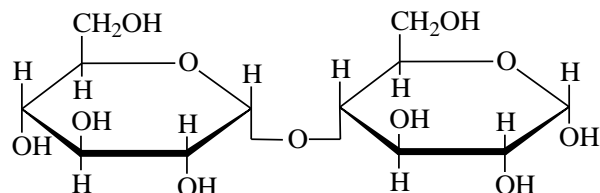
Ikkita monosaxaridning kondensatsiyasidan disaxarid hosil bo'ladi. Bunda monosaxaridlardan birining albatta glikozid (yarimatsetal) gidroksili qatnashadi. Kondensatsiyada qaysi gidroksil guruhlar qatnashganligiga ko'ra disaxaridlar *glikozid-glikozid (qaytarmaydigan)* va *glikozid-glyukoza (qaytaradigan)* turlarga bo'linadi. Saxaroza qaytarmaydigan, laktoza (sut shakari), maltoza va tsellobioza qaytaradigan disaxaridlarga kiradi. Glikozid-glikozid bog'iga ega disaxaridlar erkin glikozid gidroksiliga ega bo'lmaganligi sababli ochiq zanjirli karbonil shaklga o'ta olmaydi (ozazon hosil qilmaydi) va metall oksidlarini (Ag_2O , $Cu(OH)_2$) qaytarmaydi, mutoratsiyaga uchramaydi:



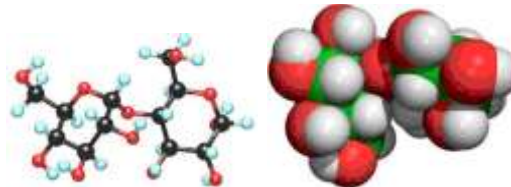
1-[α -glyukopiranozido]- β -fruktofuranozid (saxaroza)

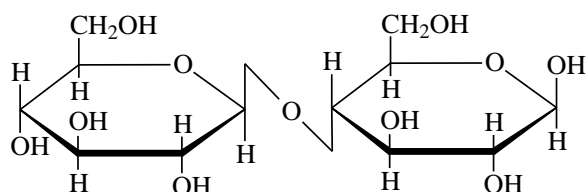


4-[1- α -galaktopiranozido]- β -D-glyukopiranoza (laktoza)



4-[1- α -glyukopiranozido]- α -D-glyukopiranoza (maltoza)





4-[1- α -glyukopiranozido]- β -D-glyukopiranoza (tsellobioza)

Qaytaradigan disaxaridlardagi erkin glikozid gidroksil guruhi eritmada aldegid shaklga o'tadi va Cu^{2+} ionlarini qaytaradi, shuningdek, monosaxaridlarning boshqa reaksiyalariga ham kirishadi (mutoratsiyaga uchraydi).



L.F. Leluar
(1906-1987)

1970y Nobel mukofoti sohibi L.F. Leluar (Leloir)ning ilmiy ishlari uglevodlarning (laktoza) tirik hujayralardagi metabolizmiga bag'ishlagan, nukleotidlarning uglevod hosilalarini o'rgangan. Glikoproteinlarni o'rganib, galaktoza metabolizmining asosiy yo'llarini ko'rsatib bergan; laktozani qabul qilmaslik – galaktozemiya (galaktozaning etishmasligi kasalligining) rivojlanishi yo'llarini aniqlagan. Hamkasblari bilan uglevod almashinishi fermentlarini ajratib olgan va xossalarini o'rgangan.

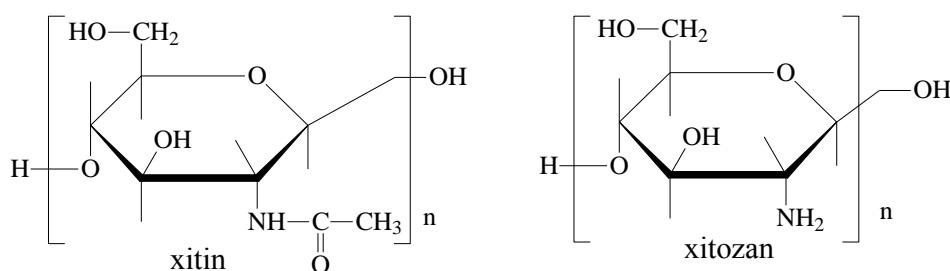
10. Polisaxaridlar

Polisaxarid molekulasini ko'p sonli monosaxaridlarning kondensatsiya mahsuloti deb qarash mumkin. Uning makromolekulasida monosaxarid qoldiqlari O ko'prikchalari orqali tarmoqlangan yoki tarmoqlanmagan zanjirlar hosil qiladi. Bunda bitta monosaxaridning glikozid gidroksili boshqasining (odatda C_4 va C_6 , kamdan-kam hollarda C_3 dagi) spirt gidroksili bilan bog'lanadi. O'simlik polisaxaridlari asosan 1,4- va 1,6-glikozid bog'lariga, hayvon polisaxaridlari esa shunday bog'lar bilan birga 1,2- va 1,3-glikozid bog'lariga ham ega bo'ladi. Makromolekulaning oxirida qaytaradigan monosaxarid qoldig'i joylashsa ham uning butun molekulaga nisbatan ulushi kamligi sababli polisaxaridlarda qaytarish xossasi juda kuchsiz namoyon bo'ladi.

Demak, polisaxaridlardan tsellyuloza, kraxmal tarkibidagi monosaxaridlar *glikozid-glyukoza bog'lari* orqali bog'langan bo'ladi. Shuning uchun ular *poliglikozidlar* hisoblanadi. Ular kislotalar va fermentlar ta'sirida nisbatan oddiyroq saxaridlarga, oxirida esa monosaxaridlargacha gidrolizlanadi:



Polisaxaridlar hosil bo'lishida pentozalar va geksozalar qatnashishi mumkin. Pentozalarning kondensatsiya mahsulotlari *pentozanlar* (arabinozalardan arabanlar, ksilozalardan ksilanlar va h.), geksozalarniki esa *geksozanlar* (glyukoza - kraxmal, glikogen, tsellyuloza asosini; fruktoza esa inulin asosini tashkil qiladi) deyiladi. Tuzilishiga ko'ra polisaxaridlar chiziqli va tarmoqlangan turlarga bo'linadi. Chiziqli polisaxarid - *xitin* qisqichbaqasimonlar va hasharotlar qattiq terisining asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Uning monomeri 2-N-atsetilamino- β -D-glyukopiranozadir:



Xitinni deatsetillab *xitozan* olinadi. *Xitozan* D-glyukozamin va N-atsetil-D-glyukozaminning sopolimeridir. Deatsetillash reaksiyasining samaradorligiga ko'ra turli deatsetillanish sonidagi xitozanlar olinadi (80dan 90%gacha). Deatsetillanish soni xitozan molekulasidagi D-glyukozaminning %ini ko'rsatadi. Masalan deatsetillanish 85% bo'lsa, xitozan molekulasida o'rtacha 85% D-glyukozamin va 15% N-atsetil-D-glyukozamin qoldiqlari bo'ladi. Xitozan makromolekulasida ko'p sonli ozod aminoguruhlar borligi sababli u H^+ ionlarini biriktirib, ortiqcha musbat zaryad to'plashi mumkin. Shuning uchun xitozan *kationit* bo'la oladi. Ozod aminoguruhlarining metallar bilan koordinatsion bog' hosil qilishi xitozanning xelat va kompleks hosil qilish xossalarini belgilaydi. Xitozan ko'p miqdorda vodorod bog'larini hosil qiladi. Bu unga suvda eruvchan organik birikmalar, jumladan, toksinlarni bog'lash imkonini beradi. Vodorod bog'larining ko'pligi xitozanning suvda eruvchanligini kamaytiradi, chunki xitozan-xitozan vodorod bog'lari xitozan-suv vodorod bog'laridan ko'ra mutahkam bo'ladi. Xitozan organik kislotalarda (sirka, limon, oksalat, qahrabo) bo'kadi va eriydi. Shuningdek u erituvchi molekulalarini va erituvchi bilan birga bo'lgan muallaq moddalarning zarrachalarini mustahkam "ushlash" xossasiga ega. Erigan xitozanning sorbtсион

xossasi erimagan holatiga nisbatan yuqori bo'ladi. Xitozan to'yingan uglevodorodlar, yog'lar va yog'da eruvchan moddalarni bog'lash (gidrofob va molekulyar elak ta'sirlari) xossalariga ega. Uning sorbtsion xossalari tsiklodekstrinlarnikiga yaqin. Xitin va xitozan mikroby fermentlari (xitinaza, xitobiaza) ta'sirida N-atsetil-D-glyukozamin va D-glyukozaminlarga parchalanadi. Xitozan hayvonlar ozuqasi hisoblanadi va u kosmetika, biotibbiyot, qishloq xo'jaligida ishlatiladi. U samarali gemostatik (qon to'xtatuvchi) xossaga ham ega. Xitozan asosidagi polimerlar bilan g'o'za chigitini kapsulalab ekish amaliyoti O'zbekiston Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida ishlab chiqilgan.

Akademik S.Sh. Rashidova (1943y) yuqori molekulyar birikmalar kimyosi sohasidagi yirik o'zbek olimasi. Uning ilmiy izlanishlari ma'lum kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan biologik faol polimerlar, dorivor polimerlarning sintezi, o'simliklarni himoya qilish vositalarini amaliyotga qo'llashga bag'ishlangan. Uning tadqiqotlari asosida qon plazmasi o'rnini bosuvchi "Kovilon" preparati, o'simlik o'sishini boshqaruvchi – benzoilchumoli kislotasi sintezi, chigit, sholi va qand lavlagi urug'larini ekishdan oldin polimer moddalar bilan kapsulalash yo'lga qo'yilgan.

11. Kraxmal. Glikogen. Inulin

O'simliklarning (bug'doy, sholi, kartoshka, makkajo'xori va b.) asosiy ozuqa zahirasi *kraxmal* (starch)dir. Uning tarkibi bir komponentli emas, balki bir necha polisaxaridlar aralashmasidan iborat. Bu polisaxaridlar bir-biridan tarkibidagi α -D-glyukoza va fosfat kislotasi qoldiqlarining soni va zanjir tuzilishi bilan farq qiladi.

Kraxmal tarkibidagi polisaxaridlar asosan 2ta fraktsiyaga ajratiladi: amiloza (15-20%) va amilopektin (80-85%). Amiloza $(C_6H_{10}O_4)_n$ tarmoqlanmagan yoki kam tarmoqlangan zanjirga ega bo'lib, ~200ta glyukoza va 0.05% fosfat kislotasi qoldiqlaridan tashkil topadi. Uning tarkibidagi α -D-glyukoza qoldiqlari faqat 1-4-glikozid bog'i bilan bog'langan. Amiloza kristall tuzilishga ega, kraxmalni suv (amiloza suvda eriydi) bilan ishlab ajratiladi. Amilopektin suvda erimaydi, oqsil qatlam bilan o'ralgan kraxmal don tarkibidan chiqib keta olmaydi.

Yod eritmasi amilozani ko'k tusga kiritadi. Kislota va fermentlar ta'sirida u oson gidrolizlanadi, bunda maltoza va glyukoza hosil bo'ladi. Amiloza makromolekulasining faqat oxirgi glyukoza qoldig'ida yarimatsetal gidroksili mavjud, shuning uchun u amalda metall oksidlarini qaytarmaydi.

Amilopektin $(C_6H_{10}O_5)_n$ molekulalarida tarmoqlanish ko'p, ~4000ta glyukoza va 0.4% fosfat kislota qoldiqlaridan tashkil topgan. Fosfat kislota qoldiqlari ba'zi spirt gidroksil guruhlarini bilan murakkab efir bog'lari hosil qiladi. Molekulaning tarmoqlanmagan qismlarida glyukoza qoldiqlarining 1,4-glyukozid-glyukoza, tarmoqlangan qismlarida esa 1,6-glyukozid-glyukoza bog'lari mavjud. Toza amilopektin suvda amilozaga nisbatan kam eriydi. Yod bilan binafsha rangga kiradi. Metall oksidlarini qaytarmaydi.

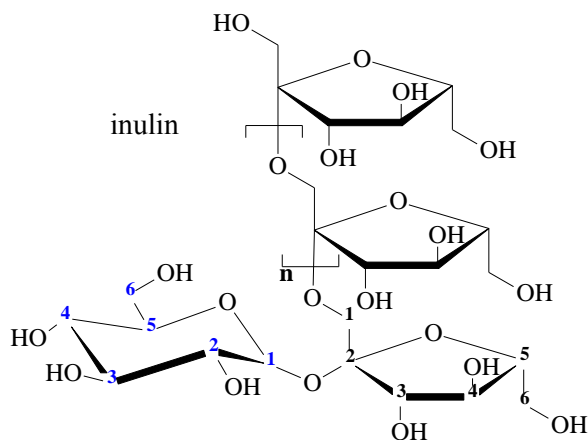
Kraxmal tarkibidagi barcha polisaxaridlar qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi.

Hayvon organizmi glyukozani *glikogen* (glycogen) holida, asosan jigar va mushaklarda zahiraga to'playdi. Amilopektindan farq qilib, glikogen molekulalarida tarmoqlanish yuqori, molekulyar massalari juda katta (100mln.gacha) bo'ladi. U hujayrada glyukoza konsentratsiyasining doimiy holda saqlanishiga xizmat qiladi.

Ba'zi o'simliklarda (masalan, er nok - topinambur) zahira ozig'i vazifasini *inulin* $(C_6H_{10}O_5)_n$ bajaradi. U suvda yaxshi eriydi. Uning asosini β -fruktofuranozid tashkil qilib, gidroliz qilinganda to'laligicha fruktozaga o'tadi.

Inulin $(C_6H_{10}O_5)_n$ shirin ta'mli polisaxarid. U qaynoq suvda yaxshi, sovuq suvda qiyin eriydigan amorf kukun va kristallar holida olinishi mumkin. Inulin kislotalar yoki inulaza fermenti ta'sirida D-fruktoza va oz miqdorda glyukozani hosil qiladi. Inulin va uning fermentativ parchalanishidagi oraliq mahsulotlar – inulidlarda qaytarish xossasi yo'q. Inulin molekulasini 30-35ta furanoza shaklidagi fruktoza qoldiqlari zanjiridan iborat. U zahira uglevodi bo'lib, ko'pgina o'simliklarda uchraydi (murakkabguldoshlar, qo'ng'iroqsimonlar va b.). Topinambur ildizida inulin miqdori 10-12% (quruq moddalarning 60%)ga etadi. O'simlik tarkibida inulin fruktoza hosil qilib gidrolizlanadigan boshqa uglevodlar

bilan birga uchraydi. Inulin inson organizmida oson o'zlashtirilganligi uchun tibbiyotda kraxmal o'rnida va qandli diabetda shakar o'rnida ishlatiladi. U sanoatda fruktoza olishda dastlabki xom-ashyodir:



Meva sharbatlari tarkibida o'ziga xos iviydigan moddalar – *pektinlar* bo'ladi. Ularning makromolekulasi galakturon kislotalarining kondensatsiyasidan hosil bo'lgan, tsellyulozaga o'xshash chiziqli zanjirga ega.

Pentozan polisaxaridlari o'simlik po'stloqlarida, somonida, urug' qobiqlarida, lishayniklarda ko'p miqdorda uchraydi.

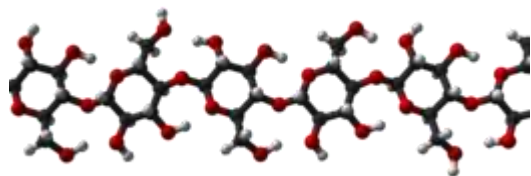
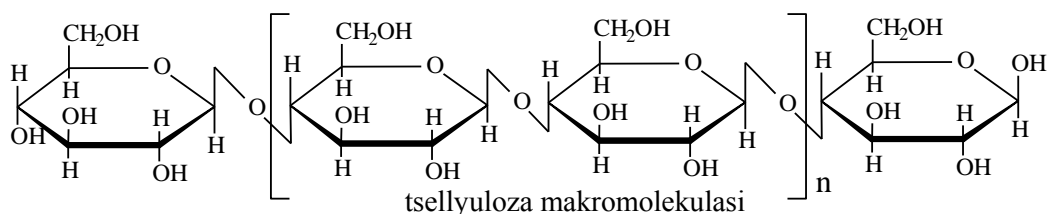
12. Tsellyuloza

O'simlik hujayrasi qobiqlarining asosiy tarkibi tsellyulozadan iborat. *Tsellyuloza biosferaning eng ko'p tarqalgan organik birikmasidir.* Yer yuzidagi uglerodning deyarli yarmi tsellyuloza tarkibida bo'ladi. Boshqa polisaxaridlardan farqli o'laroq u hujayradan tashqari molekuladir, tolasimon tuzilishga ega va suvda umuman erimaydi. Eng toza tabiiy tsellyuloza – bu paxta (95%dan yuqori) tolasidir. Uning miqdori ignabargli daraxtlarning po'stloqlarida ~50%ga etadi.

O'zbekistonda paxta tsellyulozasi kimyosini o'rganish va polimerlar kimyosini rivojlantirishda akademik H.U. Usmonovning (1916) xizmatlari katta bo'lgan.

Kraxmaldan farq qilib, tsellyuloza odam organizmidagi fermentlar ta'sirida gidrolizga uchramaydi. Shuning uchun ham uni oziq sifatida ishlatib bo'lmaydi. Hayvon organizmidagi fermentlar esa uni gidroliz qila oladi va undan oziqlanadi.

Tsellyuloza makromolekulalari β -D-1,4-glyukozid-glyukoza bog'lari orqali bog'langan bir necha ming β -D-glyukoza qoldiqlaridan iborat:



Ipsimon tsellyuloza zanjiri gidroksil guruhlarning o'zaro vodorod bog'lar hosil qilishi hisobiga o'z o'qi atrofida buralgan bo'ladi. Alohida holdagi ipsimon makromolekulalar esa molekulalararo vodorod bog'lari hisobiga to'planib, *tola* holatiga keladi. Bu tsellyulozaning o'ziga xos yuqori mexanik mustahkamlik xossasini ta'minlaydi. Bu vodorod bog'lar suv, suyuq ammiak ta'sirida uziladi, yog'och yumshaydi va egiluvchan bo'lib qoladi. Ammiak ta'sirida yog'och shunchalik yumshaydiki, undan hatto prujina yasash mumkin bo'ladi.

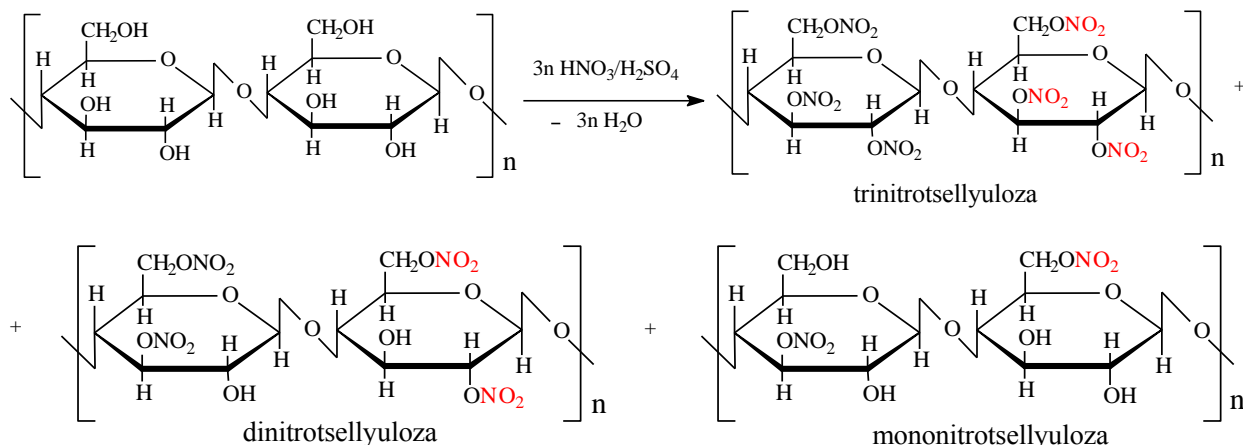
Qog'oz ishlab chiqarishda tsellyulozani toza holda olish muhim ahamiyatga ega. Bunda keng tarqalgan usul - sulfit usuli bo'lib, maydalangan archa po'stloqlari katta avtoklavlarda $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ bilan qizdiriladi. Po'stloqni bog'lovchi lignin eriydi, tsellyuloza esa tolasimon massa holida qoladi. Uni ajratilib, bevosita qog'oz uchun qayta ishlanadi. Qolgan sulfitli eritma tarkibida uglevodlar miqdori ko'p bo'ladi, ularni bijg'itish orqali etil spirti (*gidroliz spirti*) olinadi.

Tsellyuloza organik erituvchilar, ishqorlarning suvli eritmaları va suyultirilgan mineral kislota eritmalarida erimaydi. U konsentrlangan HCl , H_3PO_4 , 72%li H_2SO_4 , *Shveytser reaktivi* (Cu^{2+} tuzining ammiakdagi eritmasi) va ba'zi to'rtlamchi organik asoslarning eritmalarida eriydi.

Tsellyuloza kislotalar ta'sirida gidrolizlanib, tsellodekstrinlar, tsellobioza va glyukozeni hosil qiladi.

Tsellyuloza molekulasining har qaysi glyukoza qoldig'i $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ birligiga 3ta gidroksil guruh to'g'ri keladi. Shuning uchun u 3ta kislota qoldig'iga ega bo'lgan murakkab efirlar hosil qiladi. Tsellyulozaning nitrat, sirka va ksantogen kislotalari bilan hosil qilgan murakkab efirlari muhim ahamiyatga ega.

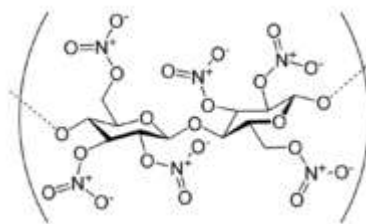
Nitrolovchi aralashma yordamida tsellyuloza nitrolansa uning mono-, di- va trinitrohosilalari aralashmasi olinadi:



Tarkibida 13% azot bo'lgan nitrotsellyulozalar aralashmasi *piroksilin* kuchli portlovchi xossaga ega. *Kolloksilinda* 11% azot bo'lib, uning spirt va efir aralashmasidagi eritmasi - *kollodiy* tibbiyotda ishlatiladi.



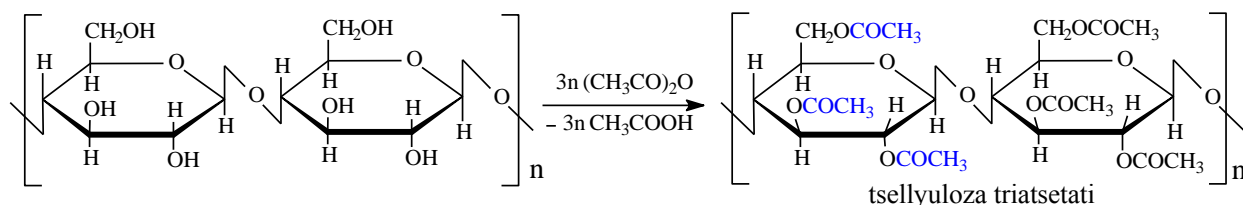
Nitrotsellyulozaning kichik bo'lagi tez yonganidan qo'l kafti kuyushga ulgurmaydi.



Tsellyuloza nitrating tuzilishi va modeli

Kolloksilinning organik erituvchilardagi eritmaları *nitrolaklar* bo'lib, maxsus qo'shimchalar (suyultiruvchilar, plastifikatorlar) bilan birga ishlatiladi. Nitrolaklarga mineral va organik pigmentlar qo'shilib *nitrobo'yoqlar* va *emallar* olinadi.

Tsellyulozaning sirka kislota bilan hosil qilgan murakkab efirlari *tsellyuloza atsetatlari* deyiladi. Masalan:



Sanoatda tsellyulozaga kimyoviy ishlov berish orqali quyidagi *sun'iy tolalar* olinadi.

1. *Viskoza tolas*. Tsellyuloza dastlab NaOH ta'sirida ishqoriy tsellyulozaga, so'ngra CS₂ bilan ishlanib, ksantogen kislotasining murakkab efiriga o'tkaziladi (C₆H₉O₄-O-CS-SNa)_n. Bu ksantogenat suyultirilgan NaOH da eritilib, oquvchan viskoza eritmasi olinadi. Viskoza bosim ostida ingichka teshikchalar orqali kislota eritmasiga o'tkazilganda ishqor neytrallanadi, ksantogenatdan CS₂ ajraladi. Hosil bo'lgan toza tsellyuloza ingichka iplar (tola) shaklida eritmadan ajraladi.

2. *Atsetat tola*. Tsellyuloza atsetatlarini atsetonda eritib olingan quyuv eritma ingichka teshikchalar orqali issiq havo tomon o'tkaziladi. Havo erituvchi bug'larini olib chiqib ketadi, tola qoladi.

3. *Mis-ammiakli tola*. Shveytser reaktivida eritilgan tsellyuloza ingichka teshikchalar orqali suyultirilgan H₂SO₄ va iliq suv bo'lgan idishga tushiriladi. Bunda tsellyuloza eritmadan iplar shaklida ajraladi.

Hozirgi vaqtda boshqa sintetik tolalarning istiqbolliligi sababli tsellyuloza asosida tola ishlab chiqarish nisbatan kamaymoqda.



Kimyoviy tola zavodi

Tolalar olinish manbasi va usuliga ko'ra 3 turga bo'linadi:

1. *Tabiiy tolalar* – o'simlik yoki hayvonot dunyosi tomonidan ishlab chiqariladigan polimerlar (yuqori molekulyar birikmalar - YuMB). Masalan, paxta, kanop (o'simlik), ipak va jun (hayvon) tolalari.

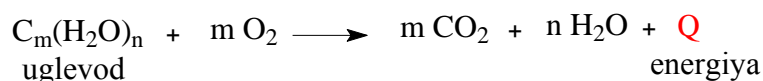
2. *Sun'iy tolalar* – tabiiy tolalarga kimyoviy ishlov berish yo'li bilan olinadigan YuMB. Ularga yuqoridagi tsellyuloza asosida olinadigan tolalar misol bo'ladi.

3. *Sintetik tolalar* – kimyoviy sintez yo'li bilan olinadigan YuMB. Masalan, polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polivinilatsetat, kapron, lavsan, nitron, xlorin va b.

Akademik Yu.T. Toshpulatovning (1932y) ilmiy ishlari tabiiy polimer – tsellyulozaning tuzilishi, xossalari va uning birikmalarini o'rganishga bag'ishlangan. Uning tadqiqotlarida rentgenografiya va IQ-spektroskopik usullar

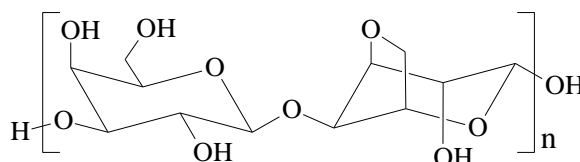
keng qo'llanilgan. To'qimachilik sanoati uchun yangi preparatlar olinib ishlab chiqarishga tadbiriq etilgan.

Quyosh nuri ta'sirida o'simlikda sintez qilinib, energiyani zahira holatida to'plagan uglevodlar parchalanish jarayonida shu energiyani qayta ajratadi. Bu energiyani bir qismi issiqlik holida ajraladi, boshqa qismi organizmdagi biosintez jarayonida sarflanadi:



Agar-agar - agaroz va agaropektin polisaxaridlari aralashmasi bo'lib, qizil (filofor) va qo'ng'ir (*Gracilaria* va b.) suv o'tlarini ekstraktsiya qilib olinadi. U jelatinning o'simlikdan olingan almashtiruvchisi hisoblanadi. U oq-sariq tusli kukun bo'lib tarkibida 1.5-4 % mineral tuzlar, 10-20% suv va 70-80% polisaxaridlar (D- va L-galaktozalar, 3,6-angidrogalaktozalar, pentozalar, D-glyukuron va pirouzum kislotalar) tutadi. Agar-agar sovuq suvda erimaydi, issiq 95-100°C li suvda to'liq eriydi. Qaynoq eritmasi shaffof va qisman qovushqoq. Uni 35-40°Cgacha sovutilganda toza va mustahkam gel hosil qiladi (*termoqaytar gel*: 85-95°Cgacha qizdirilganda suyuq eritma, 35-40°Cgacha sovutilsa gel bo'ladi). Mikrobiologiyada agar-agar zich (1.5-3%) va yarim suyuq (0.3-0.7%) oziq muhiti tayyorlashda ishlatiladi (Xosse, 1884y). Agar-agarda mikroorganizmlar ko'paytiriladi, ammo u parchalanishga uchramaydi, mikroorganizmlar o'sishini to'xtatmaydi, muhitning oziq qiymati kamaymaydi. Agar-agar geli DNK elektroforezida, immunoelektroforezda va immunodiffuziyada, konditer mahsulotlari (marmelad, zefir, chaynaladigan konfetlar va b.), parhez mahsulotlari (jem, konfityur), muzqaymoq tayyorlashda ishlatiladi.

Agaroz - agar-agardan olinadigan chiziqli polisaxarid, navbat bilan 1→4 bog' orqali bog'langan β-D-galaktopiranoza va 3,6-angidrido-α-1-galaktopiranoza qoldiqlaridan iborat. Suyuq.T. 95°C. Gel hosil qilish T. 45°C. Immunoelektroforez va immunodiffuziyada veronal-atsetatli buferdagi 2% geli ishlatiladi.



Marmelad – qandolatchilik mahsuloti, shakar bilan qaynatilgan mevalar sharbati, pektin va ta'm qo'shimchalari qo'shib tayyorlanadi. Uning tarkibida vitaminlar, mikroelementlar, suv, yog'lar, mono- va disaxaridlar, kraxmal, organik kislotalar, K, Fe, Ca, Mg, P bo'ladi.



nondagi marmelad



qattiq marmelad



behi marmeladi

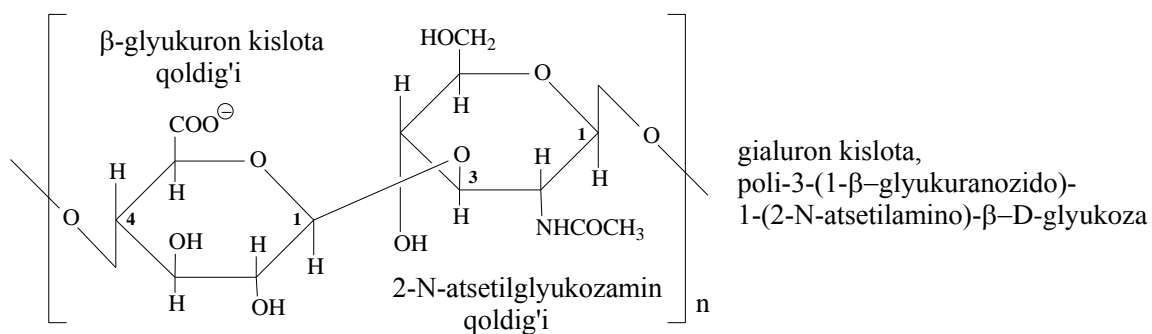


chaynaladigan marmelad

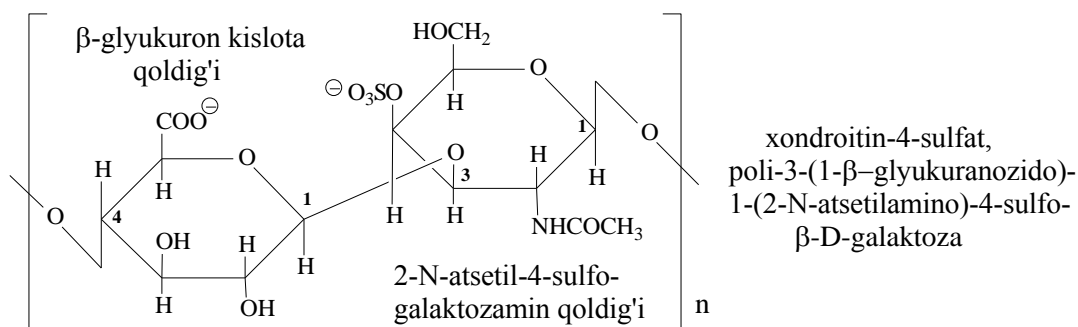
13. Geteropolisaxaridlar

Geteropolisaxaridlar tarkibida odatda 2 xil monomer qoldiqlari takrorlanib keladi. Hayvon va inson organizmi to'qimalarida geteropolisaxaridlar vakili – glikozaminoglikanlar (*mukopolisaxaridlar*) bo'ladi. Ularning zanjiri aminouglevodlar va uron kislota qoldiqlaridan iborat.

Gialuron kislota β -glikozid (1-4) bog'lari orqali bog'langan geteropolisaxarid bo'lib, ko'zning shishasimon moddasi tarkibida ham bo'ladi. Disaxarid fragmenti o'zaro β -glikozid (1-3) bog'lari bilan bog'langan D-glyukuron kislota va N-atsetil- β -D-glyukozamin qoldiqlaridan iborat. Gialuron kislotaning molekulyar massasi katta – $(2-7) \cdot 10^6$. Uning eritmaları yuqori qovushqoqlikka ega bo'lib, biriktiruvchi to'qimaning patogen mikroorganizmlarni o'tkazmaslik xossasini shunday eritmalar ta'minlaydi:

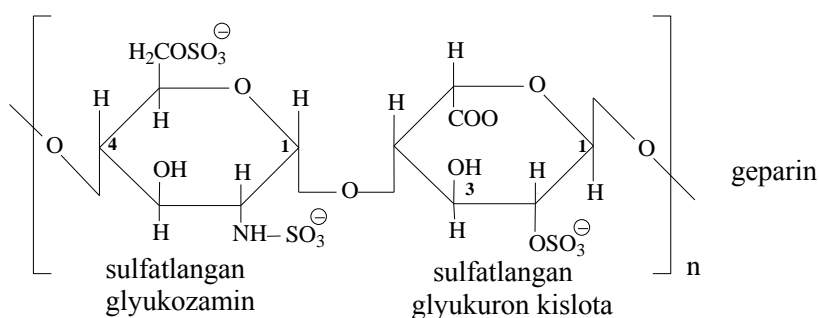


Xondroitinsulfatlar molekulası o'zaro β -glikozid (1-3) bog'lari orqali bog'langan N-atsetillangan xondrozinning disaxarid qoldiqlaridan iborat. Ular H_2SO_4 efirlari (sulfatlar)dir. Sulfat guruhi N-atsetil-O-galaktozaminning 4- yoki 6-holatidagi OH guruhi bilan efir bog'i hosil qilgan. Shunga ko'ra xondroitin-4-sulfat va xondroitin-6-sulfatlar bo'ladi. Ularning molekulyar massalari $1-6 \cdot 10^4$ atrofida:



Xondroitinsulfatlar va gialuron kislota erkin holda emas, balki polipeptid zanjirlari bilan bog'langan holda uchraydi. Hujayralarning tuzilish komponentlari - tarkibida uglevodlar, oqsillar va lipidlar bo'lgan aralash biopolimerlardir. Polisaxarid qismi miqdori ko'p bo'lgan biopolimerlar *peptidoglikanlar* va *proteoglikanlar*, polipeptid qismi ko'p bo'lganda - *glikoproteinlar*, lipid qismi ko'prog'i *glikolipidlar* deb ataladi.

Oltinugurt tutgan mukopolisaxarid - *geparin* (grek. hepar - jigar) qon quyuqlashishiga to'sqinlik qiluvchi modda. Uning molekulasi glyukozamin, glyukuron kislota qoldiqlari va ularga bog'langan sulfat guruhlaridan tuzilgan. Molyar massasi $2 \cdot 10^4$ atrofida. Geparin qoramol jigari va o'pkasidan olinadi, tibbiyotda trombozlarni davolash va profilaktika qilishda antikoagulyant sifatida ishlatiladi:



Gialuronat molekulasi oqsil molekullari bilan kovalent bo'lmagan bog' orqali, oqsillarning har biri xondroitinsulfat va keratansulfat molekullari bilan kovalent bog' orqali bog'lanadi. Glikozaminoglikanlarning 6ta asosiy sinfi mavjud. Ularning har biri takrorlanuvchi disaxarid birligiga ega. Bunday takrorlanuvchilarda har doim glyukuron yoki iduron kislota qoldiqlari bo'ladi. Gialuron kislotadan tashqari barcha glikozaminoglikanlarda O- yoki N-sulfat guruhi tutgan monosaxarid qoldiqlari bor. Glikozaminoglikanlarning molekulyar

massalari 10^4 Da (geparinda) dan 10^7 Da (gialuron kislota) gacha bo'ladi (Da – Dalton). Glikozaminoglikanlar asosan mustahkamlik moddalari bo'lib, suyak va biriktiruvchi to'qimalarning tuzilish birliklariga bog'lanadi. Shuningdek, ular katta miqdordagi suvni tutib turish va hujayralararo bo'shliqni to'ldirish vazifalarini bajaradi. Glikozaminoglikanlar – hujayradan tashqari moddaning asosiy tashkil qiluvchisidir. Ular jelatinasimon bo'lib, bo'g'imlarni o'rab turgan qovushqoq suyuqlik tarkibiga kiradi, surkov moyi va amortizator vazifasini bajaradi. Aminouglevodlar va uron kislota qoldiqlari ketma-ket kelib, oligo- va polisaxarid zanjirlarini – *glikanlarni* hosil qiladi.

14. Ligninlar

Yog'och tarkibida ~25% lignin (lignin) mavjud. Ligninning funktsional guruhlari ko'p bo'lib, molekulyar massasi $1 \cdot 10^4$ atrofida. Hidroliz qilish yoki yumshoq sharoitda oksidlash orqali undan polioksibenzaldegidlar va polioksibenzoy kislotalar ajratib olingan. Lignin koniferil spirtining polimerlanishi, oksidlanishi va kondensatsiyasi natijasida hosil bo'ladi degan taxmin (gipoteza) mavjud. Lignin barqaror polimer bo'lib, tuproq mikroorganizmlari tomonidan juda sekin emiriladi. U tirik organizmlar tarkibiga kiruvchi oqsillar, uglevodlar, lipidlar bilan bir qatorda *gumus* (tuproq) hosil bo'lishida ishtirok etadi. Lignin po'stloqning uglevod komponentlarini eritish (masalan, yog'och polisaxaridlarining gidrolizi) yoki uning o'zini eritish orqali ajratib olinadi. O'simlik tanasidan ajratilmagan lignin organik erituvchilarda erimaydi. Ishqorlarning suvli eritmaları uzoq ta'sir qilinganda va qizdirilganda ligninni eritadi. Tuzilishining murakkabligi va kimyoviy beqarorligi sababli ligninning tuzilishi hozirgacha to'liq o'rganilmagan. Lignin monomerleri fenilpropan hosilalari bo'lgan birikmalardir. Asosan aromatik tabiatli bo'lgan lignin aniq tarkib va tuzilishga ega toza kimyoviy modda emas. Kelib chiqishiga ko'ra ligninlar bir-biridan farq qiladi.

Lignin tarkibidagi spirt guruhlarning aksariyati ikkilamchi, ularning bir qismi aromatik halqaning yon zanjirida α -holatda (benzil gidroksili) joylashadi. Bu OH guruhlarning reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lib, ligninlarga xos reaksiyalar

aynan mana shu guruhlar hisobiga amalga oshadi. Lignin tarkibida karbonil (keton va aldegid) guruhlari ham mavjud. Har xil funktsional guruhlarga ega bo'lganligi sababli lignin turli kimyoviy o'zgarishlarga kirishadi. Masalan, fenol sifatida oson nitrolanadi. Juda suyultirilgan (8-9%li) nitrat kislota ham uni nitrolashi mumkin. Bunda har 3ta elementar nitrolignin qismida 2ta NO_2 - guruh bo'ladi. Bir vaqtning o'zida lignin karbon kislotalargacha oksidlanadi. Nitrolash sharoitida karbonil guruhlari sonini aniqlash mumkin bo'ladi. Lignin oson xlorlanadi, bunda xlor atomi aromatik yadroga ham, yon zanjirga ham boradi. Nam ishtirokida xlorlanganda uning oksidlanishi ham kuzatiladi, bunda karboksil guruhlari bo'lgan xlorlignin olinadi.

H.A. Abduazimov (1926) ligninlarni turli usullarda parchalab quyi molekulyar fenol birikmalarini olgan. U ungerniya o'simligining 6 navi tarkibidagi alkaloidlarni ajratib, ba'zilarining kimyoviy o'zgarishlarini (unsevin, ungerin, gippeastrin, likorin, ungeremin) o'rgangan. Bir yillik va madaniy (g'o'za, kanop, alteylar, sholipoyasi) o'simliklarning tarkibidagi ligninlarni o'rgangan. Uning rahbarligida galantamin gidroxlorid, metilapogalantamin gidrobromid, likorin gidroxlorid, ammoniyli lignin kabi preparatlar tibbiyot amaliyotiga kiritilgan, oziqa vanilini, korroziyaga bardoshli LEYVA 0011 elimi sanoatga, o'sishni boshqaruvchi va fungitsid – Roslin, Nitrolin preparatlari qishloq xo'jaligiga joriy qilingan.



Savol va topshiriqlar:

1. Aldegid guruhi bo'lmagani holda D-fruktoza $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ reaktivi bilan kumush ko'zgu reaksiyasini beradi. Bu ketozaning asos ta'sirida enollanishi va endiol hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi, keyinchalik muvozanatdagi o'zgarishlar sodir bo'ladi. Bu o'zgarishlar nimalardan iborat? Kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan qanday birikmalar reaksiyaga kirishgan?
2. L-Mannoza bilan bir xil ozazon hosil qiladigan 2ta monosaxaridning nomini ayting.
3. Izomer triozalarning struktura formulalarini yozing. Ularni nomlang. Xiral C atomiga ega bo'lgan birikma(lar)ni ko'rsating. Enantiomerlarning proektsion formulalarini keltiring, ularni D,L-qatorlarga mansubligini aniqlang va R,S-nomenklaturada nomlang.

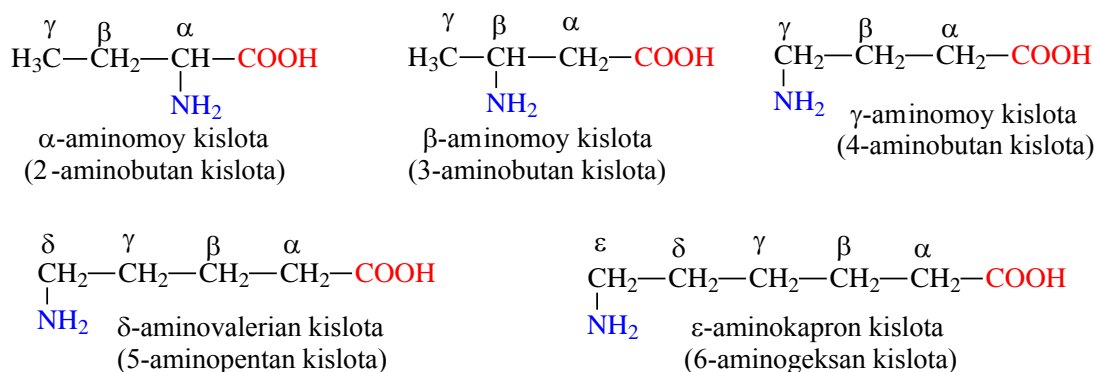
23 Bob. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR

1. Aminokislotalar

Aminokislotalar (amino acids) $-NH_2$ va $-C(O)OH$ guruhlar tutgan bifunksional birikmalar bo'lib, ularning dastlabki vakili aminosirka (glitsin, glikokol H_2NCH_2COOH) kislotaadir.

1.1. Klassifikatsiyasi

Aminoguruhning karboksil guruhga nisbatan joylashgan o'rniga ko'ra α -, β -, γ -, δ - va h. aminokislotalar bo'ladi. Masalan:

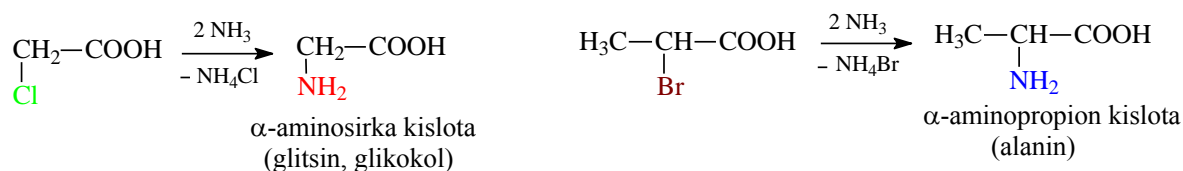


α -Aminokislotalar tirik organizm faoliyatida muhim ahamiyatga ega, chunki ular oqsil moddalarining asosi hisoblanadi.

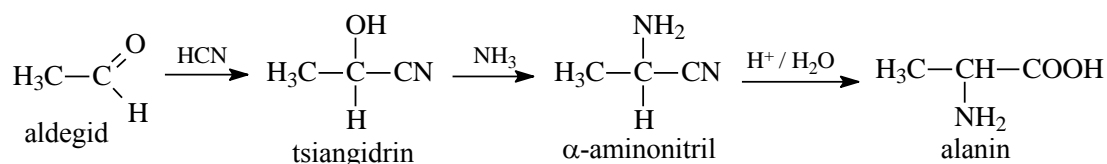
1.2. α -Aminokislotalarning sintezi

Tabiiy α -aminokislotalarni o'simlik yoki hayvon oqsillarini gidroliz qilib olish mumkin.

1. α -Galogenkislotalarga NH_3 ta'sir ettirilganda α -aminokislotalar hosil bo'ladi. Bu usul sanoat ahamiyatiga ega:

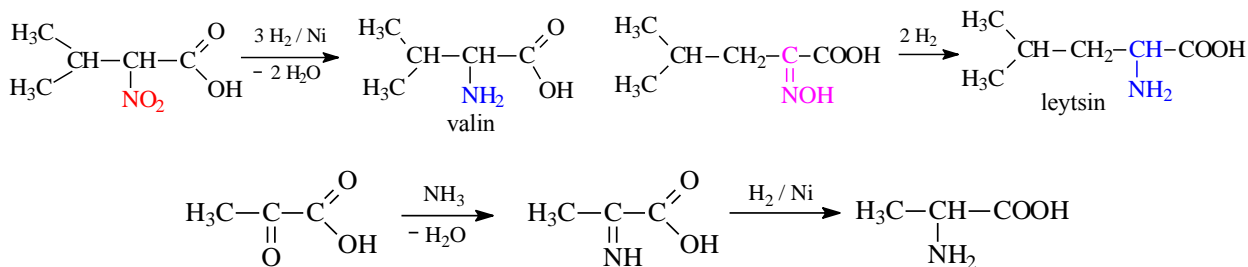


2. Yuqorida keltirilgan aldegid va ketonlarga dastlab HCN , so'ngra NH_3 ta'sir ettirish orqali α -aminokislotalar olish usuli *tsiangidrinli sintez* deb ataladi:

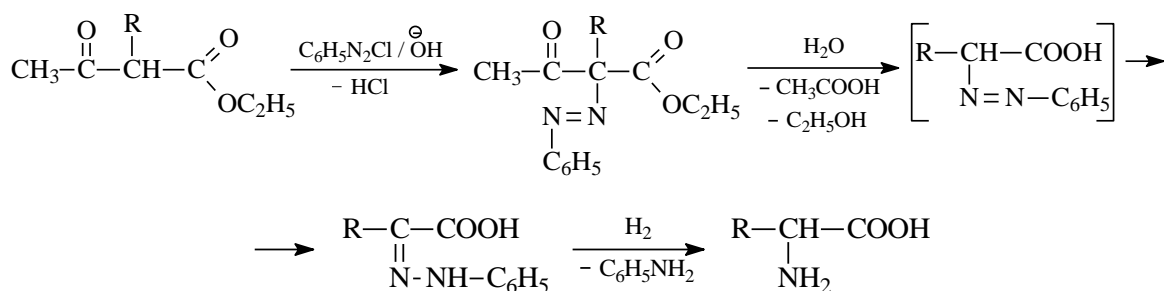


Karbonil birikmalarga KCN va NH₄Cl aralashmasining suvdagi eritmasi ta'siri ham xuddi shu natijani beradi (Zelinskiy reaksiyasi).

3. α-Nitrokislotalar, oksimlar yoki α-oksokislota gidrazonlari H₂ yordamida qaytarilganda, shuningdek, α-oksokislotalarni NH₃ ishtirokida H₂ bilan qaytarilganda ham α-aminokislotalar hosil bo'ladi:



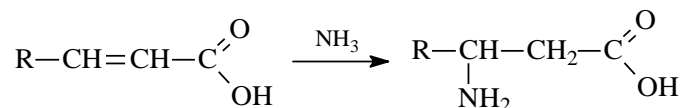
4. Almashgan atsetosirka efirlari orqali ham α-aminokislotalar olingan (Feofilaktov reaksiyasi).



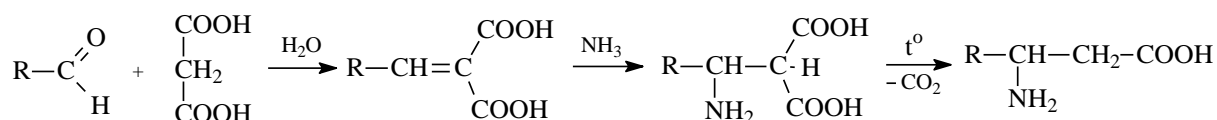
5. Chorvachilikda ozuqa sifatida ishlatiladigan aminokislotalarni (asosan almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalarni) biotexnologiya usullarida ishlab chiqariladi. Masalan, glutamin va asparagin kislotalarni, treonin, alanin, triptofan, metionin, lizin va boshqalarni olish texnologiyalari o'zlashtirilgan.

1.3. Boshqa aminokislotalarning sintezi

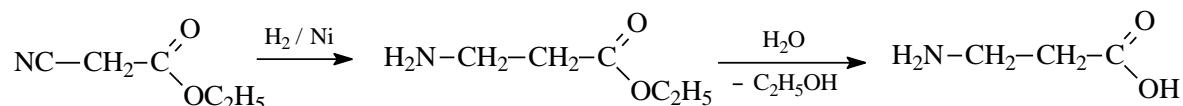
1. α,β-To'yinmagan kislotalarga NH₃ birikishidan β-aminokislotalar olinadi.



2. β-Aminokislotalar olishning umumiy usullaridan biri malon kislotasi va aldegidlarning kondensatsiyasidir (Rodionov reaksiyasi). Reaksiya NH₃ ning spirtli eritmasi ishtirokida boradi:



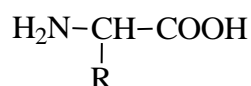
3. Tsian almashgan kislotalar, aldegid va ketokislotalarning oksimlari yoki gidrazonlarini qaytarib aminokislotalar olish mumkin. Masalan, tsiansirka efiri qaytarilganda β -aminopropion kislota hosil bo'ladi.



4. Galogenkislotalardagi galogenning NH_3 ta'sirida aminoguruhga nukleofil almashinishi natijasida ham turli aminokislotalar olish mumkin.

1.4. Aminokislotalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

α -Aminokislotalar suvda oson eriydigan rangsiz kristall moddalar bo'lib, uchuvchan emas. Qutbsiz organik erituvchilarda kam eriydi yoki erimaydi. Ko'pgina α -aminokislotalar shirin ta'mli, ba'zilar yoqimsiz va boshqalari achchiq ta'mli bo'ladi. α -Aminokislotalar bir-biriga yaqin bo'lgan ancha yuqori suyuqlanish temperaturalariga ega. Shuning uchun ularni aniqlashda suyuq.T. etarli bo'lmaydi. Bu maqsadda qog'oz xromatografiyasidagi R_f qiymatlaridan foydalaniladi.

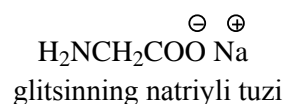
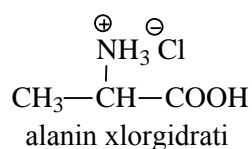


Yon zanjir tabiatiga ko'ra α -aminokislotalar ikkiga bo'linadi:

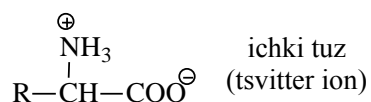
1. Qutbsiz (gidrofob) alifatik yoki aromatik R-guruhli aminokislotalar. Bularga alanin, valin, leytsin, izoleytsin, metionin, prolin (R-alifatik) va fenilalanin, triptofan (R-aromatik) kiradi.

2. Qutbli (gidrofil) R-guruhli aminokislotalar: serin, treonin, asparagin, asparagin kislota, glutamin, glutamin kislota, lizin, arginin, gistidin, tsistein, tirozin.

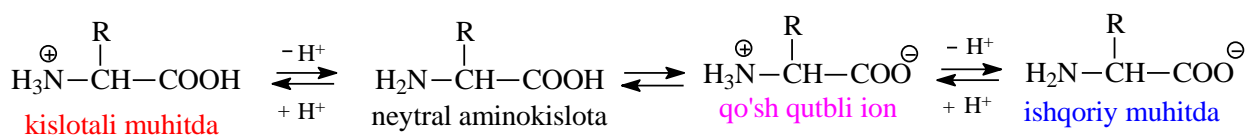
Tarkibidagi $-\text{NH}_2$ guruhi asos, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ guruhi esa kislota tabiatga ega bo'lganligi sababli α -aminokislotalar amfoter birikmalardir. Ularning eritmalari bufer tabiatga ega. Aminokislotalar asos va kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



α -Aminokislotalarning suvli eritmaları neytral muhitga ega (pH \approx 6.8). Ularning IQ-spektrida dissotsiatsiyalanmagan karboksil (–COOH) guruhga mos 1650cm⁻¹ sohadagi va birlamchi amin (–NH₂) guruhiga mos 3320-3380cm⁻¹ sohadagi yutilish chiziqlari kuzatilmaydi. Shu bilan birga aminokislota boshqa kislotaga eritmasi qoʻshilsa, –COOH guruhga mos yutilish, ishqor eritmasi qoʻshilganda esa –NH₂ guruhga mos yutilish chiziqlari paydo boʻladi. Bu maʼlumotlar ikkala funktsional guruhning ichki tuz (tsvitter ion, zwitterions) holda boʻlishini koʻrsatadi:



Aminokislotalar molekulasida suvli eritmalarda qoʻsh qutbli ion sifatida namoyon boʻladi:

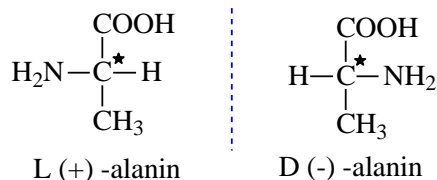


Elektr toki taʼsirida ular muhitga bogʻliq holda anod yoki katod tomon boradi. Tok oʻtkazish jarayoni xromatografik qogʻoz yoki gelda olib borilsa *elektroforez* deyiladi. Bu usul aminokislotalarni aniqlash va ajratishda keng ishlatiladi.

Aminokislotalar molekulasining tuzilishiga bogʻliq holda –COOH va –NH₂ guruhlardan birining taʼsiri boshqasiga nisbatan kuchli ifodalanadi va suvli eritma muhiti pH=7dan farq qiladi. Aminokislotalarni titrlash egri chizigʻidagi pHning maʼlum qiymatida –NH₃⁺ va –COO⁻ guruhlar miqdori teng boʻladi. Elektroforez sharoitidagi bu pH qiymatida ionlar tashilmaydi. pHning bu qiymati *izoelektrik nuqta* (isoelectric point) deyiladi.

Aminokislota efirlari yoki atsilaminokislotalar kabi qoʻsh qutbli ion hosil qilmaydigan aminokislota hosilalari organik erituvchilarda eriydi va vakuumda parchalanmasdan haydaladi.

Glitsindan tashqari barcha α -aminokislotalar molekulasida asimmetrik C atomi (C*) mavjud. L va D harflari aminokislotalarning L- yoki D- nisbiy optik izomerlar qatoriga mansubligini, (+) va (-) ishoralar esa qutblangan nur tekisligining burilish yo'nalishini ko'rsatadi:



Aminokislota konfiguratsiyasini solishtirish uchun L- va D-sut kislotalari olinadi; ularning nisbiy konfiguratsiyalari esa mos ravishda L- va D-glitserin aldegidlari konfiguratsiyasiga ko'ra aniqlanadi.

Oqsillar va boshqa tabiiy birikmalar tarkibiga kirgan aminokislotalar L-qatorga kiradi. D-qator aminokislotalari kamdan kam (masalan, gramitsidin-C antibiotigida) uchraydi.

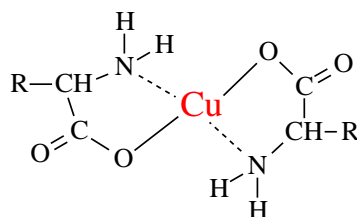
L-qatordagi ko'pgina aminokislotalar shirin ta'mli, D-qatordagilari esa ta'msiz yoki achchiq ta'mli bo'ladi.

Odatda, D-qator aminokislotalarini hayvon organizmi o'zlashtira olmaydi. Sintez yo'li bilan olingan aminokislotalar esa ratsemlardir. Ularni ajratish uchun kimyoviy, mikrobiologik va fermentli usullardan foydalaniladi.

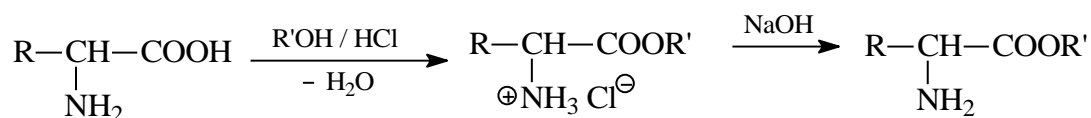
Karbon kislotalar kabi aminokislotalar $-\text{COOH}$ guruh hisobiga tuz, efir, amid va galogenangidridlar hosil qiladi, shuningdek, ular $-\text{NH}_2$ guruhga xos reaksiyalarga ham kirishadi.

Aminokislotalarning karboksil guruhiga xos reaksiyalar

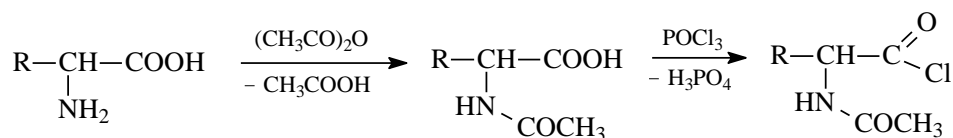
1. Odatdagi tuzlar bilan bir qatorda aminokislotalar og'ir metall kationlari bilan ichki kompleks tuzlar ham hosil qiladi. Mis bilan ko'k tusli kristall bo'lgan ichki kompleks (xelat) hosil qilish barcha α -aminokislotalarga xos.



2. Aminokislotalarning spirt ta'siridagi eterifikatsiyasi HCl ishtirokida boradi.



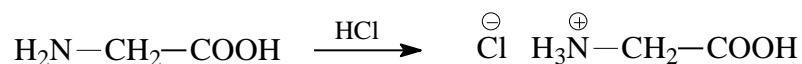
3. Aminoguruhi himoyalangan (atsillangan) aminokislotalarga SOCl_2 yoki POCl_3 ta'sirida ularning xlorangidridlari olinadi.



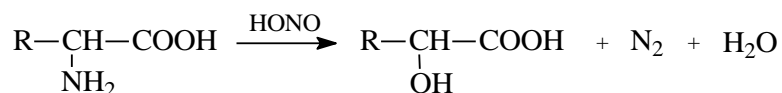
Xlorangidridlardan esa tegishli anhidrid, amid va efirlar olish mumkin.

Aminokislotalarning aminoguruhiga xos reaksiyalar

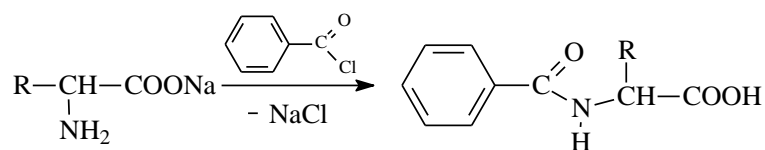
1. Aminokislotalar mineral kislotalar bilan aminlar kabi ammoniy tuzlarini hosil qiladi.



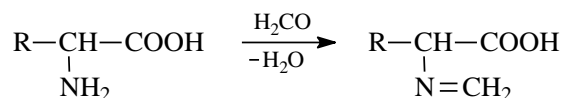
2. Nitrit kislota ta'sirida oksikislotağa aylanadi. Bunda erkin azot ajraladi. Ushbu reaksiya aminokislota, oqsil va uning parchalanish mahsulotlaridagi $-\text{NH}_2$ guruhni miqdoriy jihatdan aniqlash maqsadida ishlatiladi.



3. Xlorangidridlar va anhidridlar ta'sirida aminokislotalarning N-atsil hosilalari olinadi. Ular peptidlar sintezida katta ahamiyatga ega.

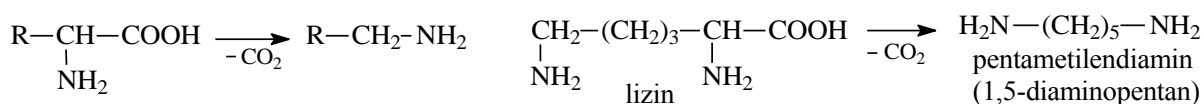


4. Kuchsiz ishqoriy muhitdagi ($\text{pH}=9$) formaldegidning aminokislotağa ta'siridan N-metilen hosila olinadi, undan $-\text{COOH}$ guruhni titrlashda foydalanish mumkin.

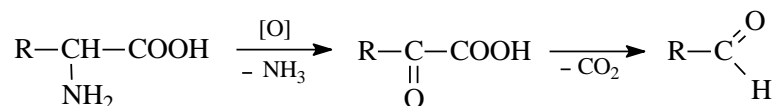


α -Aminokislotalarga xos reaksiyalar

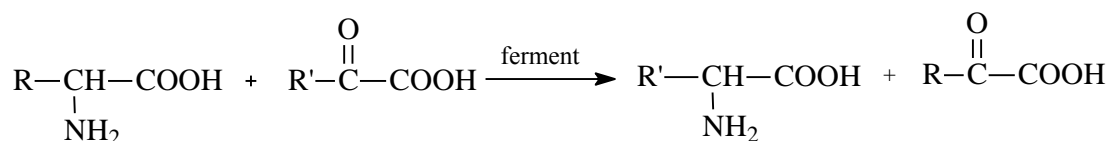
1. Fermentlar (dekarboksilaza) yoki ayrim mikroorganizmlar ta'sirida aminokislotalarning dekarboksillanishidan aminlar hosil bo'ladi. Masalan:



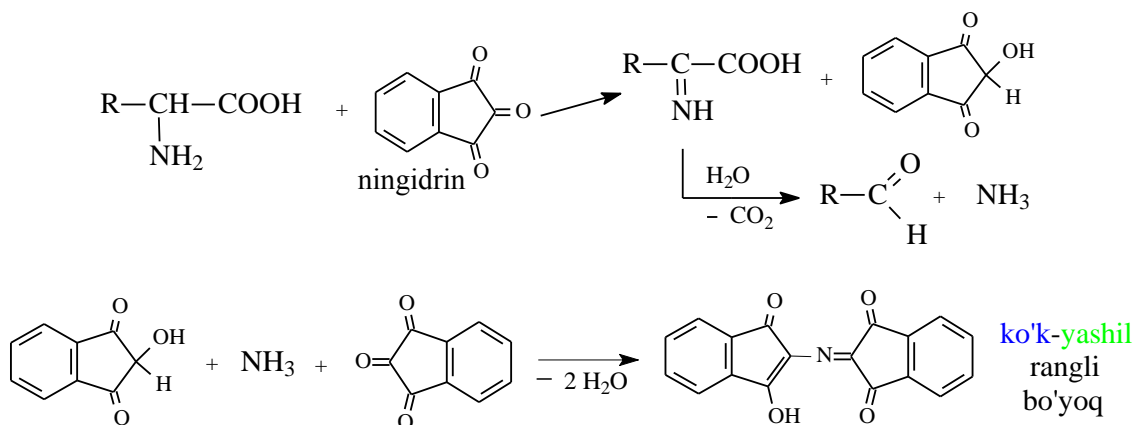
2. Oksidlovchilar ta'sirida aminokislotalar dezaminlanadi – aminoguruhini yo'qotadi.



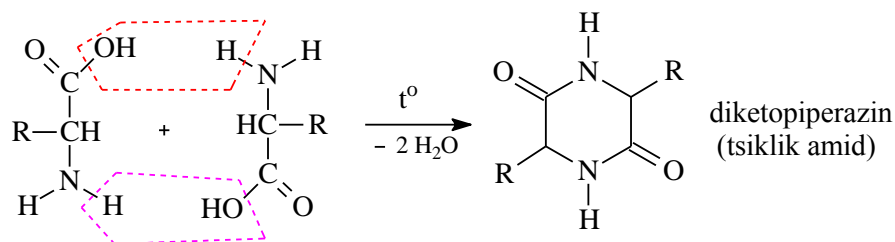
3. O'simlik va hayvon organizmida maxsus fermentlar ta'sirida aminokislotalarning qayta aminlanishi sodir bo'ladi:



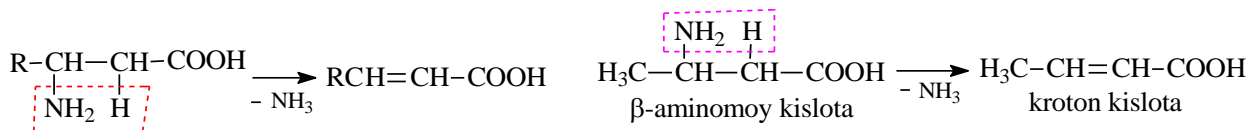
4. α -Aminokislotalarga ningidrin qo'shib qizdirilganda **binafsha** rang paydo bo'ladi. Shuning uchun ningidrin qog'oz xromatogrammasi va *elektroforegrammalarni* ochiltirish uchun keng ishlatiladi:



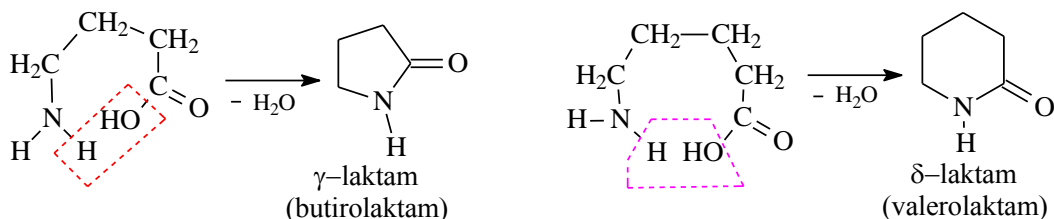
α -Aminokislotalar va ularning efirlari qizdirilganda molekulararo degidratlanish va halqalanish natijasida *diketopiperazinlar* (tsiklik amidlar)ga o'tadi:



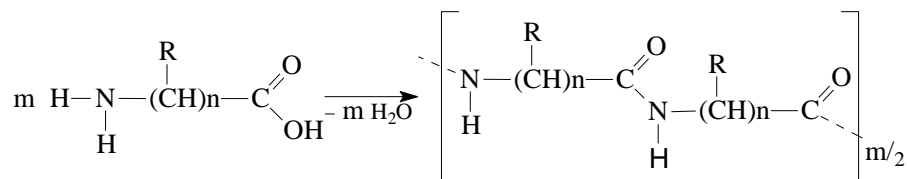
β -Aminokislotalar qizdirilganda $-\text{NH}_2$ guruh va α -holatdagi vodorod hisobiga NH_3 ajraladi, bunda α, β -to'yinmagan kislotalar olinadi.



γ - va δ -Aminokislotalar ichkimolekulyar degidratlanish va halqalanish natijasida ichki amidlar – laktamlarga o'tadi. Masalan:



Amino va karboksil guruhlari 5 va undan ortiq C atomlari bilan ajralgan aminokislotalar qizdirilganda “bosh-dum” tipidagi polikondensatsiya jarayoni sodir bo'ladi, reaksiya natijasida esa poliamid zanjiriga ega polimer olinadi:

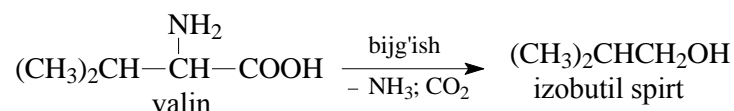


1.5. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar

Bir asosli monoaminokislotalarning dastlabki vakili *glitsin* $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (glikokol) hayvon mushaklarida va ba'zi o'simliklarda (qand lavlagi) uchraydi. Ipakning oqsil moddasi (fibroin polipeptidi) gidrolizida 36% gacha *glitsin* ajraladi. U hayvon elimini suyultirilgan H_2SO_4 yoki baritli suv bilan ishlash orqali tabiiy manbadan, shuningdek, xlorsirka kislotaga NH_3 ta'sir ettirib sintetik usulda olinadi.

Ipak fibroini gidrolizidan alanin (α -aminopropion kislota) $\text{H}_3\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ham hosil bo'ladi. Boshqa oqsillar gidrolizida ham u oz miqdorda hosil bo'ladi.

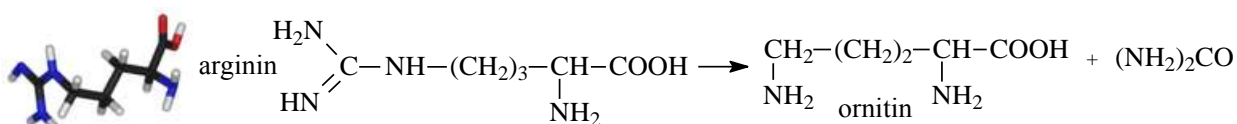
Kazein, gemoglobin va albumin kabi oqsillarda valin (α -aminoizovalerian kislota) ko'p miqdorda bo'ladi. Tarkibida valin bo'lgan uglevodlar bijg'ishi natijasida u izobutil spirtiga parchalanadi:



Qon gemoglobini, kazein, tuxum albumini kabi oqsillar gidrolizida *leytsin* (α -aminoizokapron kislota) $\text{H}_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ko'p miqdorda olinadi. Odatda, u bilan birga *izoleytsin* $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (2-amino-3-metilpentan kislota) ko'pgina oqsillar tarkibiga kiradi.

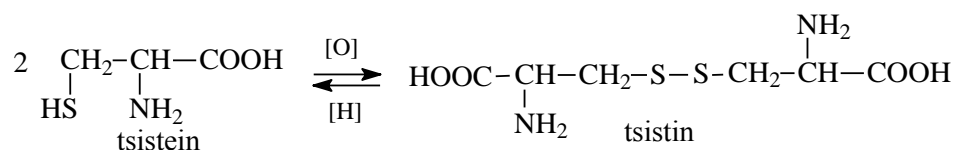
Asparagin (α -aminoqahrabo kislota) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ va glutamin (α -aminoglutar kislota) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ kislotalar ikki asosli monoaminokislotalar bo'lib, ularda kislotalik xossasi kuchliroq ifodalanadi. Ularning to'liq bo'lmagan amidlari - *asparagin* $\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ va *glutamin* $\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ lar bilan kollagen, fibrinogen oqsillarida va o'simliklarda uchraydi.

Lizin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ va *arginin* $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ bir asosli diaminokislotalar bo'lib, ularda asoslik xossasi ustunlik qiladi. Ular ham ko'plab oqsillar tarkibiga kiradi. Arginaza fermenti ta'sirida arginin gidrolizidan ornitin (α, δ -diaminovalerian kislota) va mochevina hosil bo'ladi:



Serin (β -oksialanin) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ va treonin (β -oksi- α -aminomoy kislota) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ oksiaminokislotalardir.

Tsistein (β -merkaptalanin) oksidlanganda tsistin hosil bo'ladi. Ikkala aminokislota tarkibida ham oltingugurt bo'lib, u oqsillardagi disulfid ko'priklar (uchlamchi struktura) hosil bo'lishida katta ahamiyatga ega:



Tsistin shox, teri va sochdagi oqsillar tarkibiga kiradi. Masalan, keratinning yuqori mexanik mustahkamligi tarkibida ko'plab disulfid ko'priklari evaziga

tikilishlar mavjudligidan kelib chiqadi. Odam sochi keratini tarkibida ~14% tsistein bo'ladi. Hayvon juni va insulin oqsili tarkibida esa tsistin miqdori ko'p.

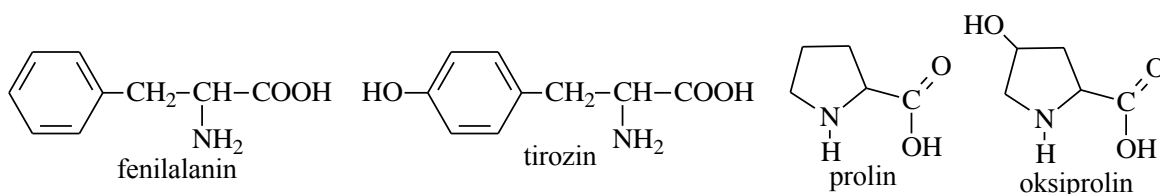
Tarkibida tsistein bo'lgan glutation tripeptidi glutationperoksidazalar kofermenti bo'lib, tirik organizmlardagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida muhim ahamiyatga ega.



Glutation modeli

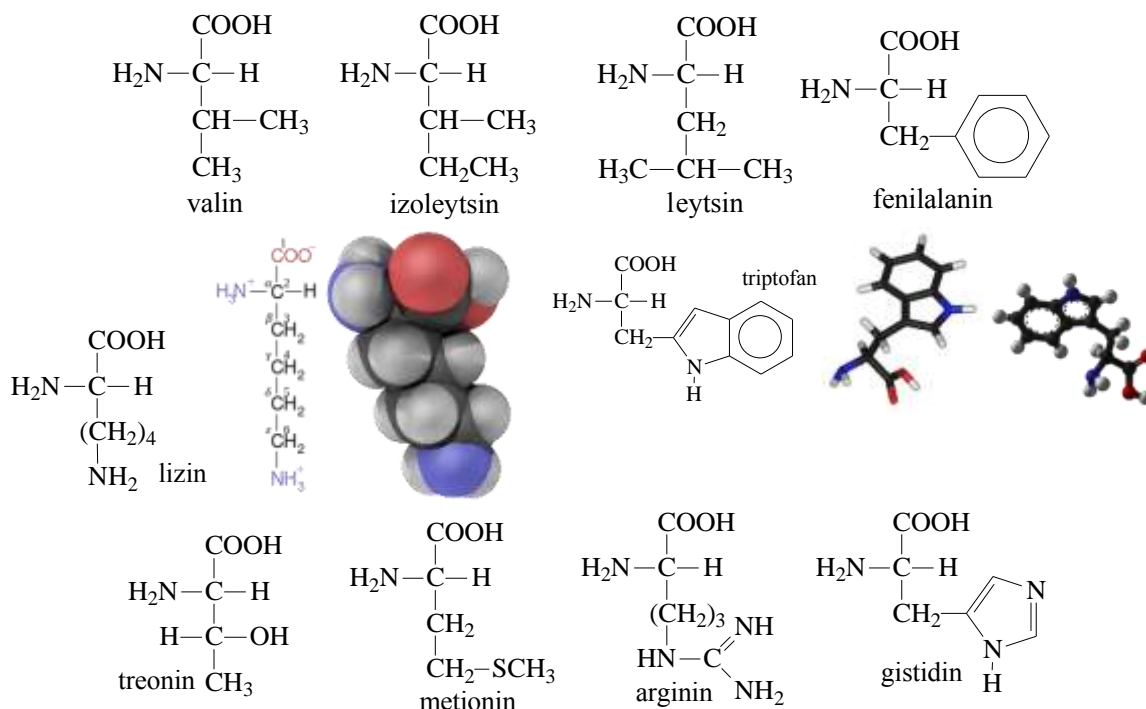
Tuxum oqsilida uchraydigan metionin (γ -metiltio- α -aminomoy kislota) $H_3CS(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$ tirik organizmlarda metillovchi agent vazifasini bajaradi.

Deyarli barcha oqsillar tarkibida aromatik aminokislota vakillari - fenilalanin va tirozin mavjud:

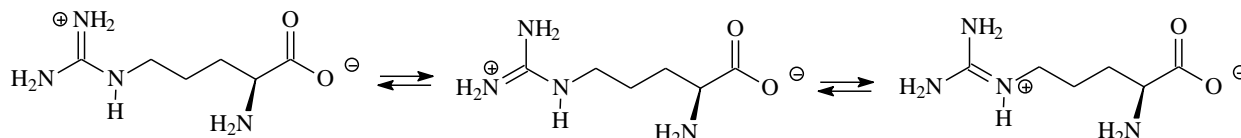


Geterohalqali aminokislotalar - prolin, oksiprolin, triptofan va gistidin asosan qon tarkibidagi oqsillarda uchraydi.

Inson va hayvon organizmi sintez qila olmaydigan, shu sababli oziq bilan olinadigan aminokislotalar - *almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalardir*. Ularga: *valin, izoleytsin, leytsin, lizin, metionin, treonin, triptofan, fenilalanin, (arginin), gistidinlar kiradi:*



Arginin hujayra metabolitlaridan sintez qilinishi mumkin bo'lsa ham, yosh bolalarda o'sishni meyorda ta'minlash uchun ularning ovqati tarkibiga kiritiladi. Arginning metabolizmidan mochevina hosil bo'ladi. L-argininning guanidin guruhida musbat zaryadning delokallasishi:



Aminokislotalar uchun quyidagi qisqartirilgan belgilar qabul qilingan:

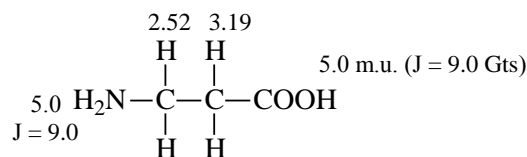
Aminokislota	Belgi	Aminokislota	Belgi
Glitsin	Gly	Asparagin	Asn
Alanin	Ala	Glutamin kislota	Glu
Valin	Val	Glutamin	Gln
Leytsin	Leu	Tsistein	Cys
Izoleytsin	Ile	Tsistin	Cys Cys
Serin	Ser	Metionin	Met
Treonin	Thr	Fenilalanin	Phe
Lizin	Lys	Tirozin	Tyr
Gidroksilizin	Hyl	Triptofan	Trp
Arginin	Arg	Gistidin	His
Asparagin kislota	Asp	Prolin	Pro
		Gidroksiprolin	Hyr

1.6. Aminokislotalarning tuzilishini aniqlash

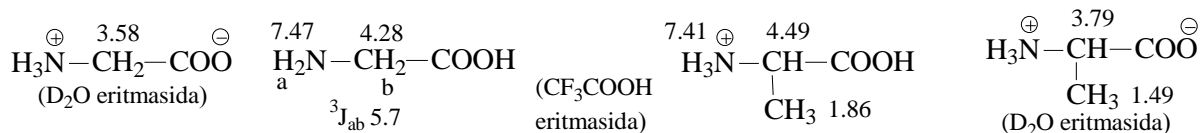
Birikma amfoter xossaga ega bo'lib, uning tarkibida $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlari mavjudligi isbotlangandan keyin bu funktsional guruhlarning o'zaro qanday joylashganligi topiladi. Tabiiy va sintetik α -aminokislotalarni aniqlash uchun yuqori aniqlikdagi qog'oz xromatografiyasi usuli ishlab chiqilgan. α -Aminokislotalarga ningidrin bilan o'ziga xos rang berishi, $FeCl_3$ suvli eritmasi bilan esa qizil tusga kirishi xarakterlidir. So'ngi holda eritmaga HCl qo'shilsa rang yo'qoladi.

IQ- va UB-spektroskopiya usullari faqatgina $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlarning mavjudligini aniqlab beradi. Aminokislotalarning 1H YaMR spektrlari odatda D_2O eritmasida olib boriladi yoki aminokislota o'rniga uning hosilalari (efiri yoki atsilhosilasi) spektri olinadi. Masalan, β -alaninning 1H YaMR spektrida $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlarning protonlari D_2O eritmasida izotop almashinadi va alohida

ajralmasdan namoyon bo'ladi. Karboksil guruhiga yaqin metilen guruhi protonlari kuchsizroq maydonda kuzatiladi.



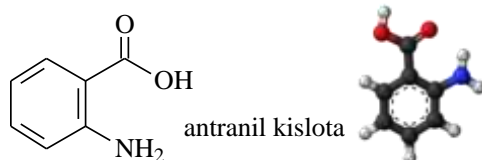
Glitsin va alaninning ^1H YaMR spektrlarida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha bo'ladi:



1.7. Aromatik aminokislotalar

Aromatik halqada $-\text{NH}_2$ va $-\text{COOH}$ guruhlari tutgan birikmalar aromatik aminokislotalardir. Ularning dastlabki vakillari o-, m- va p-aminobenzoy kislotalardir.

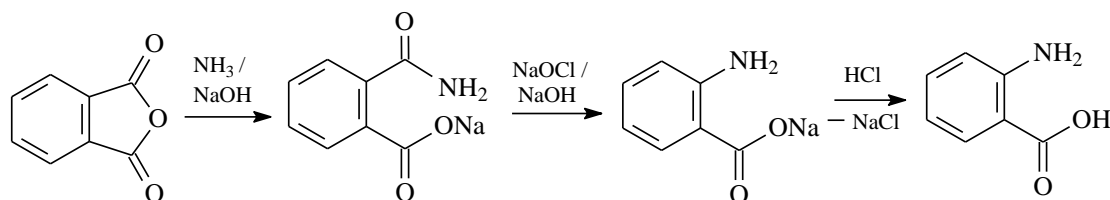
Antranil kislota (o-aminobenzoy kislota, anthranilic acid) $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, rangsiz kristall, suyuq.T. 145°C (sublimatlanadi). Suvda kam, qaynoq spirt, xloroform va piridinda yaxshi eriydi. U amfoter tabiatga ega ($\text{pK}_1=5$, $\text{pK}_2=12$):



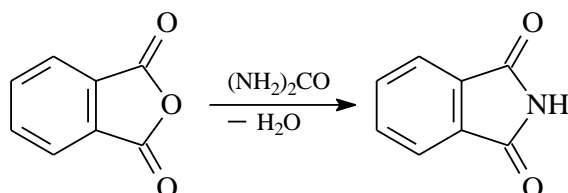
Uning ishqoriy metall tuzlari va mineral kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi erib, ko'k fluorestsentsiya beradi. Antranil kislotani haydalganda dekarboksillanadi va anilin hosil bo'ladi. Antranil kislota Cd, So, Cu (II), Ni, Zn, Pb va Hg bilan sirka kislota eritmasida (pH 2.5-5) kam eruvchan ichkimolekulyar komplekslar hosil qiladi. Bundan shu metallarni gravimetrik aniqlashda foydalaniladi. Diazotirlanganda antranil kislotadan o-diazobenzoy kislota (ichki tuz) hosil bo'ladi. Unga UB-nur ta'sir ettirib degidrobenezol olinadi. Antranil kislota sirka kislota eritmasida Cu(II) tuzlari bilan och-yashil cho'kma hosil qiladi (m-aminobenzoy kislota esa havorang kompleks beradi), bu kompleks m- va n-aminobenzoy kislotalarning komplekslaridan farq qiladi. Antranil kislotani

ortiqcha SnCl_4 bilan suyuqlantirib, sovutilgan suyuqlanmani spirtning suvli eritmasi bilan ishlanganda **qizil** (fuksin) rang paydo bo'ladi.

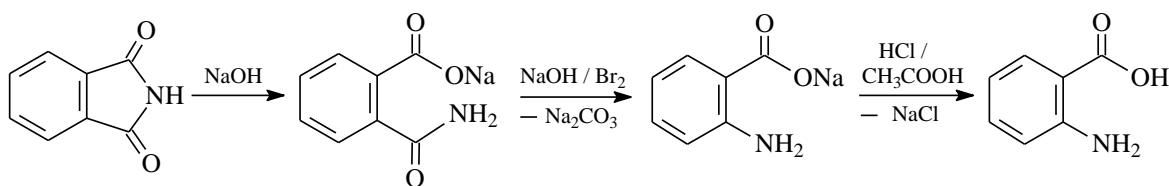
Sanoatda antranil kislota olish usullari: 1) ftal angidridiga ammiakli suv ta'siridan (pH 7.5-8.5, t°) olingan ftalamin kislotaning Na li tuzini NaOCl eritmasi bilan qizdirish (Gofman bo'yicha parchalash):



2) ftalimidning ishqoriy eritmasiga NaOCl yoki NaOBr ta'siri, so'ngra suyultirilgan NCl eritmasi bilan qo'shib qizdirish. Ftalimid olish uchun ftal angidridiga mochevina ta'sir ettiriladi.



Gofman qayta guruhlanishi reaksiyasida antranil kislota olish mumkin. Buning uchun ishqoriy sharoitda ftalimidga brom ta'sir qilinadi, so'ngra xlorid kislota bilan neytrallanadi. Antranil kislotani muz sirka kislota bilan cho'ktiriladi.



Antranil kislotasi indigo va boshqa azobo'yoqlar olishda oraliq mahsulot hisoblanadi. Uning efirlari parfyumeriyada ishlatiladi: $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOR}$ - metilantranilat ($\text{R}=\text{CH}_3$) va etilantranilat ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) apelsin daraxti gullarining hidiga ega. Antranil kislota geterotsiklik birikmalar (xinazolin hosilalari) olishda ham ishlatiladi. Paxta yog'iga antranil kislota qo'shib rafinatsiyalanganda uning tarkibidagi zaharli polifenol – gossipol cho'ktiriladi (tarkibida gossipol bo'lgan paxta yog'i iste'molga yaroqsiz).

100g oziq mahsulotida betain miqdori: ismaloq (spinach, 577 mg), bug'doy (wheat bran, 360 mg), lavlagi 256 mg ni tashkil etadi. Biosintezda xolinning oksidlanishidan dastlab betain aldegidi, uning oksidlanishidan esa betain hosil bo'ladi. Betain hujayra membranasida pospolipidlar sintezini faollashtiradi. U dori vositasi (jigar faoliyatini yaxshilovchi), oziq qo'shimchasi va biokimyoviy testlarda katalizator sifatida ishlatiladi. Betain yaxshi namlovchi va osmoprotektor bo'lib, hujayralarni suv yo'qotishdan saqlaydi. Krem va niqoblarda namlovchi sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari sirt faol birikmalardir. Betain terining tashki ko'rinishini (konditsioner) yaxshilashi va kompozitsiyalarning oquvchanligini oshirishi sababli kosmetika vositalari tayyorlashda keng qo'llaniladi.

Boshqa betainlar ham qizdirilganda ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) parchalanadi:



Betainlar og'ir metallar (Pb, Au, Pt) bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

2. Peptidlar va oqsillar. Klassifikatsiyasi. Umumiy xossalari

Oqsillar (belki; proteins) barcha tirik organizmlar tarkibiga kiradi, ularning, ayniqsa, inson va hayvon organizmidagi ahamiyati juda katta. Mushaklar, qoplama to'qimalar (teri), ichki a'zolar, qon asosan oqsil moddalaridan tashkil topgan.

Tuproqdan N, P, S, Fe, Mg kabi elementlarni o'zlashtirgan holda o'simlik fotosintez jarayonida aminokislota va oqsillarni sintez qiladi. Ma'lumki o'simlik atmosferadagi N_2 azotni o'zlashtiradi. Hayvon organizmi aminokislotalarni tayyor holda oziqdan oladi va ularning asosida o'z organizmining oqsillarini quradi. Almashinadigan aminokislotalar esa hayvon organizmida sintez qilinadi.

Erda oqsil moddalarining hosil bo'lishini tushuntiruvchi nazariyalardan biriga ko'ra atmosferadagi metan, suv, ammiak va vodorod quyosh nuri, elektr razryadi ta'sirlari natijasida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan radikallarga parchalanadi. Bu radikallar bir biri bilan reaksiyaga kirishib murakkab organik birikmalarni hosil qiladi. Yuqorida keltirilgan nazariya Nobel mukofoti sovrindori X. Uri va uning o'quvchisi S. Miller tomonidan o'z tastig'ini topgan (1953y). Ular bunday

aralashmadan tarkibida aminokislotalar ham bo'lgan murakkab moddalarni sintez qilganlar.



X.K. Uri
(1893-1981)

1934y Nobel mukofoti sohibi X.K. Uri (Urey) deyteriyni kashf etgan. Og'ir suvning mavjudligini ko'rsatib bergan. Keyinchalik kosmokimyo bilan shug'ullangan.

Oqsillar α -aminokislotalarning biopolimerlaridir. Hidrolizlanganida faqat α -aminokislotalar hosil qiladigan oqsillar *proteinlar (oddiy oqsillar)* deyiladi. *Murakkab oqsillar (proteidlar)* gidrolizida esa α -aminokislotalardan tashqari boshqa organik va noorganik moddalar ham hosil bo'ladi.

Oqsillar yuqori molekulyar massaga ega, ularning ko'pchiligi suvda erib kolloid eritmalar hosil qiladi. Bu eritmalar noorganik tuzlar, og'ir metall tuzlari, organik erituvchilar qo'shilganda yoki qizdirilganda *denaturatsiya* (tabiiy tuzilishining buzilishi) hisobiga oqsillar cho'kmaga tushadi.



Pishirilganda denaturatsiya bo'lgan tovuq tuxumi oqsillari

Oqsillarni ajratish va tozalashda maxsus usullar ishlatiladi. Masalan, *dializda* noorganik tuzlar va kichik molekulyar organik birikmalar kolloidiy, tsellofan kabi yarim o'tkazgich membranalar orqali o'tkaziladi. Oqsillar yuqori molekulyar birikma bo'lganligi sababli bu membranalar orqali o'ta olmaydi. Shuningdek, *elektroforez, ion-almashinish smolalari va molekulyar to'rlarda xromatografiya qilish, liofil vakuumda quritish* (muzlagan suvni yuqori vakuumda bug'latish) usullari ham qo'llaniladi. Oqsillarning molekulyar massalari yuqori molekulyar birikma kimyosi usullarida aniqlanadi.

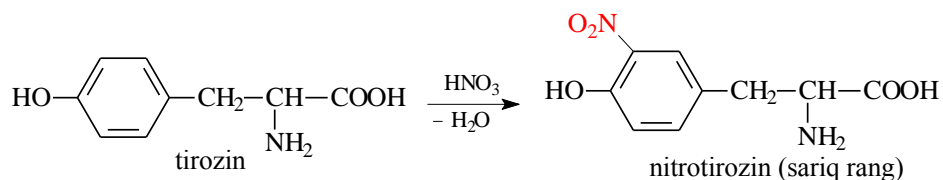


A. Tiselius
(1902-1971)

1948y Nobel mukofoti sohibi A. Tiseliusning asosiy ishlari yuqori molekulyar birikmalarning elektroforezi va xromatografiyasiga bag'ishlangan. U qon zardobi oqsillarining kompleks tabiatini ko'rsatib bergan.

Oqsillarga xos sifat reaksiyalar:

1. Barcha oqsillar (va peptidlar) ishqoriy muhitda Cu^{2+} tuzlari bilan ($\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$) ishlanganda **binafsha** rangli kompleks hosil qiladi – *biuret reaksiyasi*. Bu kompleksni spektrofotometrik usulda miqdoriy aniqlash mumkin.
2. Ningidrinning suvli eritmasi bilan qaynatilganda **ko'k** rang paydo bo'lishi – *ningidrin reaksiyasi* deyiladi. Bu reaksiya yordamida aminokislota, peptid va oqsillardagi aminoguruhlar miqdori aniqlanadi (19.7.4. bo'limga qarang).
3. *Ksantoprotein reaksiyasi* – tarkibida aromatik halqa tutgan aminokislota ega oqsillar kontsentrlangan HNO_3 ta'sirida sariq tusga kiradi, unga ammiak qo'shilganda esa pushti rangga o'tadi. Masalan:



4. *Millon reaksiyasi* – tarkibida tirozin tutgan oqsillar simob nitrati, nitrat va nitrit kislotalari aralashmasi bo'lgan eritmada qaynatilganda **qizil-jigar** rang cho'kma tushadi.
5. Arginin tarkibidagi guanidin guruhini aniqlashda *Sakaguchi reaksiyasi* ishlatiladi. Unga ko'ra guanidinlar α -naftol va NaOCl ta'sirida ishqoriy muhitda **qizil** rang beradi.
6. Triptofandagi indol halqasi *Erlix reaksiyasi* (sulfat kislotada p-dimetilaminobenzaldegid bilan ta'sirlashib **qizil-binafsha** rang hosil bo'lishi) bo'yicha aniqlanishi mumkin.
7. *Pauli reaksiyasi* – gistidin va tirozin qoldiqlari ishqoriy muhitda diazobenzolsulfokislota bilan ta'sirlashib, **qizil** rangli birikmalar hosil qiladi.

Oddiy oqsillar xossalari ko'ra bir necha turlarga bo'linadi.

1. *Albuminlar* suvda eriydi, qizdirilganda quyushadi, neytral muhitga ega, tuz eritmaları ta'sirida cho'kmaga tushishi qiyin. Tovuq tuxumi oqsili, qon zardobi, mushak to'qimalari va sut albuminlari shular jumlasidandir. Sut albumini boshqa oqsil – kazein bilan birga sut tarkibida bo'ladi; sut qaynatilganda hosil bo'ladigan ko'piklar asosan albuminlardan iborat.

2. *Globulinlar* suvda erimaydi, tuzlarning past konsentratsiyali eritmalarida eriydi. Lekin tuz konsentratsiyasi oshirilganda qayta cho'kmaga tushadi. Ular kuchsiz kislotaga xossasiga ega. Ularga fibrinogen, qon zardobi globulini, mushak to'qimasi globulini, tovuq tuxumi oqsili globulini misol bo'ladi. Ko'pgina o'simlik oqsillari globulinlardan iborat.

3. *Gistonlar* asos xossali oqsillar bo'lib - leykotsit va qizil qon tanachalari nukleoproteidlari tarkibiga kiradi.

4. Kristall tuz hosil qiluvchi *protaminlar* tarkibida oltingugurt bo'lmaydi. Ular kuchli asos xossaga ega va eng sodda tuzilishdagi oqsillar bo'lib, baliq spermatozoidi nukleoproteidlari tarkibiga kiradi.

5. *Prolaminlar* 80%li spirtida eriydigan donli o'simliklar tarkibida uchraydigan oqsillardir. Ularning vakili gliadin unning elimi (masalan, bug'doy uni) tarkibida ko'p bo'ladi. Elim tarkibidagi boshqa oqsillar spirtida erimaydi.

6. *Skleroproteinlar* erimaydigan oqsillar bo'lib, hayvonlarning qoplovchi to'qimalari (teri), skleti va biriktiruvchi to'qimalari shu turdagi oqsillardan iborat. Ularga keratin, kollagenlar, elastin, fibroinlar kiradi.

Oltingugurtga boy *keratin* soch, shox, tumshuq, tirnoq va terining yuqori qatlamlari asosini tashkil etadi. Tovuq tuxumining po'chog'i tarkibi ohak va keratindan tashkil topgan. Agar tuxum ohagi kislotada eritilsa, keratinli yumshoq parda qoladi, tuxum po'chog'i ichidagi parda ham keratindan iborat.

Kollagenlar hayvon organizmida keng tarqalgan. Biriktiruvchi to'qimalar (teri), tog'aylar kollagenlardan (asosan glitsin, prolin va oksiprolin) tashkil topadi. Umurtqali hayvon suyaklari noorganik moddalar (CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), yog'lar va kollagenlardan tashkil topgan.

Elastin pay va boshqa elastik biriktiruvchi to'qimalar tarkibiga kiradi.

Xom ipak iplari *fibroin* oqsilidan (asosan glitsin, L-alanin, L-serin va L-tirozindan) iborat, ular seritsin – elim vazifasini o'tovchi oqsil moddasi bilan qoplangan. Suvda qaynatilganda ipak seritsindan (erib ketishi hisobiga) tozalanadi.

Murakkab oqsil – proteidlar ham bir necha xil bo'ladi.

1. *Fosfoproteidlar* tarkibida fosfat kislotaga bo'lib, ular kislotaga tabiatga ega. Ularning vakili bo'lgan sut kazeini ishqorlarning kuchsiz eritmalarida eriydi va tuz hosil qiladi. Karbonat tuzlaridan CO₂ ni siqib chiqaradi. Sut tarkibida u kaltsiyli tuz holida bo'ladi. Kezein tuzlari kezeinatlar deyiladi. Fosfoproteidlarining boshqa vakili vitellin tuxum sarig'i tarkibiga kiradi.

2. *Nukleoproteidlar* hujayra yadrolarida bo'lib, ular gidrolizlanganda oqsil va nuklein kislotalarga ajraladi. Nukleoproteidlarga ribosoma misol bo'ladi.

3. *Xromoproteidlar* oqsillarning bo'yovchi moddalar bilan hosil qilgan birikmalaridir. Masalan, qizil qon tanachalarining bo'yoq moddasi gemoglobin inson va hayvon hayotida katta ahamiyatga ega. U o'pkadagi kislorodni barcha to'qimalarga tashiydi. Shuningdek, u plazma bilan birgalikda qon pHini boshqaradi, organizmda karbonat kislotasini tashiydi. Gemoglobin zaharli CO gazini biriktirganida kislorod tashish xossasini yo'qotadi.

4. *Glikoproteidlar* oligo- va polisaxaridlarning oqsillar bilan birikmalaridir. Odatda ular jag' osti bezlari, jigar, oshqozon va ichak bezlarida hosil bo'ladi. Boshqalari tog'aylarda, tuxum oqsilida, ko'zning shishasimon tanasida uchraydi.

5. *Lipoproteidlar* gidroliz qilinganda oqsil bilan birga efirda eriydigan yog'lar, letsitinlar va boshqa fosfatidlarni hosil qiladi.

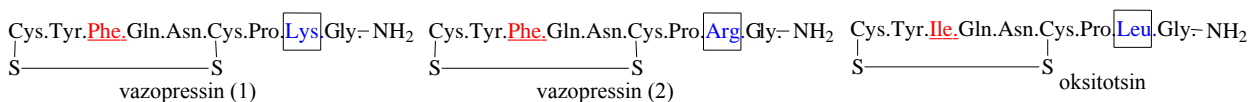


V. dyu Vino
(1901-1978)

1955y Nobel mukofoti sohibi dyu Vino (du Vigneaud) tsiklik peptid gormonlari bo'lgan oksitotsin (mayin mushaklar qisqarishini boshqaruvchi) va vazopressinlarni (suv almashinishini boshqaruvchi) sintez qilgan. U tsiklik peptidlarni ajratish, identifikatsiya qilish va umumiy sintezi sohasida izlanishlar olib borgan.

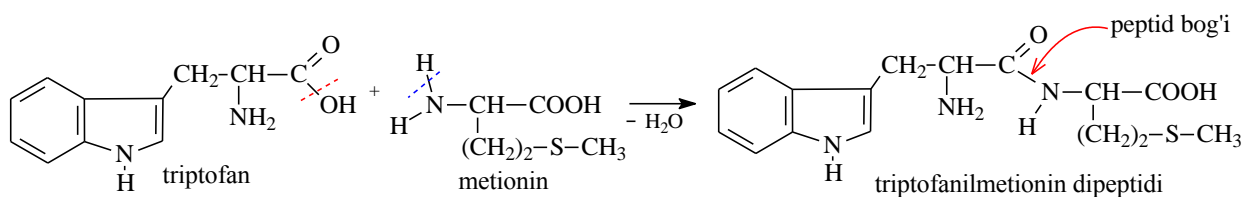
Ayrim peptidlar tirik organizmlar hayotida muhim vazifani bajaradi. Bir qator oksidlanish-qaytarilish fermentlarining faol markazlari tarkibiga kiruvchi glutation peptidi to'qimalarda erkin holda uchraydi.

Cho'chqa vazopressini (1), buqa vazopressini (2) (bunday vazopressin ko'plab hayvonlar va inson tanasida ham uchraydi) va buqa oksitotsini tuzilishi o'xshash, ammo kelib chiqishi va xossalari turlicha bo'lgan peptid – gormonlarga misol bo'ladi:

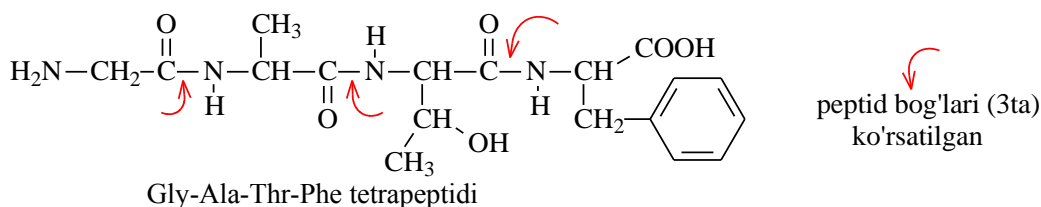


2.1. Peptid bog'i

Oqsillar tarkibidagi aminokislotalarning karboksil va aminoguruhleri hosil qilgan bog'ni *amid bog'i* deyiladi (Danilevskiy, 1891y). Bu holda oqsilni aminokislotalarning “bosh-dum” tipidagi polikondensatsiyasi mahsuloti deb qaraladi.



Biror aminokislotaning -COOH guruhi bilan boshqa aminokislotaning -NH₂ guruhi orasidagi kondensatsiyadan hosil bo'ladigan amid bog'i *peptid bog'i* deyiladi. O'zaro peptid bog'lar orqali bog'langan birikmalar *peptidlar* (yoki *polipeptidlar*) deb ataladi. Masalan:



Oqsillarning qisman gidrolizi natijasida peptidlar hosil bo'ladi. Oqsil tuzilishining *peptid nazariyasi* (oqsillar bir-biri bilan peptid bog'lari orqali bog'langan aminokislotalarning sopolimerlaridir) Fisher va Gofmeysterlar tomonidan rivojlantirilgan va u hozirda to'la tasdiqlangan. Polipeptid tarkibiga

kirgan aminokislota qoldiqlari soniga ko'ra di-, tri-, tetra- va h. peptidlar bo'ladi. Ulardagi -CO-NH- guruhi *peptid guruhi* deb ataladi.



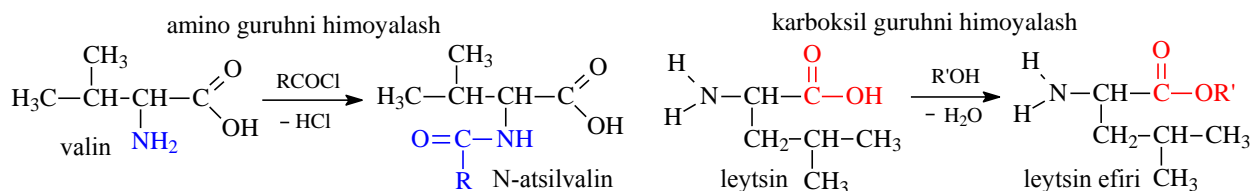
F. Senger (1918-2013)

Ikki karra Nobel mukofoti sohibi 1958y va sovrindori 1980y F. Senger (Sanger)ning asosiy ilmiy ishlari oqsillar va nuklein kislotalar kimyosiga bag'ishlangan. Peptidlardagi oxirgi aminoguruhni aniqlashning dinitro-ftorbenzol usulini ishlab chiqqan, insulin tuzilishini aniqlagan ($C_{337}N_{65}O_{75}S_6$, 3ta sulfid ko'prigi va 2ta zanjirdan iborat: A zanjir 22ta aminokislota qoldig'idan, B zanjir 30ta aminokislota qoldig'idan iborat). Bu insulin va boshqa gormonlarni sintez qilishga asos bo'ldi. RNK va DNK tuzilishini o'rganishda R^{32} izotopidan foydalanishni taklif etgan, bu 10^{-6} g miqdordagi modda bilan ishlash imkonini beradi. Matritsada DNKning fermentativ sintezi asosida uning birlamchi tuzilishini aniqlash usulini taklif etgan.

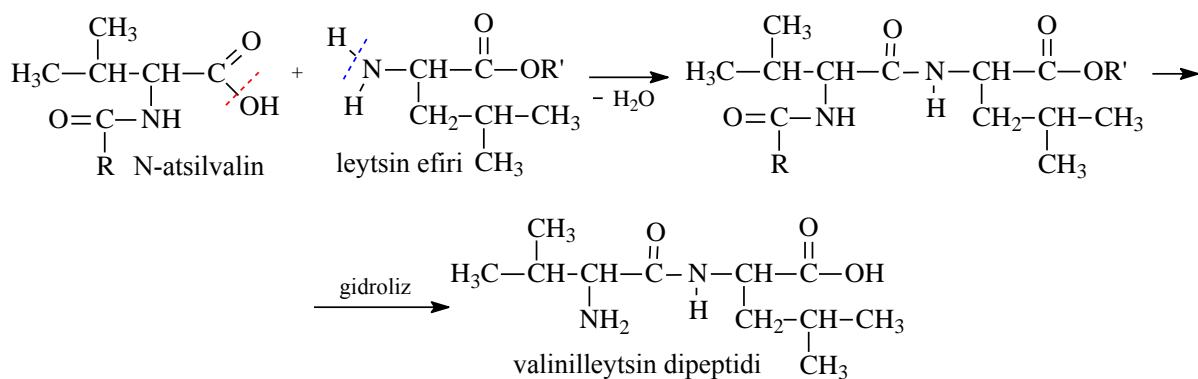
Hozirda peptidlar sintez qilishning ko'plab usullari ishlab chiqilgan, shuningdek, ular asosida nisbatan sodda oqsillar – insulin, ribonukleaza, vazopressin, oksitotsin va h. sintezlari amalga oshirilgan.

Ikkita aminokislotani (masalan, valin va leytsin) peptid bog'i orqali biriktirish (valinileytsin olish) uchun 1) dastlab valinning aminoguruhi va leytsinning karboksil guruhi himoya qilinadi (qo'shimcha reaksiyalar oldini olish maqsadida); 2) peptid bog'i hosil qilinadi; 3) himoya guruhlari olib tashlanadi. Himoya guruhlari peptid sintezi jarayonida $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlarni ishonchli himoyalashi va jarayon oxirida peptidni parchalamasdan oson ajralishi kerak.

Odatda aminoguruhni himoyalash uchun uni atsillanadi, karboksil guruh esa murakkab efirga o'tkaziladi:

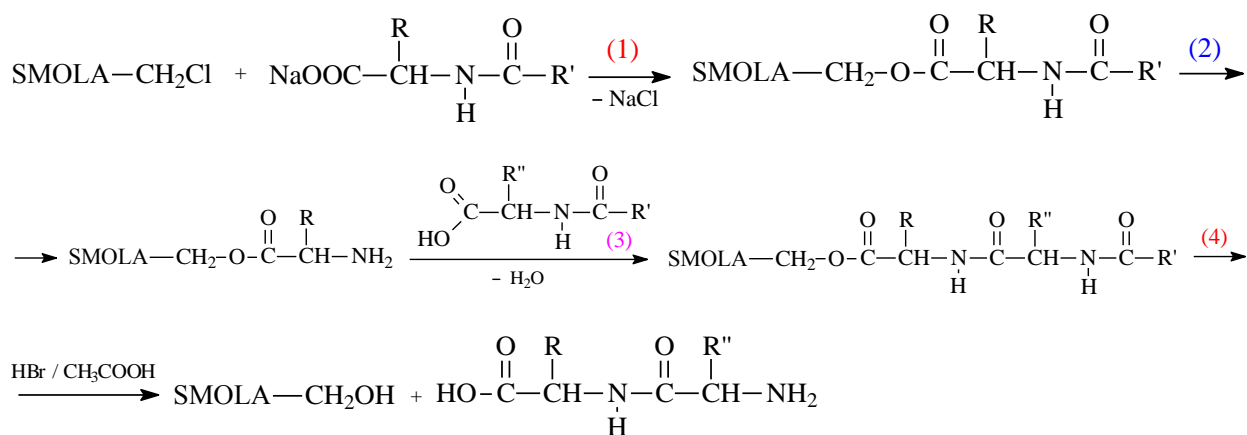


So'ngra peptid bog'i hosil qilish uchun N-atsilvalinning karboksil guruhi faollashtiriladi (masalan, xlorangidridga o'tkazish yoki kuchli suv tortib oluvchi moddalar qo'llash) va kondensatsiya jarayoni olib boriladi:



Jarayon oxirida himoya guruhlari olib tashlanadi (gidroliz).

Merrifild (1960y) tomonidan *peptidlarning qattiq fazadagi sintezi* taklif qilingan. Bunda himoyalangan $-\text{NH}_2$ guruhli birinchi aminokislota qattiq tashuvchi - ion-almashinish smolasiga biriktiriladi (uning tarkibida dastlab $-\text{CH}_2\text{Cl}$ guruhi bo'ladi) va "langar" bog'i hosil qilinadi (1-bosqich). So'ngra aminoguruh himoyasi olib tashlanadi (2-bosqich). Smola orqali $-\text{NH}_2$ guruhi himoyalangan boshqa aminokislota eritmasi suv tortib oluvchi moddalar ishtirokida o'tkaziladi va birinchi-ikkinchi aminokislotalar orasida peptid bog'i hosil qilinadi (3-bosqich). Himoya guruhini uzib, peptid sintezini davom ettirish mumkin. Peptid zanjiri o'stirilishi tugatilgandan keyin "langar" murakkab efir bog'ini gidroliz qilinadi va polipeptidni smoladan yuvib olinadi:



Usul peptid sintezi jarayonini avtomatlashtirish imkonini beradi. Masalan, 124 aminokislota qoldiqlaridan iborat ribonukleaza oqsili Merrifild tomonidan bir oydan kam muddatda (369ta ketma-ket reaksiya) sintez qilingan (1968y).



R.B. Merrifield (1921-2006)

1984y Nobel mukofoti sohibi R.B. Merrifield (Merrifield) istalgan tuzilishdagi peptidlarni qattiq fazada sintez qilish sohasida ishlagan. Pirimidinlarni miqdoriy tahlil qilishning biokimyoviy usulini ishlab chiqqan. Bradikinin, angiotenzin, deaminooksitotsin, insulin va A ribonukleazani birinchilardan bo'lib sintez qilgan. Uning izlanishlari enzimlar, gormonlar va antitelalar tuzilishi bo'yicha biokimyo, farmakologiya va tibbiyot sohalaridagi ishlarga katta turtki bo'lgan.



K. Mullis (1944y.t.)

1993y Nobel mukofoti sovrindori K. Mullis oqsillar strukturasi va sintezini o'rgangan. Polimeraza zanjir reaksiyasi usulini ishlab chiqqan.



M. Smit (1932-2000)

1993y Nobel mukofoti sovrindori M. Smit (Smith) nuklein kislotalar sintezi sohasida izlanishlar olib borgan. Polimeraza zanjir reaksiyasini kashf etgan.

Tirik organizmda aminokislotalardan oqsillar sintezi ribosomada RNK olib kelgan genetik ma'lumot asosida amalga oshadi. Bu jarayon *translyatsiya* deb ataladi.



U. Gilbert (1932y.t.)

1980y Nobel mukofoti sovrindori U. Gilbert DNKni sekvenirlashning yangi usulini kashf qilgan. Gilbert hayotning paydo bo'lishida "RNK dunyosi" gipotezasini qo'llagan.



P. Berg (1926y.t.)

1980y Nobel mukofoti sovrindori P.N. Berg aminokislotalarni faollantirish va oqsil sintezida DNK va RNK ning boshqaruvchiligi mexanizmini o'rgangan. Berg hamkasblari bilan birinchi rekombinant DNK (r-DNK)ni sintez qilgan. Har bir aminokislota uchun o'zining t-RNKsi bo'lishini aniqlagan. Bunda ishtirok etadigan fermentlar tuzilishi va o'ziga xosligini o'rgangan. DNK transkripsiyasi mexanizmini o'rganib, RNK-polimerazani ajratib olgan. Ikkita DNK molekulasini bir-biriga ulash sohasida katta ishlarni amalga oshirgan.



A. Yonat (1939y.t.)

2009y Nobel mukofoti sovrindori A. Yonat kristallograf olimi, ribisomaning strukturasi va funktsiyalarini o'rgangan. U ribosoma strukturasi rentgen tuzilish usulida o'rganuvchilarning peshqadamlaridan biridir. Past haroratdagi oqsillar kristallografiyasi usulini birinchi bo'lib amaliyotda qo'llagan. Antibiotiklarning ribosomaga ta'siri va organizmning antibiotiklarga qarshi kurashishi mexanizmlari sohasidagi izlanishlari muhim ahamiyatga ega.



T. A. Steitz (Steitz, 1940y.t.)

2009y Nobel mukofoti sovrindorlari prokariot ribisomaning strukturasi va funktsiyalarini o'rgangan.



V. Ramakrishnan (1952y.t.)

2.2. Oqsil molekularining tuzilishi

Oqsilning o'ziga xosligi uning molekulasida tarkibidagi polipeptid zanjiri uzunligi, tarkibi va tuzilishi, shuningdek, polipeptid zanjiridagi orientatsiyalar, konformatsiyalar, ularning gidratlanish darajalari kabi juda ko'p omillarga bog'liq.

Ko'plab polipeptidlar va oqsillar uchun eng qulay joylashish α -spiral konformatsion shakl hisoblanadi (Poling, 1952y). α -Spiraldagi peptid zanjirlari shunday o'ralganki, 3-4 aminokislota qoldiqlari bilan ajratilgan $-\text{CONH}-$ amid guruhi H atomi va karbonil $>\text{C}=\text{O}$ guruhlari orasida vodorod bog'lari yuzaga keladi. Vodorod bog'lari spiralning asosiy o'qiga parallel holda bo'lib, uning o'ramlari orasidagi masofa 0.55nm ga teng. Spiralning bitta o'ramida ~ 3.6 ta aminokislota qoldig'i joylashadi. Aminokislotalarning yon zanjirlari α -spiralning tashqi tomonida bo'ladi. Yon zanjir guruhlarning fazoviy ta'siri natijasida normal α -spiral birmuncha egilishi (buralishi) mumkin.



L.K. Poling
(1901-1994)

Kimyogar, kristallograf L.K. Poling (Pauling) ikki karra Nobel mukofoti sohibi bo'lgan: kimyo (1954y) va tinchlik ishlari uchun (1962y). U kimyoviy bog' tabiatini o'rganish (oqsillarning molekulyar tuzilishi) bilan shug'ullangan. Vitamin C ning biologik ta'siri, amaliy va nazariy tomonlarini o'rganib, u bilan davolash terapiyasini qo'llab quvvatlagan. Ortomolekulyar tibbiyot nazariyasida vitaminlar va aminokislotalar ahamiyatini yoritib bergan. Kimyogar bo'lgani holda gemoglobindagi 1ta aminokislotaning boshqasiga almashib qolishi uning kislorod tashish xossasini yo'qotishini aniqlab, serpovid anemiya kasalligining sababini ochib bergan.

Fenilgidantoidagi aminokislolani aniqlangandan (gaz suyuqlik xromatografiyasi) so'ng jarayon barcha aminokislotalar aniqlanguncha davom ettiriladi.

Qisqa uzunlikdagi chizikli polipeptidlar (asosan tsiklik peptidlar) tarkibidagi aminokislotalar ketma-ketligi mass-spektrometriya usulida ham muvaffaqiyatli aniqlanadi. Oqsillarning kislota-asos xossalari va izoelektrik nuqtalari ularning molekulari tarkibidagi kislota va asos xossali aminokislotalar soni va joylashishi bilan belgilanadi. Aminokislotalar ketma-ketligi oqsilning eruvchanligiga va undagi molekulararo ta'sirlar darajasiga ham hissa qo'shadi. Bir xil turdagi aminokislotalardan iborat peptidlarda, odatda, kuchli ichkimolekulyar ta'sirlar sababidan eruvchanlik kam bo'ladi. Boshqa turdagi aminokislotalar zanjirga kiritilganda esa ichkimolekulyar ta'sirlar susayadi. Oqsillarning molekulyar massalarini diffuziya tezligini, ultratsentrifugadagi sedimentatsiya tezligini o'lchash va elektron mikroskop yordamida oqsil molekulasining o'lchamlarini aniqlash orqali topiladi.



T. Svedberg
(1884-1971)

1926y Nobel mukofoti sohibi T. Svedbergning ilmiy izlanishlari kolloid kimyo, molekularning shakli va o'lchamini aniqlash, elektroforezga bag'ishlangan. Braun harakatini amalda isbot qilgan. Eritmalardan kolloid zarrachalarni ajratishning ultratsentrifugalash usulini ishlab chiqqan. Birinchi uklratsentrifugalarni yasab, oqsillar fizik-kimyosi rivojiga katta hissa qo'shgan. Sedimentatsion analizda sedimentatsiya tezligining markazdan qochma tezlanishga nisbati birligi – svedberg uning sharafiga qo'yilgan ($1 \text{ svedberg} = 10^{-13}$ soniya, S. Masalan, oqsil 7S).

Elektron mikroskop va rentgen tuzilishi analizi yordamida oqsil molekulasini va uning og'ir metallar bilan komplekslari shakli haqida ma'lumot olish mumkin.



M.F. Perutz
(1914-2002)

1962y Nobel mukofoti sovrindori M.F. Perutz (Perutz) oqsil kristallanishida og'ir metall tuzlarini qo'llab, ularning rentgentuzilish analizini takomillashtirgan. Gemoglobin misolida oqsillarning fazoviy tuzilishi haqidagi ma'lumotni birinchi bo'lib olgan. Keyinchalik Perutz usuli minglab oqsillarning tuzilishini o'rganishga tadbiiq etildi. U 1980 yillarda oqsillarning kichik molekulyar birikmalar bilan ta'sirini analiz qilish asoslarini yo'lga qo'ydi, bu farmatsevtika sanoatida dori vositalarining dizaynini qurishga imkon berdi.

Oqsillar moddalar almashinishini boshqaruvchi *gormonlar*, biologik jarayon katalizatorlari - *fermentlar*, organizmning qurilish materiallari (kollagen

biriktiruvchi to'qima, keratin soch), Fe^{+2} ionlariga ega gemoglobin O_2 tashuvchi bo'lib, bir qator biologik funktsiyalarni bajaradi.



J. Samner
(1887-1955)

1946y. Nobel mukofoti sovrindori J.B. Samner (*Sumner*) - birinchi marta kristall fermentni (ureaza) ajratib olgan va fermentlarning oqsil tabiatini isbotlagan.



J. G. Nortrop (1891-1987)

1946y. Nobel mukofoti sovrindori J. G. Nortrop (Northrop)ning asosiy ilmiy izlanishlari fermentlar biokimyosiga bag'ishlangan. Hamkasblari bilan birinchi marta proteolitik fermentlarni kristall holda ajratib olgan: pepsin, tripsin va b., shuningdek, viruslardan birini va difteriya antitoksinini ajratgan. J. Samnerdan keyin fermentlarning oqsil tabiatini isbotlab bergan. "Fermentlar va virus oqsillarini toza holda ajratish sohasida ishlagan.



U.M. Stenli (1904-1971)

1946y. Nobel mukofoti sovrindori U.M. Stenli (*Stanley*)ning asosiy ilmiy izlanishlari viruslarning kimyoviy tarkibi, ularning biokimyosi, reproduksiyasi, mutatsiyalari, saraton muammolariga bag'ishlangan. Tamaki mozaikasi virusini kristall holda ajratib olgan, bu bilan toza holdagi virus vositalarini olish va ularni o'rganishni boshlab bergan. Poliomielit virusini ajratib olgan.

Akademik Sh.I. Solihov (1944y.t.) biorganik kimyo va biotexnologiya sohasidagi yirik olimdir. Uning tadqiqotlari peptidlar va oqsillar tuzilishi va xossalarini o'rganish bilan bog'liq. U O'rta Osiyo hayvonlarining zaharlari tarkibidagi toksinlar, fermentlar va boshqa biologik faol birikmalarning tuzilishi va funktsiyalarini o'rgangan. Natijada 50 dan ortiq zaharli fiziologik faol oqsillar va peptidlar ajratib olgan, tuzilishi aniqlagan. U g'o'za fitogormonining ta'sir mexanizmini tadqiq etgan, etilen, auksin, tsitokinin retseptorlarini olgan va funktsiyalarini o'rgangan. Bu izlanishlari asosida defoliatsiyalash va o'stiruvchi moddalar skriningi mezoni ishlab chiqilgan. Uning rahbarligida kam miqdorda gossipol saqlagan kunjara olish texnologiyasi ishlab chiqarishga joriy qilingan.



K. B. Anfinsen (1916-1995)



S. Mur (1913-1982)



U.G. Stayn (1911-1980)

1972y Nobel mukofoti sovrindori K. B. Anfinsen fermentlar tuzilishini o'rgangan. Uning 200 dan ortiq maqolalari oqsillar tuzilishi va funktsiyasi orasidagi bog'liqlikni aniqlashga bag'ishlangan. Ribonukleaza A qaytar denaturatsiyaga uchrashi va fermentativ faolligini saqlab qolishini aniqlagan. U oqsilning fazoviy tuzilishiga ega bo'lish informatsiyasi aminokislotalar ketma-ketligida saqlanadi deb hisoblagan. Ribonukleaza A ning aminokislota ketma-ketligi va uning biologik faol konformatsiyasi orasidagi bog'lanishni aniqlagan.

1972y Nobel mukofoti sovrindori S. Mur (Moore) oqsillar, jumladan, ribonukleaza fermenti tuzilishini o'rgangan; kimyoviy tahlilning xromatografik usullarini ishlab chiqqan; U.Stayn bilan hamkorlikda aminokislotalarni xromatografik ajratish va miqdoriy aniqlash avtomatik qurilmasini taklif qilgan. Fermentlar kimyosiga katta hissa qo'shgan.

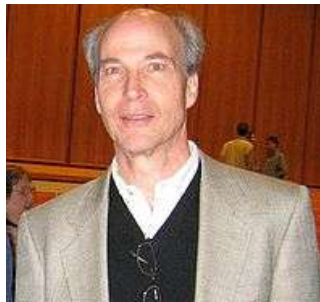
1972y Nobel mukofoti sovrindori U.G. Stayn (Stein)ning ilmiy ishlari oqsillar va fermentlarning analitik kimyosiga bag'ishlangan. Ion-almashinish xromatografiyasida aminokislotalarni miqdoriy aniqlash usulini ishlab chiqqan. Ribonukleaza fermentining birlamchi tuzilishini hamkorlikda aniqlagan. Fermentlarning faol markazlari tuzilishini o'rgangan.

Qondagi ayrim oqsillar antitelalar hosil qilib, organizmning kasalliklarga qarshiligini ta'minlaydi. Nukleoproteidlar genlarning muhim tarkibiy qismi bo'lib, irsiy ma'lumotlarni nasllarga o'tkazadi. Viruslar ham oqsil qobig'iga joylashgan nukleoproteidlardan iborat.



E. Buxner
(1860-1917)

1907y Nobel mukofoti sohibi E. Buxner (Buchner) hujayradan tashqaridagi fermentatsiyani kashf etgan, biologik kimyo sohasida izlanishlar olib birgan. Zimazani ajratib olgan.



R.D. Kornberg (1947y.t.)

2006y Nobel mukofoti sohibi R.D. Kornberg hujayralarning genetik ma'lumotlarni nusxa ko'chirishi mexanizmini o'rgangan.

Oqsillarning birlamchi tuzilishidagi aminokislotalarning o'zaro bog'lanishi misolida oqsillarning qanchalik turli-tuman bo'lishini tasavvur qilish mumkin. Masalan, 2ta aminokislota qoldig'idan iborat peptid 2ta izomerga ega (Ala.Gly va Gly.Ala.) bo'lsa, 3ta aminokislotalardan iborat dipeptid izomerlari soni 6taga etadi; 4ta aminokislota 24ta izomer tripeptidlarni hosil qiladi; 5tasi – 120ta; 20tasi – 2432902008176640000ta izomer peptidlarga ega bo'ladi. Polipeptid zanjirlaridan iborat oqsil molekulalari tarkibida 20dan ortiq aminokislota qoldiqlari bo'lishi va ularda bitta aminokislota bir necha marta takror kelishi mumkinligi, shuningdek, oqsilning 2 va undan ortiq polipeptid zanjirlaridan iborat bo'lishi mumkinligi izomerlar sonining juda ko'p bo'lishiga olib keladi.



J.K. Kendryu (1917-1997)

1962y Nobel mukofoti sovrindori J.K. Kendryu (Kendrew) globulin oqsili tuzilishini o'rgangan. Oqsil molekulalarini rentgen tuzilish analizi usulida o'rgangan. Birinchi bo'lib mioglobin oqsilidagi polipeptid zanjirlarining fazoviy joylashishini, α -spiral mavjudligini isbot qilgan. "Journal of Molecular Biology" jurnalining asoschisi va bosh redaktori bo'lgan.

Tirik organizmlardagi biokimyoviy reaksiyalar *fermentlar* katalizatorligida amalga oshadi. Fermentlar ko'pincha faqat oqsildan iborat bo'lishi yoki oqsil qism (apoferment, apoenzim) va oqsil tabiatli bo'lmagan koferment guruhlar (koenzim) birikmasidan iborat bo'lishi ham mumkin. Odatda kofermentlar biror vitamanga o'xshash tuzilishga ega bo'ladi.



P. Agre (1949y.t.)

2003y Nobel mukofoti sovrindori P. Agre akvaporin 1 ni kashf etgan va unung xossalarini o'rgangan. Akvaporin (aquaporin)lar membranada kanallar hosil qiluvchi oqsillar bolib, hujayraga suv kirishi va chiqishini ta'minlaydi, boshqa eruvchan moddalar va ionlarning oqimiga to'sqinlik qiladi. Akvaglitseroprinlar suvdan tashqari glitserin, CO_2 , NH_3 va mochevinani o'tkazadi. Ammo akvaporinlar zaryadlangan zarrachalarni umuman o'tkazmaydi. Bu esa membranada elektrokimyoviy potentsialning saqlanishiga xizmat qiladi.



R. Makkinnon
(1956y.t.)

2003y Nobel mukofoti sovrindori R. Makkinnon (MacKinnon) biokimyogar va krisstallograf, ion kanallarini o'rgangan. Kaltsiyning hujayra membranasidagi tashilishini, kaltsiy kanalining chayon zahridan olingan toksin bilan o'zaro ta'sirini tadqiq etgan. Kaltsiy kanallari nerv tizimi va yurak faoliyatida muhim ahamiyatga ega. Makkinnon bakteriya kaltsiy kanalining 3 o'lchamli molekulyar strukturasi kristallografiya usuli yordamida aniqlagan va bu kanallar selektivligini (kanalning Ca^{2+} ionlarini o'tkazishi va Na^+ ionlarini o'tkazmasligining sababini) kashf etgan.



R. Xuber (1937y.t.)



I. Dayzenxofer (1943y.t.)



H. Mixel (1948y.t.)

1988y Nobel mukofoti sovrindori R. Xuber (Huber) organik birikmalar, jumladan, oqsillarning kristallografiyasini o'rgangan. Pushti *Rhodopseudomonas viridis* bakteriyasi tarkibidagi fotosintezda ishtirok etuvchi oqsilning kristall tuzilishini o'rganib, reaksiya markazning tuzilishini aniqlagan. Bu esa yuqori o'simliklardagi fotosintez (xloroplastlarda) jarayoni mexanizmini tushinishga katta xizmat qilgan.

1988y Nobel mukofoti sovrindori I. Dayzenofer (Deisenhofer) Xuber va Mixel bilan birgalikda 10000 dan ortiq atomlarning oqsillar bilan kompleks hosil qilishini o'rgangan.

1988y Nobel mukofoti sovrindori H. Mixel (Michel) galobakteriyalardagi ATFaza faolligini, membrana oqsillarining rentgen tuzilishini o'rgangan.

P.X. Yo'ldoshev (1929y.t.) g'o'za urug'i oqsillarining (asosan 7S va 11S globulin komponentli) tuzilishi va funktsiyalarini o'rgangan. Ikki turdagi (uglevod va amid guruhlari soni bilan farq qiladigan) 8ta polipeptid zanjiridan iborat 7S globulinining tuzilishini o'rgangan. Bu oqsilning polipeptid zanjiridagi 135ta aminokislotaning ketma-ketligini aniqlagan. G'o'za urug'idan bir necha ferment (A.B.C proteazalar, lipazalar, malatdehidrogenazalar, aspartataminotransferazalar) ajratib olingan va biokimyoviy xossalari o'rganilgan. O'rta Osiyo kanakunjuti (клевещина)dan zaharli oqsil – Ritsin ajratilgan va uning birlamchi tuzilishi o'rganilgan. *Gossypium hirsutum* va *Gossypium barbadense* g'o'za urug'laridan maxsus belgili oqsillar ajratilgan. Ularning kimyoviy tarkibi va qisman aminokislotalar ketma-ketligini aniqlagan. Carica papaya o'simligi fermentlarini o'rganish asosida keng ta'sir doirasiga ega bo'lgan Kukumazim dori vositasi yaratilgan va u hozirda tibbiyotda qo'llaniladi. P.X. Yo'ldoshev *Vinca* turiga mansub o'simliklarning 4 navidan 36ta alkaloid ajratib olgan, shulardan 25tasi yangi; 20ta alkaloidning tuzilishi va absolyut konfiguratsiyasini o'rgangan; 4ta alkaloidning dorivor xususiyatini aniqlagan: *vinkanin* – markaziy nerv tizimi qo'zg'atuvchisi, *vinkametrin* – tug'ishni stimullovchi bachadon vositasi, *ervinin* - nafas analeptigi, *metvin* – jarrohlik amaliyotida boshqariladigan gipotoniya shular jumlasidandir.

Hozirda yashil, sariq, ko'k, qizil rangli fluorestsensiya beruvchi oqsillar aniqlangan bo'lib ular biologiya, biotexnologiya va boshqa sohalarda qo'llanilmoqda.



M. Chalfi (1947y.t.)

2008y Nobel mukofoti sovrindori M. Chalfi (Chalfie) yashil fluorestsent oqsillar (GFP)ni kashf etgan, ularning ishlatilishini rivojlantirgan. Nerv hujayralarining rivojlanishi va funksiyalarini o'rganishda C. elegans nematodasini ishlatgan.



R. Tsien (1952y.t.)

2008y Nobel mukofoti sovrindori R. Tsien yashil fluorestsent oqsillarni kashf etib, ishlatilishini rivojlantirgan. Soatlab kimyo laboratoriyasida tajribalar olib brogan Tsien 16 yoshida iqtidorli yoshlarni izlash umummilliy tanlovida o'zining dastlabki mukofotini Intel kompaniyasidan olgan edi.



O. Simomura (1928y.t.)

2008y Nobel mukofoti sovrindori O. Simomura yashil fluorestsent oqsillarni kashf etib, ularning ishlatilishini rivojlantirgan. U organik kimyo va dengiz biologiyasi sohalarida faoliyat olib brogan.

2.3. Sun'iy oziqlar

Inson va hayvon organizmi o'z hayotiy faoliyatini me'yorida davom ettirishi uchun suv va noorganik tuzlardan tashqari, oqsillar, uglevodlar, yog'lar va boshqa organik birikmalarni o'zlashtirishi shart. Hozirgi vaqtda oziq-ovqat mahsulotlarining ishlab chiqarilishi, iste'moli va tarkibining tahlili dunyo aholisining yarmi qoniqarsiz ovqatlanishini ko'rsatadi. Bu birinchi navbatda oqsil tanqisligi bilan bog'liq. Insoniyat ehtiyojini minimal qondirish uchun hozirgidan ko'ra bir necha marta ko'p oqsil ishlab chiqarilishi zarur bo'ladi.

Ma'lumki o'simlik va hayvon mahsulotlarining tarkibidagi aminokislotalar o'zaro farq qiladi. Masalan, o'simliklarda lizin, treonin va triptofan bo'lmaydi yoki juda kam miqdorlarda bo'ladi. Ular inson organizmida ham sintez qilinmaydi. Shuning uchun ham insoniyatga o'simlikdan olinadigan oziqadan tashqari hayvon oqsillari ham zarurdir.



A. Virtanen
(1895-1973)

1945y Nobel mukofoti sohibi A. Virtanen qishloq xo'jaligi va oziq moddalari kimyosi sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Omuxta emni konservatsiyalash usulini ishlab chiqqan. Em tarkibidagi oqsil va vitaminlarning parchalanishiga olib keluvchi kimyoviy reaksiyalarni nazorat qilishga erishgan. O'simlikning azotni o'zlashtirishi bo'yicha tadqiqotlar olib borgan.

Oqsillar odatda rangsiz, hidsiz va ta'msiz bo'ladi. To'laqonli oqsil saqlagan oziq albatta, o'z tarkibida almashinmaydigan aminokislotalarga ega bo'lishi zarur. Oqsilli oziqning sun'iy sintezi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi: - ko'p tonnali arzon sintez usuli; - sintetik ratsemlar aralashmasidan L-qator antipodlarni ajratish; - oziqni shakllantirish, unga rang va hid berish. Sanoat miqyosidagi oqsil sintezining istiqbolli usuli biotexnologik sintezdir.



A. Harden
(1865-1940)

1929y Nobel mukofoti sovrindori A. Garden (Harden) spirtlarning biyog'ishi va unda qatnashuvchi fermentlarni o'rgangan.



S.f. E.-Xelpin
(1873-1964)

1929y Nobel mukofoti sovrindori S.f. Eyley-Xelpin (Euler-Chelpin) uglevodlar o'zgarishining kinetikasini o'rgangan, ularning fermentatsiyasi mexanizmini aniqlagan. Tirik organizmdagi reaksiyalar fermentlar ta'sirida tezlashishini qayd qilgan va uni *biokataliz* deb atashni taklif etgan. Vitamin A ning tuzilishi va ta'sir mexanizmini o'rgangan, β -karotin ko'z pigmentida bo'lishi va u provitamin A ekanligini ko'rsatib bergan. O'smalar biokimyosi sohasida tadqiqotlar o'tkazgan.

Sun'iy oziq (artificial food) turli moddalar (aminokislotalar, oqsillar, lipidlar, uglevodlar)dan olinadi. Buning uchun ular dastlab go'sht va sut sanoatining ikkilamchi xom-ashyosidan, boshoqli (злаковых), yog'li va dukkakli (бобовых) o'simliklardan, mikroorganizmlardan, oziq qo'shimchalaridan ajratiladi. Sun'iy oziq tabiiy xom-ashyodan ajratilishi yoki mineral xom-ashyodan maqsadli sintez usulida olinishi mumkin. Ularga oziq qo'shimchalari, vitaminlar, mineral kislotalar, mikroelementlar va b. qo'shiladi. Ular glyukoza, saxaroza, sirka kislotasi, metanol, uglevodorodlardan mikrobiologik usulda, fermentativ yoki organik sintez usullarida olinadi. Sun'iy oziq eruvchan bo'lishi, bo'kishi, qovushqoqligi, sirt faolligi, tola va gel hosil qilishi, oshqozon-ichak tizimida hazm bo'lishi talab etiladi. "Sintetik oziq" – sintez qilingan birikmalardan iborat bo'ladi, masalan, maxsus dori xossali parhez taomlar. "To'plam mahsulotlar" tabiiy oziqqa qo'shimchalar qo'shib tayyorlanadi, masalan, kolbasa mahsulotlari, farsh. Sanoatda oqsil almashtiruvchilari soya, bug'doy, sutdan olinadi. Dunyo bo'yicha aminokislotalar ishlab chiqarish yiliga 600 ming tonna, glyukoza-fruktoza sharbatlari - 3 mln. tonnadan ortiqni tashkil etadi. AQShda yiliga soya dukkaklaridan ~300 ming tonna oqsil ajratilib, ular yordamida go'sht mahsulotlarining deyarli 10% almashtiriladi. Sun'iy

oziq olinishi ularni arzonlashtirish va oziq mahsulotlari ishlab chiqarilishini ko'paytirish imkonini beradi. Ularning tarkibida mikroorganizmlar rivojlanishi uchun sharoit yo'qligi bois uzoq saqlanishi mumkin.

Sun'iy oziq tushunchasini sintetik usulda polimerlar ishlab chiqarish kabi oziq mahsuloti ishlab chiqarish deb tushunmaslik kerak. Shu bilan birga sun'iy ravishda tayyorlanadigan oziqlar organizmga salbiy ta'sir ko'rsatmasligi zarurdir. Akademik A. N. Nesmeyanov va uning shogirdlari tomonidan olib borilgan ishlar oziq mahsulotlariga ma'lum shakl va ta'm kiritishdan iborat bo'lgan. Masalan, pishloqdan "qora ikra" tayyorlangan. Keyinchalik sun'iy oziqqa dengiz tuhfasi qayta ishlanish mahsulotlari ham kira boshlagan. Masalan, o'simlik xom-ashyosidan sun'iy go'sht tayyorlash uchun soya oqsili ajratiladi va undan tola hosil qilinadi, natijada go'sht tuzilishiga o'xshash qavatlar olinadi. Yog' va boshqa qo'shimchalar qo'shilganida bu mahsulot hayvon go'shti almashtiruvchisi sifatida ishlatilishi mumkin.



R. Lefkovits
(1943y.t.)

2012y Nobel mukofoti sovrindori R. Lefkovits (Lefkowitz) G-oqsillarga bog'langan retseptorlar sohasida kimyoviy tadqiqotlar olib borgan vrach. U retseptorlar biologiyasi va signallarni qayta ishlash bilan shug'ullangan, β -adrenergik va unga yaqin retseptorlarning ketma-ketligi, tuzilishi va vazifalarini batafsil bayon qilgan; ularni boshqaruvchi GRK-kinaza va β -arrestinlarni kashf qilgan; β -adrenergik retseptor ishiga javobgar genni klonlashtirgan. Natijasida 8ta boshqa adrenergik (adrenoretseptor, noradrenalin) retseptorlarning genlari ham klonlashtirilgan. Bu tajribalar β -adrenergik retseptorlar o'xshash molekulyar tuzulishga ega ekanligini ko'rsatgan. Hozirda inson tanasida bu turga mansub 1000ta retseptor aniqlangan. Ularning barchasi o'xshash mexanizmida ishlaydi, bu esa ularni samarali qo'llash imkonini beradi. Masalan, retsept bo'yicha beriladigan 30-50% dori preparatlari bunday retseptor-"qulflar" uchun "kalit" vazifasini bajaradi.

Jelatin (jelatina) - rangsiz yoki och sariq tusli oqsil, shaffof qovushqoq massa, hayvonlar biriktiruvchi to'qimalarini (kollagen) qayta ishlash (denaturatsiya) mahsuloti. Jelatin oziq-ovqat, farmatsevtika sanoatlarida ishlatiladi, fotomateriallar, matbaa bo'yoqlari, kosmetika vositalari tarkibiga kiradi.



B. Kobilka
(1955y.t.)

2012y Nobel mukofoti sovrindori B. Kobilka amerikalik kristallograf, kimyo sohasida G-oqsillar bilan bog'langan retseptorlarni o'rganish sohasida tadqiqotlar olib borgan. U Lefkovits rahbarligida β_2 -adrenergik retseptorlarni klonlashtirgan. Kobilka G-oqsillar bilan kon'yugirlangan retseptorlarning tuzilishi va funktsionalligini o'rgangan. β_2 -Adrenergik retseptorlarning molekulyar tuzilishini aniqlagan. GPCR-retseptorlari tuzilishini o'rgangan.



A. Gershko (1937y.t.)

2004y Nobel mukofoti sovrindori A. Gershko (Hershko) proteasomalardagi oqsillar degradatsiyasi jarayonida ubikvitinning ahamiyatini o'rgangan.



A. Chexanover (1947y.t.)

2004y Nobel mukofoti sovrindori A. Chexanover (Ciechanover) lizosomasi bo'lmagan hujayra ichki proteolizini o'rginishda retikulotsitlarni model sifatida qo'llagan.



I.A. Rouz (1926y.t.)

2004y Nobel mukofoti sovrindori I.A. Rouz (Rose) proteasomalardagi oqsillar degradatsiyasi jarayonida ubikvitinning ahamiyatini o'rgangan.



Savol va topshiriqlar:

1. Rentgen tuzilish tahlili aminosirka kislotasidagi 2ta C-O bog'i bir xil (0.127nm) uzunlikda bo'lib, karboksilat ionidani C-O bog' uzunligiga tengligini ko'rsatgan. Aminokislotaning qanday struktura formulasi keltirilgan ma'lumotga mos keladi?
2. Nima sababdan xlorsirka va oksisirka kislotalari past suyuqlanish temperaturalariga ega (61 va 80°C) bo'lgani holda aminosirka kislota 250°C dan yuqorida parchalanish bilan suyuqlanadi?
3. L-Alaninning IQ-spektrida (KBr tabletkalarida olingan) quyidagi yutilish chiziqlari mavjud: 3040-2400, 2105, 1623, 1592, 1527, 1456, 1412cm⁻¹. Ular qaysi guruhlarining tebranishlariga mos keladi? Nega spektrda karbonil CO (1720 cm⁻¹) va aminoguruh (3300-3400 cm⁻¹)larga mos yutilish chiziqlari qayd etilmagan?

6-QISM

24 Bob. **ORGANIK BIRIKMALARNING BIOLOGIK FAOLLIGI**

Atrof-olam qo'nyidagi inson unga zarar etkazadigan bo'lsa, bu oxir oqibat o'ziga zarar bo'lishi bugungi kunda yoshu-qariga ma'lum. Inson boshqa vositalar qatori kimyoviy birikmalar yordamida o'z hayotini yaxshilashga urinar ekan, Eru ko'kdagi barqaror muvozanatga salbiy ta'sir qilmaslik yo'llarini izlashi lozim. Insoniyatning oziq-ovqatga bo'lgan ehtiyojini ta'minlashda qishloq xo'jaligining rivojlanishi muhim o'rin tutadi. Qishloq xo'jaligining rivoji esa ma'lum ma'noda ekologik muvozanatning buzilishiga olib keladi. Bu organik va mineral o'g'itlar, tuproqqa kimyoviy ishlov berish, shuningdek, pestitsidlarni qo'llash bilan bog'liq. Pestitsidlarning qo'llanilishi albatta atrof muhitga salbiy ta'sir qiladi. Ammo masalaning ijtimoiy, iqtisodiy, ekologik tomonlarini kompleks o'rganib, pestitsidlarni ishlatish masalasini ijobiy hal qilish mumkin.

1. Pestitsidlarning klassifikatsiyasi

Zararli organizmlarni yo'qotishda ishlatiladigan kimyoviy birikmalar *pestitsidlar* deb nomlanadi. Pestitsidlar organizmdagi fermentlarga ingibitor sifatida ta'sir qiladi (zaharlaydi) va ayrim biologik jarayonlarni to'xtatadi.

Ishlatish yo'nalishiga ko'ra pestitsidlarning quyidagi turlari mavjud: *akaritsidlar* - kanalarga qarshi, *algitsidlar* - suv o'tlari va boshqa suv o'simliklarini yo'qotishda, *antiseptiklar* - mikroorganizmlar tomonidan metall bo'lmagan qurilmalarni himoyalash, *arboritsidlar* - keraksiz yog'ochlashgan va buta o'simliklarni yo'qotish, *bakteritsidlar* - bakteriyalar va o'simliklarning bakteriyalar bilan bog'liq kasalliklariga qarshi, *gerbitsidlar* - begona o'tlarga qarshi, *zootsidlar* (*rodentotsidlar*) - kemiruvchilarga qarshi, *insektitsidlar* - zararli hashoratlarga qarshi, *limatsidlar* (*mollyuskotsidlar*) - mollyuska va qorinoyoqlilarga qarshi, *nematotsidlar* - nematodalar(chuvalchanglar)ga qarshi, *fungitsidlar* - o'simlik kasalliklari va turli zamburug'larga qarshi ishlatiladi.

O'simliklarni o'stiruvchi (*stimulyatorlar*) yoki o'sishni tormozlovchi kimyoviy vositalar, o'simlik bargini to'kuvchi (*defoliantlar*) va qurituvchilar

(*desikantlar*), hashoratlarni qo'rqituvchi (*repellentlar*), hashoratlarni jalb qiluvchi (*attraktantlar*) va hashoratlarni sterillovchilar (jinsiy *sterilizatorlar*) ham pestitsidlar qatoriga kiritiladi.

Qishloq xo'jaligi va boshqa sohalarda gerbitsidlar, fungitsidlar va insektitsidlar keng ishlatiladi. Pestitsidlarga quyidagi talablar qo'yiladi: - **yuqori biologik faollik**, - **sarf me'yoring kamligi**, - **zararli organizmga tanlab ta'sir qilishi**, - **inson va hayvonlarga zaharli ta'sir qilmasligi**, - **tuproq mikroorganizmlari tomonidan tez faolsizlanishi (parchalanishi) va h.k.**

2. Gerbitsidlar

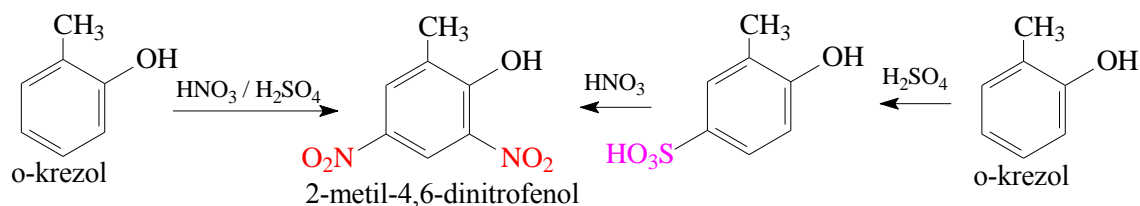
O'simlikka ta'sir qilish tabiatiga ko'ra gerbitsidlar 2ta asosiy guruhga bo'linadi: *yoppasiga* barcha turdagi o'simliklarga *ta'sir qiluvchi* va *tanlab* (selektiv) ba'zi o'simliklarga *ta'sir qiluvchi*, boshqalariga nisbatan zararsiz bo'lgan gerbitsidlar. Yoppasiga ta'sir qiluvchi gerbitsidlar sanoat korxonalarini, aerodrom, avtomobil va temir yo'llari, yuqori kuchlanishli elektr tarmoqlari joylashgan hudud va ba'zi suv havzalari atrofidagi o'simliklarni yo'qotishda ishlatiladi. Ikkinchi guruh gerbitsidlar esa madaniy o'simliklarni begona o'tlardan himoyalash maqsadida qo'llaniladi. Gerbitsidlarning bunday bo'linishi shartli bo'lib, ular kontsentratsiya va sarf me'yori o'zgarganida bir turdan ikkinchisiga o'tishi mumkin. Shuningdek, sarf me'yori kamayganda o'simlikka o'stiruvchi ta'sir ko'rsatadigan, ya'ni stimulyatorlik xossali gerbitsidlar (masalan, 2,4-dixlorfenoksisirka kislota) ham ma'lum.

Ta'sir qilish mexanizmiga ko'ra fitogormonlar kabi regulyator (boshqaruvchi) tipidagi va zaharlovchi (toksikant) - fotosintez ingibitorlari bo'lgan gerbitsidlar bo'ladi. O'simlikka ta'sirining tashqi belgilariga ko'ra gerbitsidlar 3 turga bo'linadi: *kontakt* ta'sir qiluvchi, *sistemali* ta'sir qiluvchi, o'simlik ildiz tizimiga yoki urug'iga ta'sir qiluvchi gerbitsidlar. Kontakt ta'sir qiluvchi gerbitsidlar bevosita o'simlikka tegishi natijasida uning bargi va tanasini zararlaydi, bunda o'simlikning me'yoriy hayot faoliyati buziladi va nobud bo'ladi. Bunday gerbitsidlar qo'llanilganda ba'zan o'simlikning ayrim qismlari rivojlanishda davom etishi mumkin. Bu ushbu guruhga mansub gerbitsidlardagi ta'sir qiluvchi

moddalarning o'simlik tanasida harakatlana olmasligi bilan bog'liq. Sistemali ta'sir qiluvchi gerbitsidlarning ta'sir qiluvchi moddalari o'simlik tanasida harakatlana oladi. Ular o'simlik bargi va ildiziga tushganidan keyin tezda butun tanasiga tarqaladi va uni nobud qiladi. Bu turdagi gerbitsidlarni qo'llash ildiz tizimi baquvvat bo'lgan begona o'tlar va ko'p yillik begona o'tlarga qarshi kurashda yaxshi samara beradi. O'simlik ildiz tizimiga yoki urug'iga ta'sir qiluvchi gerbitsidlar bilan tuproqqa ishlov berilib, ular ta'sirida begona o'tlarning urug'i, o'sayotgan urug'i va ildizi zararlantiriladi. Ularni *tuproq gerbitsidlari* (почвенные гербициды) deb ham ataladi. Kontakt tipidagi gerbitsidlar o'stirilayotgan madaniy o'simlik urug'lariga zararsiz bo'lgan hollarda defoliant va desikant sifatida ham ishlatilishi mumkin. Arboritsid va algitsidlar ko'p hollarda gerbitsidlarga kiritiladi.

Myrmelachista schumanni Emery ("limon chumolilari") turiga mansub ishchi chumolilar *Duroia hirsuta* turidan boshqa barcha **yashil** o'simliklar bargiga chumoli kislotasini gerbitsid sifatida purkash orqali uni nobud qiladi. Amazonka qirg'oqlaridagi ba'zi o'rmonlarda shu sababli *Duroia hirsuta* turidan tashqari daraxtlar bo'lmaydi.

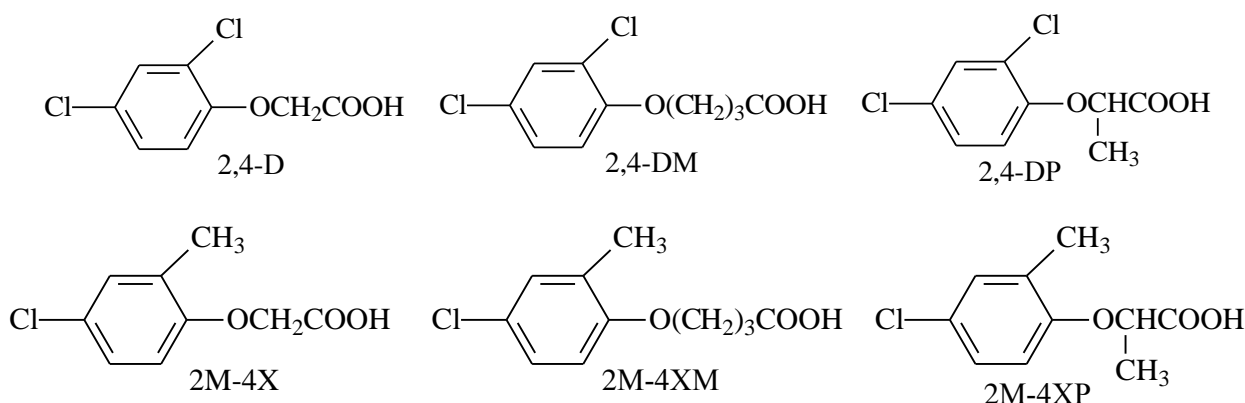
Dastlabki organik gerbitsid - 2-metil-4,6-dinitrofenolning natriyli tuzi bo'lgan. Uni o-krezolni nitrolovchi aralashma bilan nitrolash yoki dastlab konts. H_2SO_4 bilan sulfolab, so'ngra nitrolash orqali olish mumkin:



Fenollarning fiziologik faolligi spirtlarnikidan sezilarli darajada yuqori. Ular gerbitsid, fungitsid, insektitsid va bakteritsid xossalarga ega. Aromatik halqaga galogen, nitro-, tiotsianat, alkil-guruhleri kiritilishi ularning pestitsid faolligini oshiradi. Alkil radikal zanjirining ortishi ham dastlab pestitsid faolligi ortishiga olib keladi, so'ngra kamayadi. C_4 va C_5 alkil guruhi tutgan alkilfenollarning gerbitsid faolligi eng yuqori bo'lishi aniqlangan.

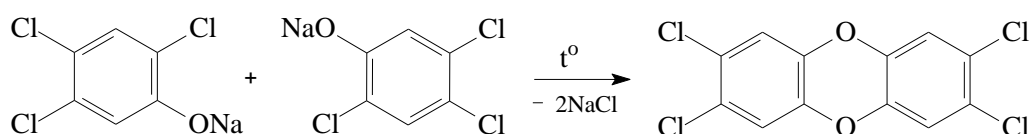
Regulyator tipidagi gerbitsidlar - *ariloksialkilkarbon kislotalari hosilalari* bo'lib, ularda indolirsirka kislotadagi kabi gormonal funktsiyalar mavjud. Bunday gormonal preparatlar bilan o'simlikka ishlov berilganda fitogormonlar disbalansi yuzaga keladi, o'simlikning normal rivojlanishi buziladi, u nam va oziq moddalari etishmasligidan nobud bo'ladi. Fenoksisirka kislotasi tarkibiga galogen atomlarining kirishi ularning fiziologik faolligini oshiradi. Shuningdek, ularning faolligi galogen atomlarining aromatik halqadagi joylashgan o'rniga ham bog'lik bo'lib, dixlorli hosilalar uchun quyidagi qatorda ortadi: 2,6- < 3,5- < 3,4- < 2,5- < 2,4-.

2,4-Dixlorfenol yoki 2-metil-4-xlorfenol hosilalari (2,4-D, 2,4-DM, 2,4-DP, 2M-4X va b. kabi shartli belgili moddalar) shu turdagi gerbitsidlariga kiradi. Ularning tarkibida sirka, propion va moy kislota qoldiqlari bo'ladi. Ular sut emizuvchilar uchun zararsiz.

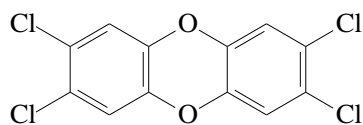
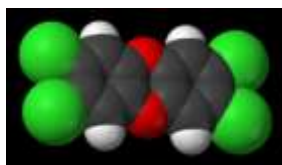


Bu turdagi gerbitsidlarning ko'pchiligi 0.01% konsentratsiyalarda gerbitsid sifatida ishlatiladi, 0.001% dan kam konsentratsiyalarda esa o'stiruvchi ta'sirga ega bo'ladi.

2,4,5-Triklorfenoksisirka kislota ilgari gerbitsid sifatida ishlatilgan. Uni ishlab chiqarish jarayonida qo'shimcha kuchli zahar - *dioksin* (2,3,7,8-tetraxlordibenz-p-dioksin) hosil bo'lishi salbiy oqibatlarga olib keladi.



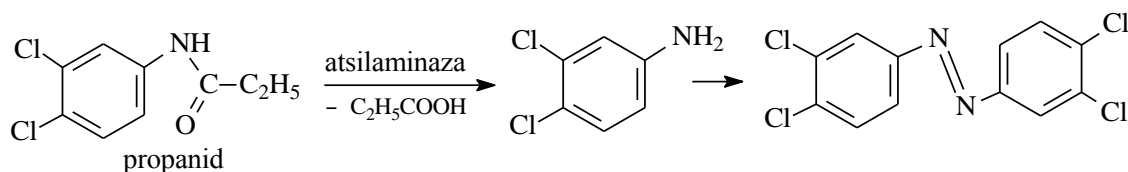
Oz miqdordagi dioksin ta'sirida insonlarda teri kasalliklari kelib chiqadi, immun va qon aylanish sistemasi buziladi, jigar va buyrak zararlanadi, o'sma (rak) kasalliklari rivojlanadi.



Dibenzo[b,e]-1,4-dioksinning xlorli hosilalari qatoridagi kuchli zaharli ta'sir ko'rsatuvchi 2,3,7,8-tetraxloridibenzo-*para*-dioksin modeli va tuzilish formulasi

Dioksinning suyuq.T. 320-325°C bo'lib, u 750°C gacha parchalanmaydi, suvda eruvchanligi taxminan 0.001%. Inson organizmiga tushsa, juda ko'p vaqtda chiqib ketadi. Dioksinning zaharliligi sinil kislotasi, strixnin va b. toksin moddalarga nisbatan ancha kuchli. Kuzgi xazon barglar yoqilganda dioksin ajralishi sababli ularni yoqish tavsiya etilmaydi.

Propanid gerbitsidining salbiy ta'sirlari ham dioksin tipidagi birikmalar hosil qilishi bilan bog'liq:

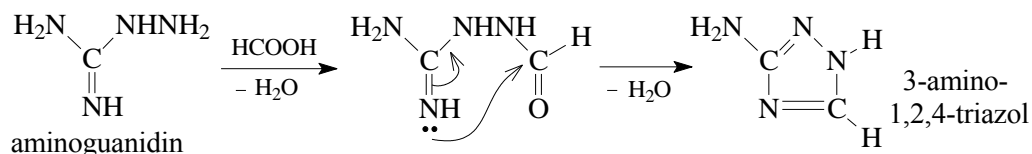


Regulyator tipidagi gerbitsidlarning ayrim guruhi o'simlik tanasida auksinlar tashilishini to'xtatadi. Ularga fenoksifenoksi- α -propion kislotasi hosilalari kiradi.

Boshqa guruh regulyator gerbitsidlar - *retardantlar* gibberellinlar biosintezini kamaytiradi va o'simlikning vegetativ o'sishiga to'sqinlik qiladi. Ularga malein kislotasi gidrazidi, xlorxolinxlorid kabi to'rtlamchi ammoniy tuzlari kiradi (keyingi bo'limlarga qarang).

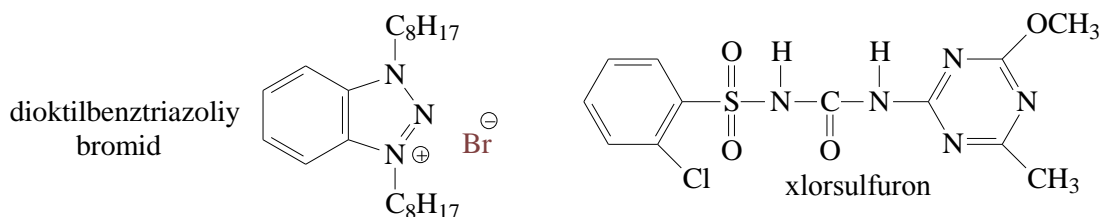
Triazin guruhiga mansub gerbitsidlarning birinchi vakili 2-xlor-4,6-bis(dietilamino)-*simm*-triazin bo'lgan (1955y). Gerbitsid sifatida 3-*amino*-1,2,4-*triazol* (aminotriazol, amitrol – oq kristall, suyuql.T. 159°C, suv va spirtida yaxshi eriydi) keng ishlatilgan. U o'simlikning ildizi va er ustki qismlari tomonidan oson o'zlashtiriladi va tezda xlorozga olib keladi. Bunga aminotriazolning xlorofill molekulasidan pirrol halqalarini siqib chiqarishi va metallar bilan xelat tipidagi birikmalar hosil qilishi sabab bo'ladi. Aminotriazol defoliant va o'sishni

boshqarish xossalariga ham ega. Uni aminoguanidinning chumoli kislotasi bilan kondensatsiyasidan olish mumkin:



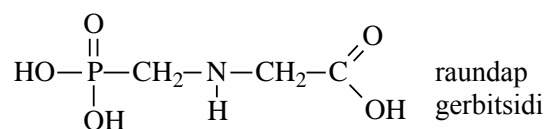
3-Amino-1,2,4-triazolning N- va C-atomlarida turli o'rinbosarlar tutgan hosilalarida gerbitsidlik xossa sust ifodalanadi. Ba'zi atsilaminotriazol qatorida kuchli gerbitsidlar topilgan. Masalan, 1,2,4-triazolil-3-mochevina kuchli gerbitsidlik ta'siridan tashqari, defoliant va desikant faolligiga ham ega.

1,2,3-Triazol hosilalari ham gerbitsidlik faollik namoyon qiladi. Masalan, benztriazol o'simlikning ildiz sistemasi orqali ta'sir qilib, barglar shaklini o'zgartiradi. Dialkilbenztriazolning to'rtlamchi tuzlari yuqori gerbitsid, fungitsid va bakteritsid ta'sirlarga ega. Dioktilbenztriazoliy bromid ularning vakilidir:



Xlorsulfuron (*glin, telar*) - 3-(6-metil-4-metoksi-1,3,5-triazinil-2)-1-(2-xlorfenilsulfonil)mochevina, Du Pont firmasi mahsuloti. Hidsiz oq kristall modda, suyuq.T. 174-178°C. Eruvchanligi (22°C, g/kg): atsetonda 57, geksanda < 0.01, metanolda 14, dixlormetanda 102, toluolda 3, suvda (25°C) 27.9. Kuchsiz kislotali muhitdagi (pH < 5.0) suvli va qutbli erituvchilarda (metanol, atseton) beqaror. Kalamushlar uchun LD₅₀ 5545- 6293mg/kg. Teri va ko'z shilliq pardasini yallig'lamaydi. Bug'doy dalalarida ekishdan oldingi va unib chiqishdan keyin tanlab ta'sir qiluvchi gerbitsid sifatida ishlatiladi. Katta bargli bir pallali va dukkakli begona o'tlarga nisbatan 10-50g/ga meyorida samarali ta'sir qiladi. Ta'siri 2-3 yil davom etadi.

Glitsin asosida katta bargli begona o'tlarga qarshi kam zaharli *raundap* (glifosat) gerbitsidi olingan:



Akademik H.N. Oripov (1940-1998) tabiiy birikmalar va o'simliklarni kimyoviy himoya qilish vositalari texnologiyasi sohasiga katta hissa qo'shgan. Alkaloidlarni o'simlikdan ajratib olish (*Vinca erecta*, *Peganum harmala*) texnologiyalarini takomillashtirgan. U organik birikmalarni laboratoriya sharoitida sintez qilishdan metall reaktorlarga o'tish bosqichiga e'tibor qaratdi. Bu "kolba-reaktor" jarayoni bo'lib, organik sintez va kimyoviy texnologiyaning o'zaro bog'lanishidir. Uning rahbarligida yangi fungitsidlar (Uzgen, Olgin, KMAX, Nikamizolon, Ridomil), gerbitsidlar (Toluin, Etoksilin, Kustsid), o'stiruvchi stimulyatorlar (Rozalin, Tetranil, Doronin, Roslin), defoliantlar (Butilkaptaks) ishlab chiqarildi. Dori vositalari olish texnologiyalari yo'lga qo'yildi (Dezoksipeganin, Medamin, Medapek, Fenasal va b.), dori vositalarini olish sohasiga mexanokimyo tatbiq etildi.

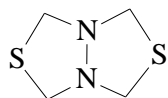
3. Fungitsidlar

Fungitsidlarning o'simlik rivojlanishi davridagi kasalliklariga qarshi kurashda va urug'larga ishlov berishda qo'llaniladigan 2 asosiy turi mavjud. Ekishdan oldin urug'larga ishlov berish ularni turli kasalliklardan himoya qilish maqsadida ishlatiladi. Yashil o'simliklarda ishlatiladigan fungitsidlar kasallikning oldini oluvchi va uni davolovchi turlarga ham bo'linadi. Fungitsidlarning ham ta'sir mexanizmiga ko'ra kontakt va sistemali ta'sir qiluvchi guruhlari bo'ladi. Antiseptik xossali birikmalar va bakteritsidlar ham fungitsid sifatida qo'llanilishi mumkin. Ko'pgina fungitsidlarda kuchsiz ifodalangan bakteritsidlik xususiyati bo'ladi.

Simoborganik birikmalar (alkilsimob, arilsimob) 1930 yillardan buyon fungitsid sifatida ishlatilib kelingan. Keyinroq ditiokarbamatlar, tiuram-disulfidlar, trixlorometilsulfenilimidlar, benzimidazol va pirimidin hosilalari ishlatilishi yo'lga qo'yildi.

Benomil (benleyt, uzgen) namlovchi kukun. Sistemali fungitsid, don ekinlari, sabzavotlar (ekishdan oldingi ishlov berish) va mevali daraxtlar kasalliklariga qarshi ishlatiladi. Benomil ko'pgina qishloq xo'jaligi va dorivor madaniy o'simliklarda qo'llashga ruxsat etilgan (0.3-0.6kg/ga). O'simlikning ildiz va bargida yutiladi, asosan kontakt tipida ta'sir qiladi. O'simlik tanasida karbendazimga aylanadi va yuqori fungitsid ta'sir ko'rsatadi. Teri va shilliq pardani zararlantirmaydi, issiqqonlilarga va asalariga nisbatan zararsiz. Benomil va karbendazimlarning o'simlik ildiz tizimiga ta'siri patogen organizm hujayralarining bo'linishini to'xtatishi bilan bog'liq.

Mikroskopik zamburug'lardan o'simlik va materiallarni himoya qilish uchun 3,7-ditia-1,5-diazabitsiklo[3.3.0]oktan birikmasi taklif etilgan, u *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxsporum*, *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus niger* zamburug'lariga nisbatan fungitsid faolligiga ega. Uni H₂S ning formaldegid va gidrazin bilan tsiklokondensatsiyasidan olish mumkin:

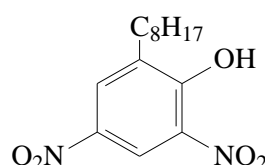
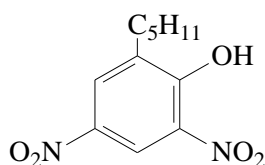


3,7-ditia-1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan

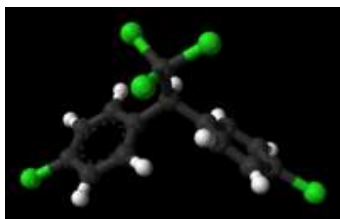
4. Insektitsidlar

Hasharot tanasining istalgan qismiga tegishi natijasida uni zararlaydigan *kontakt*, oziq orqali hasharot tanasiga kirib uning ichak tizimini zararlantiradigan, o'simlik tanasida harakatlanib, zararkunandalarni zaharlash yo'li bilan ta'sir qiluvchi *sistemali*, nafas yo'llari orqali ta'sir qiluvchi *fumigantlar* kabi insektitsid turlari mavjud.

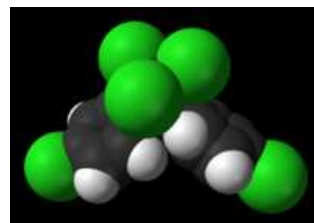
Germaniyada 4,6-dinitro-2-metilfenol (*antinonin*) 1892 yilda insektitsid sifatida ishlatilgan. 2,4-Dinitro-6-alkilfenollarning eng yuqori insektitsid faolligi amil- va oktil- guruhli hosilalarda kuzatiladi.



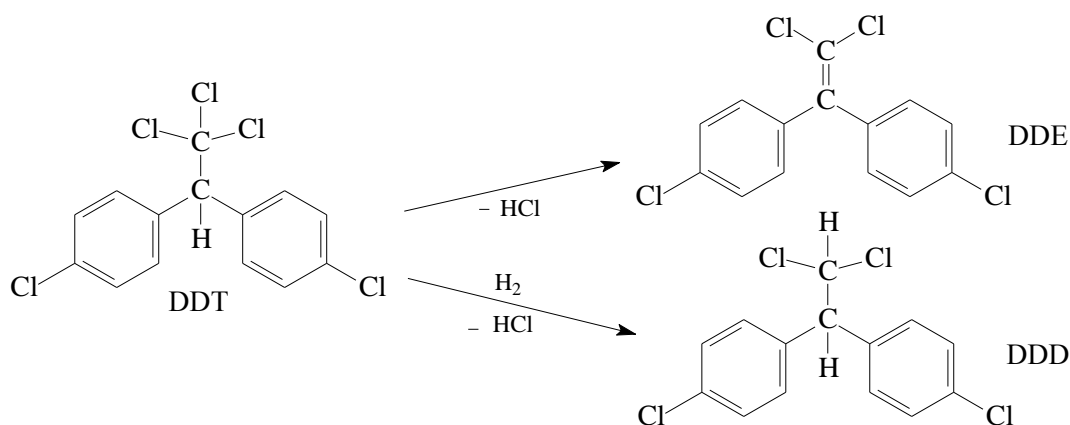
DDT (1,1,1-trixlor-2,2-di(4-xlorfenil)etan yoki trixlorometildi(*p*-xlorfenil)metan, dixlordifeniltrixlorometilmetan) insektitsidi pashshalarga qarshi va g'o'za, soya, araxis zararkunandalariga qarshi ishlatilgan. Chigirtkaga qarshi samarali ta'sirga ega. Inson va hayvon organizmida to'planishi sababli ko'pgina mamlakatlarda ishlatilishi taqiqlangan.



1,1,1-Trixlor-2,2-di-(4-xlorfenil)etan (DDT) modellari



DDT insektitsidining degradatsiyalari (parchalanishi):

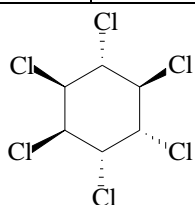


DDE - 1,1'-dixlor-2,2-bis(*p*-xlorfenil)etilen, DDD - 4,4'-dixlordifenildixlorometilmetan.

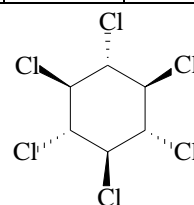
Geksaxlortsiklogeksan (GXTsG, geksaxloran), 8ta barqaror izomerlarga ega.

Ulardan γ -izomerning faolligi eng yuqori.

Izomer	α -	β -	γ -	δ -	ϵ -	ξ -	η -	θ -
Suyuq.T., °C	157.5-158.5	209	112.8	138-139	218.5-219.5	88-89	89.8-90.5	124-125



α -1,2,3,4,5,6-Geksaxlortsiklogeksan

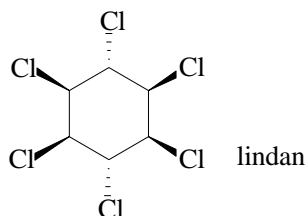


β -1,2,3,4,5,6-Geksaxlortsiklogeksan

Texnik geksaxlortsiklogeksan tarkibida 60-70% α -izomer, 7-10% β -, 10-15% γ -, 6-7% δ - va 5% atrofida boshqa izomerlar bo'ladi. U sanoatda benzolni fotokimyoviy xlorlash natijasida olinadi. Mahsulot oq yoki oqish rangli, o'ziga xos hidli bo'lib, ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydi, suvda erimaydi,

qizdirilganda sublimatsiyalanadi. Yorum'lik, oksidlovchilar, kislotalar ta'siriga chidamli. Ishqor eritmaları ta'sirida trixlorbenzolgacha (asosan 1,2,4-izomer), kislotali sharoitda Zn ta'sirida benzolgacha parchalanadi.

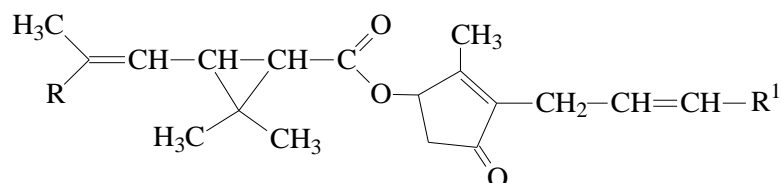
Lindan (1R,2R,3S,4R,5R,6S)-1,2,3,4,5,6-geksaxlorotsiklogeksan, γ -izomer) insektitsidi kontakt, ichak yo'llari va fumigant ta'sirga ega:



Hasharotlar organizmiga oson kirib boradi va tezda markaziy nerv tizimini zaharlaydi. Hasharotlarga nisbatan zaharliligi DDT dan 3-4 marta kuchli, ammo ta'sir davomiyligi DDT dan kam, chunki geksaxloran quyosh nuri va issiqlik ta'sirida parchalanadi, ishlov beriladigan yuzadan oson bug'lanadi.

DDT, GXTsG va boshqa xlororganik insektitsidlar uzoq vaqt davomida parchalanmaydi. Ularning qoldiqlari hozirgi kunda ham okeanlar, dengizlar tubida, ekin maydonlarida topilgan.

Piretrinlar - ko'p yillik *Pirethrum* (*Chrysanthemum*, *Tanacetum*) turiga mansub o'tlarning gullarida uchraydigan tabiiy insektitsidlar guruhidir. Ular optik faol, yuqori temperaturalarda qaynaydigan suyuqliklar bo'lib, ko'pchilik organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi, havoda, asosan yorum'da oson oksidlanadi. Ishqorlar ta'sirida gidrolizlanadi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra piretrinlar – murakkab efirlardir:

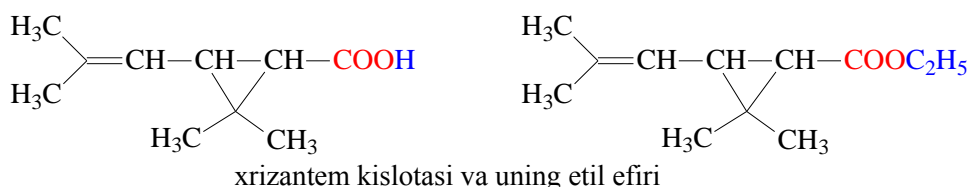


O'simliklarda hosil bo'ladigan barcha piretrinlar (1R, 3R, 4'S)-konfiguratsiyaga ega. R va R'- tegishlicha E va Z. Piretrinlar kontakt ta'sir qiluvchi insektitsidlardir. Piretrinlar ilgari hasharotlarga qarshi keng ishlatilgan bo'lsada, hozirda ular sintetik piretroidlar tomonidan siqib chiqarilgan. Shunday bo'lsada, piretrinlar

ekologik xavfsiz vositalar sifatida ektoparazitlarga (pedikulyoz, kana, ftiriaz va b.) qarshi preparatlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Piretroidlar - tabiiy piretrinlarning sintetik analoglari bo'lgan insektitsidlar. Ular piretrinlarning strukturasi kimyoviy o'zgartirib olinadi. Piretrinlardan farqli ravishda ular barqaror birikmalardir.

1-Avlod piretroidlari - xrizantem kislotasi efirlaridir:



Xrizantem kislotasi suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi, suyuq.T. 47-50°C. Uning etil efiri suvda erimaydi, etanol, benzol, atseton, dietil efir va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

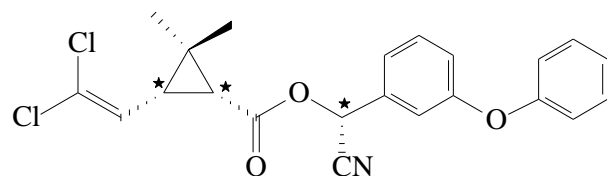
Xrizantem kislotasi efirlarini xrizantem kislotasi xlorangidridi va tegishli spirtning uchlamchi aminlar bilan o'zaro ta'siridan yoki xrizantem kislotasi etil efirini Na ishtirokida qayta efirlash orqali olinadi. Hasharotlarga qarshi samarali birikmalar tsiklopentenollar, almashgan benzil spirtlarining efirlari va N-oksümetilimidlar orasida ham topilgan.

1-Avlod piretroidlari asosida quyidagi preparatlar ishlab chiqarilgan: alletrin (2-allil-3-metil-2-tsiklopenten-4-ol-1-onilxrizantemat), furetrin (2-furfuril-3-metil-2-tsiklopenten-4-ol-1-onilxrizantemat), tsikletrin (2-tsiklopentenil-3-metil-2-tsiklopenten-4-ol-1-onilxrizantemat), bartrin (6-xlor-piperonilxrizantemat), dimetrin (2,4-dimetilbenzilxrizantemat), neopinamin [N-(3,4,5,6-tetragidroftalimido)metilxrizantemat]. Bu birikmalar yuqori insektitsid faolligiga ega. Ular ham tabiiy piretrinlar kabi yorug'lik ta'sirida oson oksidlanadi va shuning uchun asosan yopiq inshootlarda ishlatiladi.

2-Avlod piretroidlari fotooksidlanishga birmuncha barqaror. Ularga 3-(2,2-digalogenvinil)-2,2-dimetiltsiklopropankarbon kislotasi efirlari - *permetrin*, *tsipermetrin*, *deltametrin* (dekametrin, "detsis") va tsiklopropan halqasiga ega bo'lmagan piretroid - *fenvaleratlar* kiradi. Bu birikmalarning samaradorligi yuqori bo'lib kam miqdorlarda (16-300g/ga, deltametrin 5-20g/ga) qo'llaniladi. 2-Avlod piretroidlari insektitsid faolligi bo'yicha piretrinlardan sezilarli ustunlikka ega. Masalan, optik faol *deltametrin* tabiiy piretrindan 900 marta faol. Ular bilan g'o'za, kartoshka va boshqa qishloq xo'jaligi ekinlari va bog'larda ishlov beriladi, xo'jalik

zararkunandalariga qarshi ham qo'llaniladi. Kamchiligi: asalari va baliqlarga qarshi kuchli zaharli ta'sir ko'rsatadi. Sistemali ta'sir ko'rsatmaydi.

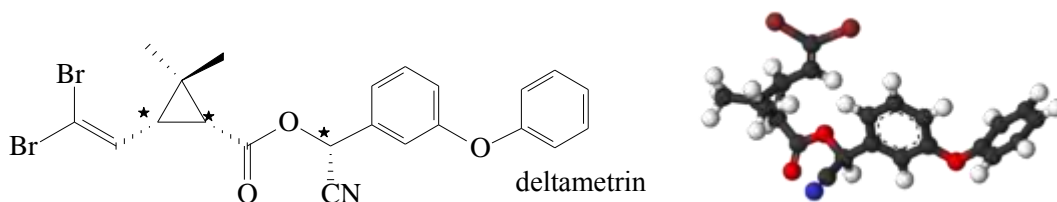
Tsipermetrin - (R,S)- α -tsian-3-fenoksibenzil (1RS)-*tsis-trans*-3-(2,2-dixlorvinil)-2,2-dimetilsiklopropankarboksilat qishloq xo'jaligida eng ko'p ishlatiladigan insektitsid:



tsipermetrin molekulasidagi asimmetrik markazlar

Molekulasida 3ta asimmetrik markazi bo'lgan tsipermetrinning $2^3=8$ ta izomeri mavjud. Bu izomerlarning har biri ma'lum darajada insektoakaritsid faolligi namoyon qiladi. Texnik tsipermetrin qovushqoq sariq yoki och-jigarrang asalsimon suyuqlik. Chumolilarga qarshi samarali qo'llaniladi.

Deltametrin $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$, (1R)-*tsis*-3-{2,2-dibromvinil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi (S)-3-fenoksi- α -tsianbenzil efiri, oq kristall, suyuq.T. 98-101°C. Suvda erimaydi, ko'pgina organik erituvchilarda eriydi. Yorug'likka nisbatan barqaror. Uning molekulasida ham 3ta asimmetrik C mavjud:

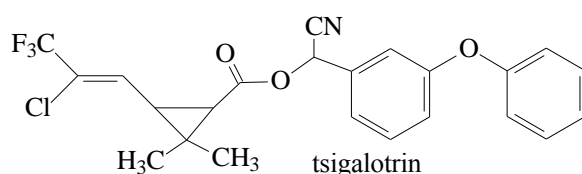


O'simliklarning turli zararkunandalariga qarshi tavsiya qilinadi: olma, o'rik, gilos, anor, donli va dukkakli ekinlar, makkajo'xori, kartoshka, sholi, karam, piyoz, pomidor, g'o'za va b. Ishlatilish me'yori so'ruvchi hasharotlarga qarshi 5-12.5g/ga, kemiruvchilar uchun 12.5-17.5g/ga, qattiq qanotlilar uchun 25-50g/ga ni tashkil etadi.

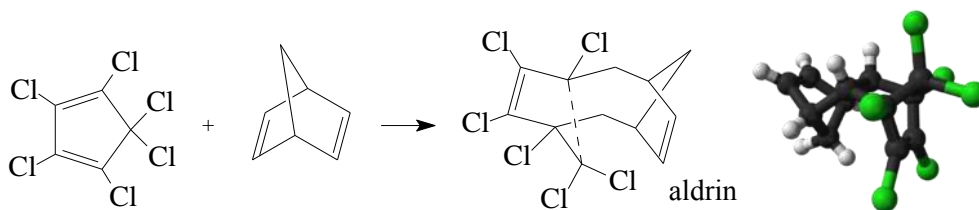
3-Avlod piretroidlariga *tsigalotrin*, *flutsitrat*, *fluvalinat*, *tralometrin*, *tsiflutrin*, *fenpropatrin*, *bifetrin*, *tsikloprotrin* va murakkab efir guruhi tutmagan *etofenprokslar* kiradi. Tsigalotrin deltametrindan 2.5 marta samarali bo'lib, keng ishlatiladi. Bu piretroidlarning ba'zilar kanalar (akaritsidlar)ga nisbatan samarali, ularning asalari va baliqlarga nisbatan zaharliligi kam.

Karate - piretroid insektitsid bo'lib, qishloq xo'jaligi mahsulotlarini ko'pgina zararkunandalardan (jumladan, kanalardan) saqlashda ishlatiladi.

Tsigalotrin (3-(2-xlor-3,3,3-triflorpropenil)-2,2-dimetilsiklo-propankarbon kislotasining α -tsian-Z-fenoksibenzil efiri) - piretroid insektitsidi. U izomerlar aralashmasidan iborat bo'lib, ulardan λ -tsigalotrin eng faolidir. λ -*Tsigalotrin* - (Z)-(1R)-*tsis*-3-(2-xlor-3,3,3-triflorpropenil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi (S)- α -tsian-3-fenoksibenzil efiri va (Z)-(1S)-*tsis*-3-(2-xlor-3,3,3-triflorpropenil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi (R)- α -tsian-3-fenoksibenzil efirlarining (1:1) aralashmasi:



Tsiklik uglevodorodlarning poligalogenli hosilasi bo'lgan *aldrin* geksaxlortsiklopentadien va bitsiklo[2.2.1]geptadien-2,5 larning Dils-Alder reaksiyasidan sintez qilinadi:



Aldrinning tuproqda yuqori barqarorlikka egaligi sababli ishlatilishi ta'qiqlangan.

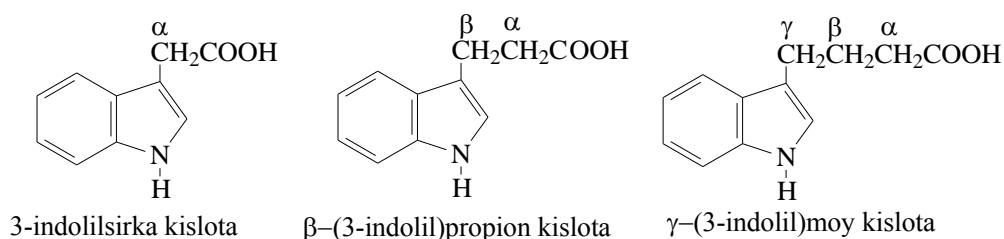
Isman (Vankuver, Kanada, 2009y) ayrim o'simliklar ekologik toza pestitsidlar sifatida ishlatilishi mumkinligini aniqlagan (BBC xabari). U *rozmarin*, *toshcho'p* (*тимьян*), *chinnigul* (*звездика*) va *yalpizning* insektitsid xossalarini o'rganib, ular qishloq xo'jaligi o'simliklarining zararli hasharotlariga qarshi samarli qurol bo'lishi mumkin, degan xulosaga kelgan. Yangi avlod zamonaviy pestitsidlari efir moylariga boy 3-4 turga mansub o'simlik namunalarining suvli eritmalaridan iborat bo'ladi. Bu aralashmalar hozirda ba'zi fermerlar tomonidan qulupnay, ismaloq (*шпинат*) va tomatlarni kanalardan himoyalash uchun ishlatilmoqda. Ularni ishlatish fermerlar sog'ligi uchun mutlaqo zararsiz bo'lib, zararkunandalar preparatlarga o'rganib qolmaydi. Bu pestitsidlarning kamchiligi ularning ta'sir

vaqti kamligidir. Efir moylari bug'lanishi natijasida ular insektitsid ta'sirini yo'qotadi. Demak, qishloq xo'jaligi ekinlariga bu vositalar bilan tez-tez ishlov berilishi kerak. Hozirda olimlar bu preparatlarning samaradorligini, ta'sir vaqtini oshirish yuzasidan ishlanishlar olib borishmoqda.

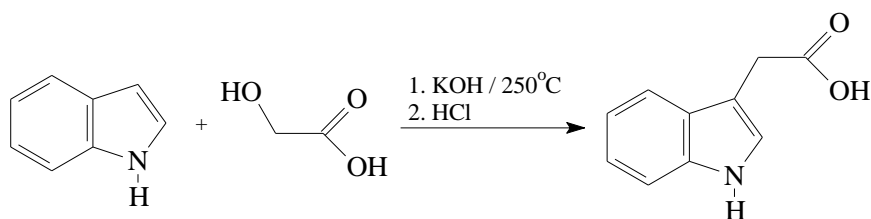
5. O'simlik o'sishini boshqaruvchi birikmalar

Ko'pgina organik birikmalar turli sabablarga ko'ra o'simlik o'sishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. *Geteroauksin* – 3-indolil sirka kislotasining natriyli tuzi birinchi marta mikroorganizmlardan Kegl tomonidan (1934y) ajratilgan. U shuningdek, yuqori o'simliklarning bargida triptofan aminokislotasidan hosil bo'ladi va o'simlikning o'sayotgan novda va ildizlariga boradi.

Indolil karbon kislotalar. Vegetativ ko'payishda ildiz hosil bo'lishini jadallashtiradigan 3-indolilsirka kislotasi, β -(3-indolil)propion kislotasi va γ -(3-indolil)moy kislotalari samarali o'stiruvchi xossalriga ega:



Indolga ishqoriy sharoitda glikol kislotasini ta'sir ettirib geteroauksin olinadi:

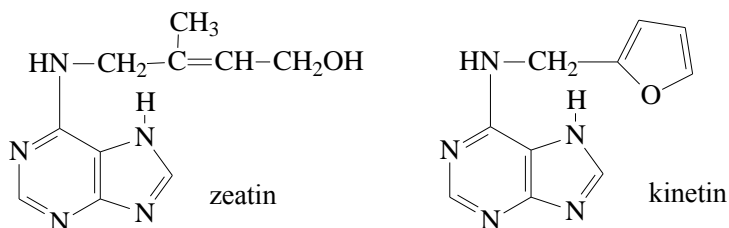


Shuningdek, uni indolil-3-atsetonitrilni gidroliz qilib, indolni Fisher usulida sintez qilish orqali, indolning diazosirka efiri bilan reaksiyasi natijasida, indolil-3-pirouzum kislotasini oksidlab va b. usullarda olish mumkin. Indolilsirka kislotasi 50-200mg/l meyorida ishlatiladi.

Auksinlar – o'simlik kurtaklashi (meva tugushi) stimulyatori bo'lib, yuqori fiziologik faollikka ega. Tabiiy auksinlarga 3-(3-indolil)propion, indolil-3-moy, 4-xlorindolil-3-sirka va 3-indolilsirka kislotalar misol bo'ladi. Eng ko'p ishlatiladigan geteroauksin - indolil-3-sirka kislotasidir. Auksinlar hujayra

bo'linishida asosiy o'rin tutib, o'simlik to'qimalarini differentsiallaydi: hujayra o'sishiga cho'zilish fazasida ta'sir qiladi; kambiy hujayrasi o'sishini stimullaydi; alohida organlarning o'zaro ta'sirini ta'minlaydi; korrelyativ o'sishni boshqaradi.

Tsitokininlar - 6-aminopurin qatori o'simlik gormonlari bo'lib, ular hujayra bo'linishini (tsitokinez) kuchaytiradi. Bu ta'sir birinchi bo'lib koks sutida Skug (Skoog) tomonidan (1940y) aniqlangan. Tabiiy tsitokininlarga *kinetin*, *zeatin* va 6-benzilaminopurinlarni misol tariqasida keltirish mumkin:

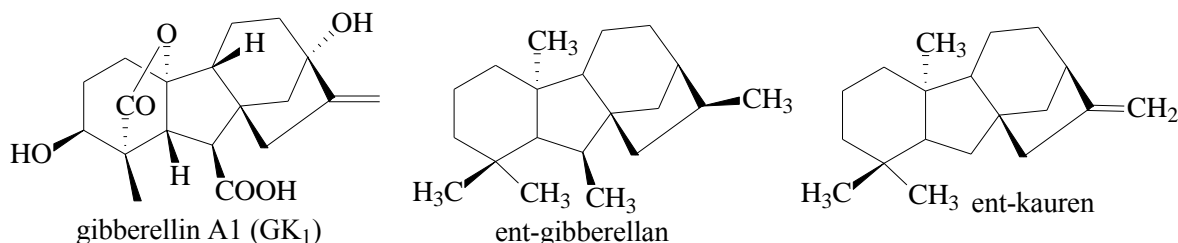


Kinetin o'simlikdan ajralgan, sarg'aygan bargni yashil tusga kiritish xossasiga ega. Tsitokininlarning sintetik vakillari qatoriga fenilmochevina hosilalaridan N,N'-difenilmochevina va tidiazuron (N-fenil-N'-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-mochevina)lar kiradi.

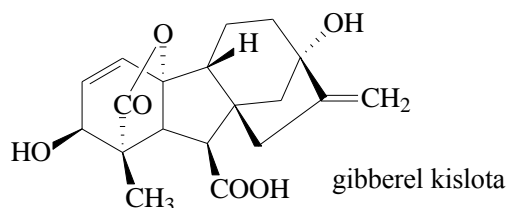
Tabiiy tsitokininlar asosan ildizlarda, shuningdek, novda va barglarda, hamda kambiy va o'simlikning faol bo'linuvchi to'qimali qismlarida sintez qilinadi. Ular o'simlik tanasida auksin va gibberellinlarga nisbatan kam harakatlanadi.

Gibberellinlar - o'simlik gormonlari guruhi bo'lib, o'sish va rivojlanishning turli jarayonlarini (poya uzayishi, urug' unib chiqishi, gullash, jinsiy etilish) boshqaradi, turli stressorlarga (sho'rlanish, suv bosishi) qarshi javob berishda qatnashadi. Auksinlardan farqli o'laroq, gibberellinlarni alohida guruhga kiritish ularning ma'lum kimyoviy tuzilishga egaligidan kelib chiqadi. O'simlik, zamburug' va bakteriyalarda tuzilishi o'xshash bo'lgan 136ta gibberellin aniqlangan. Gibberellinlar fitogormonlarning eng ko'p tarqalgan sinfidir. Ular *ent-gibberellan* hosilalari bo'lib, diterpenoidlar sinfiga kiradi. Ularning biosintezi *ent-kaurendan* boshlanadi. Gibberellinlar tetra- yoki pentatsiklik tuzilish (qo'shimcha besh a'zoli lakton halqasi)da bo'lib, 20 (C₂₀-gibberellinlar, masalan GK₁₂) yoki 19ta (C₁₉-gibberellinlar) uglerod atomlari tutadi. Ko'pchilik gibberellinlar kislota tabiatli bo'lganligi sababli GK (gibberel kislotasi) belgisi kiritilgan. Uning indeksi

kashf qilinish tartibini bildiradi, masalan GK₁, GK₃. Gibberellinlar ko'p bo'lsada, ularning ayrimlarigina yuqori biologik faollik namoyon qiladi (GK₄, GK₁, GK₇, GK₃), boshqalari esa biosintezda ishtirok etadi yoki faol bo'lmagan shakl hisoblanadi. Amaliyotda ko'pincha GK₃ ishlatiladi. Gibberellinlar beqaror bo'lib, kislotali yoki ishqoriy sharoitlarda tezda parchalanadi:



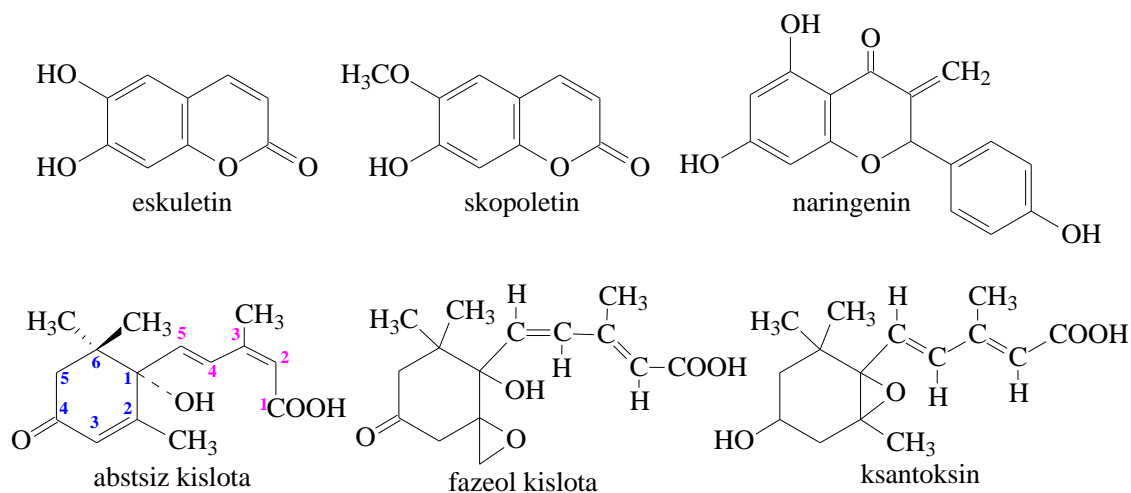
Gibberellinlarni birinchi bo'lib Kurosava (1926y) sholining juda o'sib ketish kasalligini o'rganish davomida kashf qilgan, bunga *Gibberella fujikuroi* Sow zamburug'i sabab bo'lgan. Bu zamburug'dan gibberellinlar kristall holda ajratilgan va ularga shu nom berilgan (Yabuta, 1935y). Gibberellinlar ayrim zamburug'lar va yuqori o'simliklardan ajratib olingan, terpenoidlar sinfiga mansub murakkab tarkibli birikmalardir. Gibberel kislotasi 5ta halqaga ega:



Yuqori o'simliklarning tez o'suvchi to'qimalari gibberellinlarga boy bo'ladi. Ular etilmagan urug' va mevalarda, kurtaklarda, rivojlanayotgan barg kurtaklari va barglarda bo'ladi. Gibberellinlar o'simlikshunoslik amaliyotida kanop hosildorligini oshirishda, urug'siz uzum mevalarining o'lchamini kattalashtirishda, ko'katlar hosildorligini oshirishda, urug' unishini stimullashda (gibberelin bilan ishlov berilganda to'qimalarning tinch holati buzaladi va urug'ga qo'zg'atuvchi ta'sir ko'rsatiladi, urug'ning tabiiy unib chiqishida endogen gibberellinlar miqdori ortadi) ishlatiladi. Ular ishlatilganida o'simlikni etarlicha oziqlantirish zarur bo'ladi, chunki gibberellinlar o'simlikning yashil qismi massasi ortishini tezlashtiradi. Gibberellinlar asosan mikrobiologik usulda *Fusarium* zamburug'larining chiqindilaridan olinadi. Pomidor, olcha, olma mevalarini

etiltirish, don ekinlarini yiqilishdan saqlash maqsadida gibberellinlar ta'sirini tormozlovchi vositalar - *retardantlar* (masalan, 2-xloretilfosfon kislotasi, etefon) ishlatiladi. Xlorxolinxlorid bug'doy yiqilishining oldini oladi va ildiz chirishi kasalligidan saqlaydi.

Yuqorida keltirilgan auksin, tsitokinin va gibberellinlar (fitogormonlar)dan farqli o'laroq o'simlik o'sishini tormozlovchi – *tabiiy ingibitorlar* ham mavjud. Tabiiy ingibitorlar asosan fenol (salitsil kislotasi, p-oksibenzoy kislotasi, eskuletin, skopoletin, naringenin) va terpenoid tabiatli (abstsiz va fazeol kislotalari, ksantoksin) birikmalar bo'lib, ular o'simlikdagi barcha fitogormonlarning faolligini kamaytiradi (antagonist):

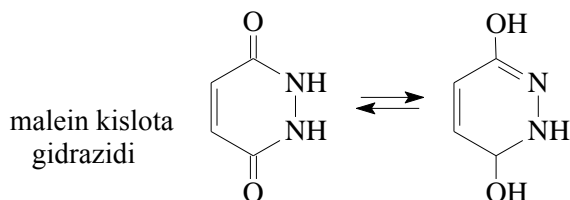


Bu ingibitorlar o'simlik mevasining urug'larida, tinch holdagi tugunaklarning po'stlog'ida, yog'ochlashgan o'simliklarning kuzgi kurtaklarida to'planadi. Tinch holdagi o'simlikdan ajratilgan ingibitorlar unib chiqayotgan kurtaklar va o'sayotgan urug'larning o'sishini to'xtatadi.

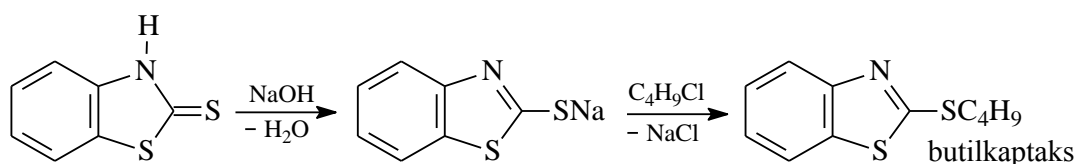
Abstsiz [(S)-(Z,E)-3-metil-5-(1-gidroksi-4-okso-2,6,6-trimetil-2-tsiklogeksenil)-2,4-pentadien kislotasi] kislotasi rangsiz kristal, suyuq.T. 160-162°C, xloroform, efir, atseton, etilatsetatda eriydi, suvda kam eriydi. U o'simlik mevalari va barglarida quruq vaznga nisbatan 10^{-9} - 10^{-6} mg/g miqdorida bo'lib, shu qismlardan ajratib olinadi. Abstsiz kislotaning ratsematini (suyuq.T.191°C) 3-metil-5-(2,6,6-trimetil-1,3-tsiklogeksadienil)-*tsis,trans*-2,4-pentadien kislotaning fotokimyoviy oksidlanishidan olish mumkin.

6. Defoliantlar

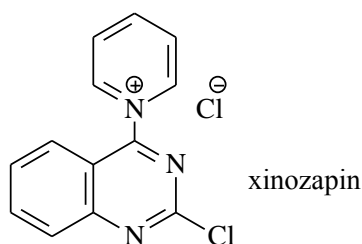
O'simliklar o'sishini boshqaruvchi vositalarning boshqa turini *defoliantlar* tashkil etadi. Ilgari paxta bargini to'kish uchun malein kislotasi gidrazidi ishlatilgan:



I.P. Tsukervanik va N. Rojkovalar tomonidan 1960yilda 2-merkaptobenzotiazol (kaptaks) va uning alkil hosilalarini defoliant sifatida ishlatish tavsiya etilgan. Shu birikmalar qatoridagi *butilkaptaks* (2-n-butiltiobenzotiazol)ning $Mg(ClO_3)_2$ bilan 1:1 nisbatdagi aralashmasi 5+5kg/ga me'yorida ingichka tolali g'o'zani defoliyatsiya qilishda samarali ishlatilgan. Bu aralashma yumshoq ta'sir qiluvchi defoliant turiga kiradi:

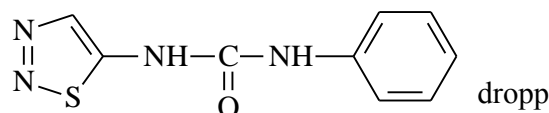


Xinazopin (2-xlorxinazolin-4-il piridiniy xloridi) defolianti o'rta tolali g'o'za navlarida ta'sir qiluvchi modda me'yori 0.5kg/ga bo'lganida samarali ta'sir ko'rsatgan. U bilan ishlov berilganida 90% barg to'kilishiga erishilgan (1988y, Toshkent viloyati):

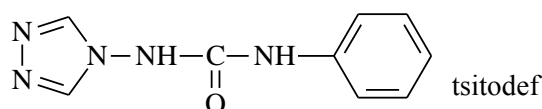


Xarveyd (dimetipin, 2,3-digidro-5,6-dimetil-1,4-ditiin-1,1,4,4-tetraoksid,) ingichka va o'rta tolali g'o'zada 2-2.5kg/ga me'yorida havo haroratining sutkalik o'rtacha qiymati 22°C dan kam bo'lmagan sharoitda samarali ishlatilishi mumkinligi aniqlangan.

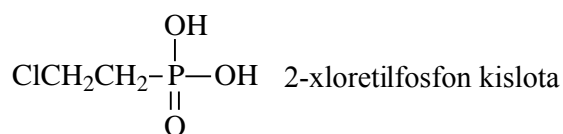
Dropp (tidiazuron) 0.1-0.7kg/ga me'yorida ingichka tolali g'o'za defolianti sifatida, keyinchalik uning yangi namunasi - *dropp ultra* (tidiazuron+diuron) tavsiya etilgan. Droppga (0.2-0.4kg/ga) butilkaptaks (4kg/ga) qo'shib ingichka tolali g'o'za navlarida ishlatilganida uning ta'siri yanada samarali bo'lgan, g'o'za barglari yashil holida to'kilgan:



Tsitodef (N-fenil-N'-(1,2,4-triazol-4-il)mochevina 0.8-1.0kg/ga me'yorida ingichka va o'rta tolali g'o'za navlarida samarali defoliant. Uni 3 bosqichda sintez qilingan: dastlab 4-amino-1,2,4-triazolni va fenilizotsianatlarni olish va ulardan tsitodefni sintez qilish:



Etilen hosil qiluvchi defoliantlar tarkibida 2-xloretil kabi fragmentlar bo'ladi. Ular orasida hozirgi kunda eng faoli 2-xloretilfosfon kislotasi bo'lib qolmoqda. Bu birikma asosida bir qator preparatlar (*etrel, kampozan, flordimeks, tseron, etevers, prep, gidrel, digidrel, optim, morel*) taklif etilgan. Ushbu preparatlar tarkibini 2-xloretilfosfon kislotasi yoki uning gidraziniy tuzlarining suvli eritmasi tashkil etadi. 2-Xloretilfosfon kislotasi asosidagi defoliantlar g'o'za navi va tashqi omillarga bog'liq holda 1.7-7.5kg/ga me'yorida samarali ta'sir ko'rsatadi:



Akademik S.I. Iskandarov (1938y.t.) ilmiy izlanishlari natijasida paxtani o'stiruvchi A-1, ketoksim preparatlari, "optim" defolianti, mumiyo, diazolin, vazelin emulsiyasi va giyohlar asosidagi dorilari, pilla qurti sifati va hosildorligini oshiruvchi "mikrofit" preparatlarini ishlab chiqqan. U o'simlik alkaloidlari (xinolizidin, bisxinolizidin) kimyosi va tuzilishini aniqlash sohasida, fiziologik faol birikmalar, pestitsidlar, dori preparatlari olish va ularni amaliyotga joriy etish bilan shug'ullangan.

Gidrelning butilkaptaks bilan 3+3kg/ga me'yoridagi aralashmasi o'rta tolali g'o'za navlarida samarali defoliant sifatida ko'rsatilgan. Shunday defoliantlardan yana biri *mezon* (NaClO_3 + 2-aminotiazolning 2-xloretilfosfonati), sarf me'yorlari 7.0-8.0 kg/ga.

Fosfororganik birikmalar qatorida *butifos* (S,S,S-tributiltritifosfat) 1.5-2.0kg/ga me'yorlarida o'rta tolali g'o'za navlarida samarali defoliant:



Kremniyorganik birikmalar qatorida (*defloraks, dixlosil*)gi defoliantlar ekologik toza preparatlar hisoblanib, insonlar, havonlar va baliqlar uchun xavfsiz, zaharli bo'lmagan moddalarga parchalanadi. Tris-(2-metoksietoksi)-2-xloretilsilan, di(benziloksi)-2-xloretilmetilsilan kabi kremniyorganik birikmalar ham etilen hosil qiluvchi defoliantlar sifatida ishlatilishi mumkin.

Ekologik xavfsiz bo'lgan butindiol-1,4 ning sarf me'yorlari 4.0-5.0kg/ga bo'lgan holatda yuqori defoliantlik xossasi aniqlangan. U o'rta tolali g'o'za navlarida samarali ta'sir ko'rsatgan.

7. Repellentlar

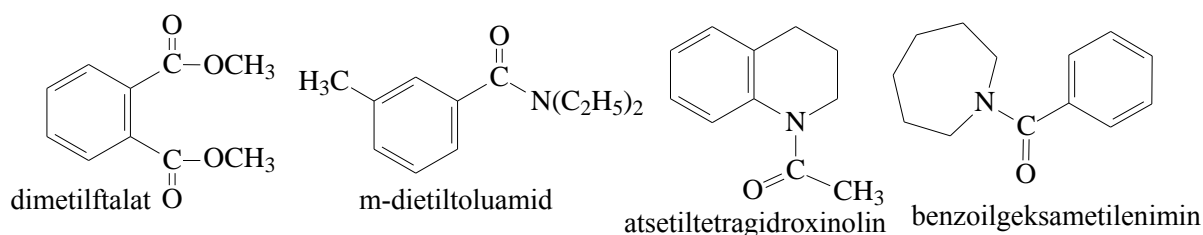
Repellentlar - hasharotlar, kanalar, kemiruvchilar, qushlarni qo'rqituvchi kimyoviy birikmalardir. Dimetilftalat, dietiltoluamid (DETA), benzoilpiperidin, α -bromizovalerian kislota etil efiri shunday ta'sirga ega. Ular loson, krem va aerosollar shaklida ishlab chiqariladi.

Dimetilftalat (repudin) - o-ftal kislotasining dimetil efiri, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$, rangsiz, kuchsiz hidli suyuqlik. Suyuq.T. 0-2°C, qayn.T. 282°C. Etanol, benzol, dietil efiri, atseton, xloroformda eriydi; suvda kam eriydi (0.5%, 25°C). U kislota katalizatorligida (H_2SO_4 , 100-120°C) ftal angidridining metanol bilan eterifikatsiyasidan olinadi. U qon so'ruvchi bo'g'imoyoqlilarga qarshi repellent komponentlari sifatida ishlatiladi.

Tsitronell moyi - efir moyi, tsitronella (*Cymbopogon nardus* L. va *Cymbopogon winterianus* J.) o'simligining bargi va poyalarida uchraydi. Tsitronell moyi 2ta xemotipga bo'linadi: 1) tseylon (*Cymbopogon nardus* L. dan

olinadi), asosiy tarkibi - geraniol (18-20%), limonen (9-11%), metilevgenol (7-11%), tsitronellol (6-8%), tsitronellal (5-15%); 2) yavan (*Cymbopogon winterianus* J. dan olinadi), asosiy tarkibi - tsitronellal (32-45%), geraniol (11-13%), geranilatsetat (3-8%), limonen (1-4%). Bu xemotip, tarkibida geraniol va tsitronellal kontsentratsiyasi yuqoriligi sababli qadrlanadi. Tsitronell moyi – yangi ko'kat-gul hidli, och-sariq yoki **jigar** rang suyuqlik. Etanolda eriydi (1:2 -80%li eritmada); suvda erimaydi. Moy tarkibida yuqoridagilardan tashqari geranilatsetat, dipenten, γ -kardinen, kadinol, izomoy aldegid, tsitral, vanilin, xavikol, furfurool va boshqa komponentlar bo'ladi. U yangi novdalar va gullagan bir yillik murtaqlardan suv bug'ida distillash orqali olinadi, moy chiqishi 1.0-2.5%. Hozirda dunyo bo'yicha bu moy 4000 t atrofida ishlab chiqariladi. Asosiy ishlab chiqaruvchilar Xitoy va Indoneziya (40%) bo'lib, tsitronell moyi Tayvan, Gvatemala, Gonduras, Braziliya, Shri-Lanka, Hindiston, Argentina, Ekvador, Yamayka, Meksika, Madagaskar va Janubiy Afrikaning qator mamlakatlarida ham ishlab chiqariladi. Tsitronell moyi yaxshi o'simlik repellenti sifatida 1948y AQShda ro'yxatga olingan. Atrofni muhofaza qilish tashkilotlari bu efir moyini zaharsiz biopestitsid sifatida e'tirof etadi. Tadqiqotlarda uning zamburug'ga qarshi xossalari aniqlangan. Bu moy parfyumeriya qo'shimchalari, kosmetika, sovun va maishiy kimyo mahsulotlari hidlantiruvchilari sifatida ishlatiladi. U asosan tsitronellal va geraniol olishda ishlatiladi.

Ta'sir mexanizmiga ko'ra repellentlar *olfaktor* – hasharotning retseptorlariga ta'sir qiluvchi (dimetilftalat, m-dietiltoluamid, atsetiltetragidroxinolin), *kontakt* – ta'm bilish a'zolariga ta'sir qiluvchi (benzoilgeksametilenimin) va *g'ilofovchi* – hasharotlarni jalb qiluvchi, limon moyini nobud qiluvchi turlarga bo'linadi:



8. Attraktantlar (feromonlar)

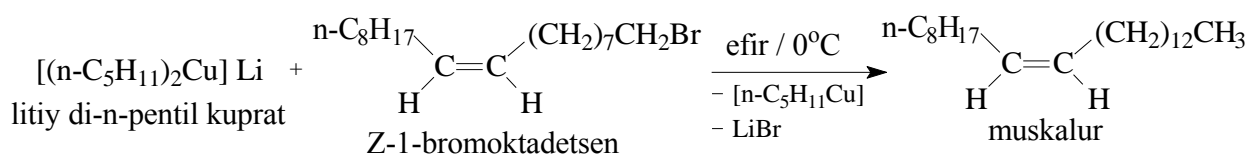
Hasharotlar ba'zi hidli kimyoviy moddalarni ajratish va qabul qilish orqali o'zaro muloqot qiladi. Juda oz miqdorlarda havoda tarqaladigan bu moddalar *feromonlardir*. Ipak qurti feromoni (*bombikol*, $C_3H_7(CH=CH)_2-(CH_2)_9-OH$) $1cm^3$ havoda 200ta molekula bo'ladigan miqdorda ham ta'sir ko'rsatadi. Feromonlarning molekulyar massalari odatda 300dan oshmaydi. Ta'sir mexanizmiga ko'ra feromonlar *jinsiy attraktantlar* (masalan, 2-metilseptadekan, $(CH_3)_2CH(CH_2)_{14}CH_3$), *xavf feromonlari* va *to'daga chaqiruvchi* (n-undekan, $C_{11}H_{24}$) turlarga bo'linadi.

Tarkibida funktsional guruh tutmagan alkanlar qatorida ham feromonlar aniqlangan. Masalan, n-undekan Blaffidae oilasiga mansub hasharotlarning to'daga chaqiruvchi feromoni; 2-metilseptadekan esa sher urg'ochi pashsha g'umbagining jinsiy-attraktantidir.

Tabiiy alken - *muskalur* (*tsis-trikozen-9* yoki 9-Z-trikozen) urg'ochi uy pashshasi (*Musca domestica*) jinsiy attraktanti hisoblanadi.



Uni litiy dipentilkupratning Z-1-bromoktadetsen bilan efirdagi kross-birikishidan olish mumkin:



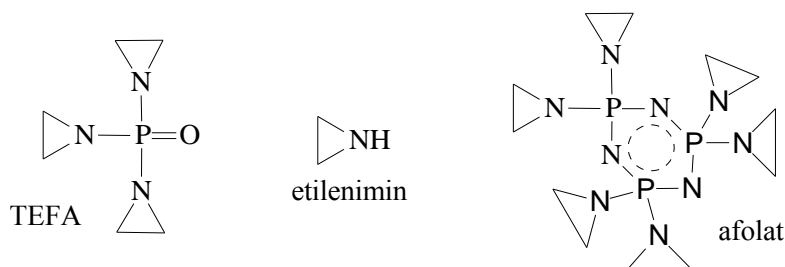
O'zbekiston Fanlar Akademiyasining akademigi A.A. Abduvaxobov (1941y.t.) organik kimyo, bioorganik va fosfororganik birikmalar kimyosining yirik olimlaridan hisoblanadi. Ilmiy ishlari nozik organik sintezning fiziologik faol moddalar olinishi, stereokimyosi, quyi molekulyar bioregulyatorlar ta'siri mexanizmini o'rganishga bag'ishlangan. U fosfororganik birikmalarning xolinergik sistemalarga ta'sirini o'rgangan. Alkaloidlar va ularning sintetik analoglari asosidagi fosfororganik kislotalar efirlarining asimmetrik sintezi, ularning tuzilishini aniqlagan. Abduvaxobov va shogirdlari tomonidan 7000dan

ortiq ammoniy va tsiklik azot tutgan fragmentlar saqlagan fosfororganik birikmalar sintezi amalga oshirilgan. Hasharotlarning kimyoviy kommunikatsiyasi, jumladan, feromon ta'sirini o'rgangan. Feromonlar bilan hasharotlarni jalb qilish ularga qarshi kurashishda ekologik toza usuldir. Tarkibida Li, Na, Mg, P, Zn, Cu, Cd va boshqa elementlar tutgan, turli tuzilish va funktsiyalarga ega feromonlar sintez qilingan. Optik faol feromonlar sinteziga alohida e'tibor berilgan. Feromonlarni paxtachilikda qo'llashda ijobiy natijalar olgan.

9. Xemosterilizatorlar

Xemosterilizatorlar (xemosterilyantlar) - zararkunandalarni pushtsiz qiluvchi moddalardir. Bu maqsadda tez bo'linuvchi hujayralarga (jinsiy a'zolar tizimi, ichak epiteliysi va gemolimfa) tanlab ta'sir etuvchi birikmalar ishlatiladi. Kimyoviy tarkibi jihatidan ular 3 guruhga bo'linadi. *Antimetabolitlar* - metotreksat, aminopterin, ftoruratsil va b. bo'lib, hasharot tanasiga tushganida almashinish reaksiyalarida normal metabolitlarni siqib chiqaradi, jinsiy hujayralar yadrosida DNK va RNK sintezini izdan chiqaradi, odatda urg'ochi hasharotlarga yaxshi ta'sir ko'rsatadi. *Alkillovchi moddalar* - xlorambutsil, afolat, afoksid (TEF), uning analoglari - meTEF, tioTEF va b., jinsiy hujayralarning xromosomalaridagi o'zgarishlarga olib keladi, asosan erkak hasharotlarga ta'sir qiladi. Uchinchi turga esa triazonlar tipidagi gerbitsidlar, ksilogidroxinon, ba'zi antibiotiklar, alkaloidlar, ayrim hasharotlarning alohida gormonlari kiradi.

Ikkinchi guruh birikmalari etileniminning 3 a'zoli geterotsiklik birikmalari (tiotef, tretamin, afolat, morfimid va b.) qatorida topilgan. Bu halqa sterillovchi ta'sir tashuvchisi hisoblanadi:



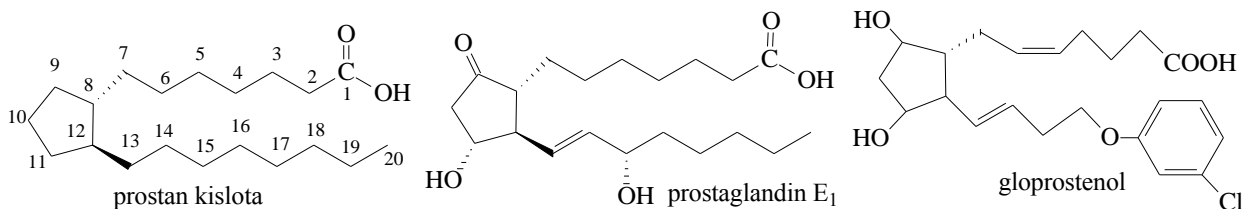
Hasharotlarga (chivin, pashsha, kapalak) jinsiy etilmagan holatida xemosterilizatorlar bilan ishlov berish samaralidir. Uzumzorning 1ga maydonida shingilni qirquvchi hasharot (*grozdevaya listovertka*)ga qarshi 8-25ta attraktant-

sterillovchi qopqonlar qo'yilishi bu zararkunandalar sonining 96% kamayishiga olib kelgan. Inson va hayvonlar uchun xemosterilizatorlar xavfi turlicha. Ayniqsa, xloretilamin hosilalari xavfli. Xemosterilizatorlarning o'simliklarga ta'siri kam o'rganilgan.

Xona pashshasiga nisbatan 5-ftoruratsil va 0.05-0.1% konsentratsiyadagi aminopterin va uning natriyli tuzi (egulik bilan berilganda) samarali hisoblanadi. AQShda qora molning asosiy zararkunandasi - kallitrogi pashshasiga qarshi kurashish uchun biofabrikalar qurilgan. Xemosterilizatorlar tsetse, bezgak va b. qon so'ruvchi pashshalar, tarakanlar, olma va tsitrus kanalari va b. turdagi zararli bo'g'imoyoqlilarga qarshi ishlatilgan. Ko'pgina xemosterilizatorlar inson salomatligiga ham xavfli bo'lib chiqdi. Keyinchalik hasharotlar rivojlanishini boshqaruvchi gormonlar sintez qilindi. Ular 1ga maydonga 10-100g me'yorida samarali ta'sir ko'rsatadi. Bunday gormonlarning inson, hayvonot va o'simliklarga salbiy ta'siri aniqlanmagan. Xemosterilizatorlarni boshqa vositalar (masalan, insektitsidlar) bilan birga qo'llash yanada yaxshi samara beradi.

10. Prostaglandinlar

Prostan kislotasining polifunksional hosilalari bo'lgan *prostaglandinlarning* dastlabki vakillari U. Eyler tomonidan ajratib olingan. Molekulaning markaziy qismida 5 a'zoli halqa bo'lib, unga bog'langan 2ta zanjir o'zaro *trans*-holatda joylashadi. Tabiiy manbalardan bir qancha prostaglandinlar ajratilgan, shuningdek, ularning sintetik vakillari sintezi ham amalga oshirilgan:



U. Eyler
(1905-1983)

Eyler-Xelpinning o'g'li U. Eyler (Euler) 1970y fiziologiya va tibbiyot sohasida nerv tugunlarida gumoral o'tkazgichlar, ularning saqlanish mexanizmlari, ajratish va inaktivatsiya qilish sohasidagi ilmiy ishlari uchun Nobel mukofoti olgan. Uning spermadan ajratib olgan birikmalari muskul qisqarishi va qon bosimiga juda kuchli ta'sirga ega bo'lib, keyinchalik *prostaglandinlar* deb nomlandi.

Prostaglandinlar qon tomirlarni kengaytirish, yurak urishi ritmini o'zgartirish, jigardagi glikogen sintezi, nerv qo'zg'alishlari va tsiklik adenozinmonofosfat to'planishiga, urg'ochi hasharotlar jinsiy tsikliga ta'sir qilish va boshqa bir qancha fiziologik faolliklarga ega. Ularning ta'sir mexanizmi hujayra membranalari darajasida bo'lib, gormon-retseptor ta'siri jarayoniga aralashish bilan bog'liq. Shuning uchun prostaglandinlarning ta'sir me'yorlari 10^{-5} - 10^{-6} g ni tashkil etadi. Ular akusher-ginekologiya amaliyotida va homilaning oldini olishda ishlatiladi. Prostaglandinlarning saqlaganda, tirik organizmga kiritilganda tez parchalanishi va biologik funksiyalarining turli-tumanligi ularni ishlatishni birmuncha cheklaydi. Prostaglandinlar chorvachilik va qorako'lchilikda nasldorlikni boshqarishda keng qo'llanilishi mumkin.

11. Tabiiy pestitsidlar

Zamonaviy qishloq xo'jaligida kimyoviy pestitsidlarni tabiiylariga almashtirish muhim yo'nalishdir. Ayrim mamlakatlarda bunday zaharsiz pestitsidlar ancha oldin qo'llanila boshlagan. Masalan, AQShda 1849y mikroskopik diatomey suv o'tlaridan "diatomli yer" himoya vositasiga patent olingan. Ularning ta'siri mexanik usulda bo'ladi, ya'ni kichik zarrachalar zararkunandalarning bo'g'zi (traxeyasi)ga tiqilib qoladi. Qushlarning changda cho'milishi shunga o'xshab ketadi. Bunda teri va pat osti parazitlaridan xalos bo'linadi.

Saqlanadigan donning har 1 tonnasiga 0.5-3.0kg "diatomli yer" qo'shilganida don zararkunandalardan himoyalangan. Hozirda Si kukunlari asosida uy hasharotlariga qarshi bir qancha vositalar ro'yxatga olingan. Qisqichbaqasimonlardan olinadigan xitinga kislotali ishlov berilib xitozan, keyinroq suvda eruvchan karboksimetilxitozanlar olingan. Ular yordamida mevalarni 9 oygacha yaxshi saqlash mumkin.

Qalampir va xandal urug'i ekstraktlaridan olingan pestitsidlar uy hasharotlari, zamburug'lar va nematodalarga qarshi samarali ta'sir ko'rsatadi. U qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi AQShda ko'p ishlatiladigan CH_3Br o'rnini egallashi mumkin.

Biohimoyaning o'ziga xos yo'nalishi o'simliklardan olinadigan vositalardir. Masalan, kartoshkaning quritilgan va maydalangan barglari sepilganda ombordagi kartoshka saqlanishini 40% ga yaxshilagan.

Yashil qalampir (*Capsicum frutescens*)ning spirtli ekstrakti (ba'zan sarimsoq aralastirib) sepilganda kolorada qo'ng'izi (*Leptinotarsa decimlineata*) va ko'pgina viruslarga (masalan, tamaki virusi) qarshi samarali kurashilgan.

Derris (*Derris elliptica*) boshqa o'simliklar bilan birgalikda Lotin Amerikasi va Indoneziyada sholi dalalarini himoyalashda ishlatiladi. Nim (*Azadirachta indica*) daraxti mevalari kukun yoki eritma holida qurtlar, kapalaklar, kanalar, shira (o'simlik biti, shirasi, тля)lar, chigirtkalar, qattiqqanotlilar va b. zararkunandalarga qarshi keng ishlatiladigan pestitsiddir.

Tamaki, safora, sarimsoq, piyoz, erqalampir (хрен), xantal (горчица), petrushka, lolaqizg'aldoq va boshqa o'simliklardan olingan spirtli ekstrakt va kukunlarning insektitsid ta'siri ham aniqlangan.



Pestigidni qo'lda sepish
uskunasi

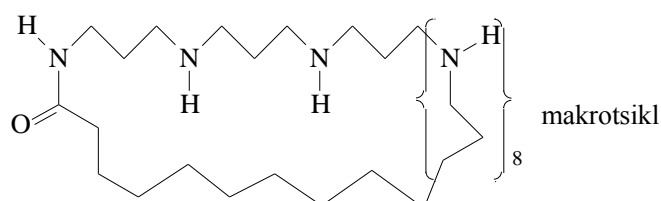


Ekishdan oldin pestisid sepish



Unib chiqqandan keyingi
pestisid sepish

Anion domino reaksiyaga zip-reaksiya yordamida makroeterotsikl olish misol bo'ladi (Kramer). Bunda karbonil guruh zanjir bo'ylab chaqmoq kabi siljiydi. Dastlabki birikmaga juda kuchli asos - kaliy 3-aminopropilamidi ta'sirida iminoguruhlarining juda ko'p H atomlari metalga almashadi. Metallangan hosila zanjir reaksiyaga kirishadi: amid-anioni karbonil guruhga birikadi, hosil bo'lgan 6 a'zoli halqa laktam hosil qilib ochiladi, so'ngra navbatdagi amid-anioni birikadi, bu karbonil guruhning birlamchi aminoguruhga etib borishigacha davom etadi. Reaksiyon aralashmani parchalab quyidagi makrotsikl olingan:



Domino reaksiya nomi yangi bo'lsada bunday reaksiyalar ancha oldin amalga oshirilgan. Masalan, 1917y Robinson qahrabo aldegidni, metilamin va atsetondikarbon kislotalaridan *tropinon* sintez qilgan. Bunda bir vaqtning o'zida 2ta Mannix kondensatsiyasi sodir bo'ladi. Tilichenko (1950yy) tsiklogeksanon va benzaldegidni etil spirti muhitida ishqor ishtirokida aralashtirganida dastlab kroton kondensatsiyasidan benziliden-tsiklogeksanon hosil bo'lgan. So'ngra Mixael reaksiyasidan 1,5-diketon olingan. Keyinchalik aldol kondensatsiyasidan mahsulot sintez qilingan. Domino reaksiyalar haqida "Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез: Цели, методы, тактика, стратегия. М.: Наука, 1987. 304с." kitobidan ko'plab ma'lumotlar olish mumkin.

Erituvchilar

Erituvchilar – individual kimyoviy birikmalar yoki ularning aralashmasi bo'lib, turli moddalarni eritish xususiyatiga ega, ya'ni ular bilan ikki yoki undan ortiq bir jinsli, o'zgaruvchan tarkibli sistemalar hosil qiladi.

Erituvchilar gomogen muhit hosil qilib, o'zaro ta'sirlashuvchi zarrachalar orasidagi to'qnashishni ta'minlaydi, kimyoviy reaksiyalar mexanizmiga, tezligiga va muvozanat o'rnatilishiga ta'sir qiladi.

Ekzotermik jarayonlarda erituvchilar o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasini kamaytirgan holda ortiqcha issiqlikning yo'qotilishiga xizmat qiladi.

Ixtiyoriy modda boshqa moddaga nisbatan erituvchi bo'lishi mumkin. Lekin amaliyotda ayrim talablarga javob beradigan moddalargina *erituvchi* deb yuritiladi. Ular avvalo yaxshi eritish xossasiga ega va eritilayotgan moddaga nisbatan etarlicha inert bo'lishi talab etiladi. Sanoatda ishlatiladigan erituvchilar oson topilishi, arzon va xavfsiz bo'lishi zarur. Sanoatning tarmog'iga qarab erituvchilarga maxsus talablar ham qo'yiladi.

Erituvchilarni klassifikatsiyalashda ma'lum printsiplarga amal qilinadi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra organik va noorganik erituvchilar, agregat holatiga ko'ra gaz, suyuq va qattiq erituvchilar bo'ladi. Erituvchilarni miqdoriy va yarim miqdoriy klassifikatsiyalash usullari ham bor.

Organik erituvchilarga uglevodorodlarning galogenli hosilalari, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, ketonlar, nitrobirikmalar va b. kiradi.

Noorganik erituvchilarga suv, suyuq ammiak (ishqoriy metallar uchun yaxshi erituvchi), suyuq sulfid angidrid (SO_2 , suyuq.T. -75.5°C , qayn.T. -10°C , ko'plab organik va noorganik moddalar erituvchisi), brom uchftoridi (BrF_3 , suyuq.T. 9°C , qayn.T. 126°C), sulfurilxlorid (SO_2Cl_2 , suyuq.T. -55°C , qayn.T. 69°C), tionilxlorid (SOCl_2 , suyuq.T. -105°C , qayn.T. 76°C) va b. kiradi.

Qayn.T. 100°C gacha bo'lgan erituvchilar *past haroratda qaynaydigan* (masalan, etil spirti, metilatsetat), qayn.T. $\sim 140^\circ\text{C}$ dan yuqori bo'lgan erituvchilar *yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilar* (masalan, ksilollar) deyiladi. Uchuvchanligiga ko'ra *uchuvchan*, *o'rtacha uchuvchan* va *qiyin uchuvchan erituvchilar* farq qilinadi. Qovushqoqligiga ko'ra kam qovushqoq ($2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ dan kam), o'rtacha qovushqoq ($2-10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) va qovushqoqligi yuqori ($10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ dan katta) erituvchilar bo'ladi.

Dipol momentiga ega yoki ega emasligi va dielektrik singdiruvchanligi kattaligiga ko'ra *qutbli* va *qutbsiz erituvchilar* farq qilinadi. Dielektrik singdiruvchanligi va donor-aktseptorlik xossalari ko'ra erituvchilar 4 guruhga bo'linadi:

1. *Proton erituvchilar*: suv, spirtlar, karbon kislotalar va b. Ular proton donorlari bo'lib, yuqori dielektrik singdiruvchanlikka ega ($\epsilon > 15$).

2. *Aproton bipolyar erituvchilar*: ketonlar, ayrim aproton amidlar, sulfoksidlar. Ular yuqori dielektrik singdiruvchanlikka ega, ammo donor-aktseptorlik xossalari ega emas.

3. *Elektrondonor erituvchilar*: efirlar.

4. Dielektrik singdiruvchanligi kichik bo'lgan *qutbsiz erituvchilar* ($\epsilon < 15$). Bu turga CS_2 , uglevodorodlar kiradi. Ular proton va elektronga nisbatan donor-aktseptorlik xossalari namoyon qilmaydi.

Kislota-asoslik xossalari ko'ra erituvchilar *kislotali* (masalan, sirka kislota), *asosli* (masalan, piridin) va *neytral* (masalan, benzol) turlarga bo'linadi.

Yuqorida ko'rib o'tilganidek, erituvchilarning klassifikatsiyasi turli tumandir.

Organik erituvchilar plastmassalar, laklar, bo'yoqlar, sintetik tolalar, smolalar, elimlar ishlab chiqarishda; poligrafiyada, rezina sanoatida, o'simlik yog'larini ekstraksiya qilishda, kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi. Shuningdek, ular kimyoviy birikmalarni qayta kristallab tozalashda, moddalarni xromatografiya usulida ajratishda, ma'lum muhit hosil qilish maqsadlarida ham qo'llaniladi.

Mebel sanoatida asosan uglevodorodlar, spirtlar va murakkab efirlar ishlatiladi.

Uglevodorod erituvchilariga benzin, uayt-spirit (lak kerosini), skipidar, benzol va b. kiradi. Ular olovga nisbatan xavfli, suvda erimaydi, yog'lar, moylar, ayrim smolalar, kauchuklarni yaxshi eritadi, tsellyuloza efirlarini eritmaydi.

Skipidar- terpen va terpenoidlar aralashmasi. Uning harakatchan (живичный) va siqilgan (пневый) turlari bo'ladi. Harakatchan skipidar rangsiz yoki och-sariq rangli suyuqlik. Zichligi 0.86-0.87. Qayn.T. 152-155 dan 180°C gacha. Siqilgan skipidarning o'tkir hidi bo'ladi va u quyuqroq bo'yalgan. Moy laklari, bo'yoqlar, gruntovkalar va shpatlevkalarini suyultirish uchun ishlatiladi. Smola va moylarni yaxshi eritadi. Efirlar, spirtlar va xlorli hosilalar bilan aralashadi. Moysimon qoplamalarning qurishini tezlashtiradi. Mum mastiklari tayyorlashda qo'llanilishi mumkin. Yuzalarni nam shlifovkalashda ishlatilishi mumkin. Mum, oltigugurt, fosfor, yog' va smola (linoleatlar, rezinatlar va b.) kislotalarining metall tuzlarini eritadi.

Uayt-spirit. Neftni haydashda benzin va kerosin orasida olinadigan fraktsiya bo'lib, shaffof. Zichligi 0.970, qayn.T. 165°C dan katta emas. Uchuvchan, neytral. Moysimon bo'yoq va laklar erituvchisi sifatida skipidardan keyingi o'rinda turadi.

Benzin. Neftni haydashda olinadigan uchuvchan fraktsiya. Yong'indan xavfli. Havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Oson uchuvchanligi va yonish xavfi borligi sababli mum va moylar erituvchisi sifatida cheklangan miqdorda ishlatiladi.

Benzol. Harakatchan, uchuvchan va rangsiz suyuqlik. Uning 90%li va 50%li (solventnafta) turlari bo'ladi. Odatda qo'shimcha sifatida toluol va ksilollar saqlaydi. Suvda erimaydi. Kanifol, mum, kauchuk, kamfora va b. moddalarni yaxshi eritadi. Benzol bug'lari zaharli. Moy laklari quyuqlashishining oldini olishda, nitrolaklar uchun boshqa erituvchilar bilan suyultiruvchi aralashma holida ishlatiladi.

Metil spirti - rangsiz harakatchan suyuqlik. Odatda atseton, yuqori molekulyar ketonlar va efirlar saqlaydi. Zaharli. Ayrim smolalar va moylarni eritadi.

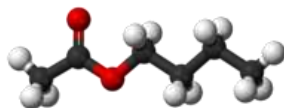
Etil spirti - rangsiz harakatchan suyuqlik. Lak sanoatida 90%dan yuqori spirt ishlatiladi. Nitrolaklar uchun boshqa erituvchilar bilan suyultiruvchi aralashma holida ishlatiladi. *Butil spirti* - nitrotsellyuloza laklari uchun yaxshi erituvchi. *Etilenglikol* - rangsiz, hidsiz harakatchan suyuqlik, qovushqoqligi yuqori. Suv bilan ixtiyoriy nisbatda aralashadi. Nitrotsellyulozalar uchun yaxshi erituvchi. Bug'lanish tezligi kam. Tabiiy va sun'iy smolalar asosidagi laklar erituvchisi.

Murakkab efir erituvchilariga asosan metil-, etil-, butil- va amilatsetatlar kiradi. Ular asosan nitrotsellyulozalar erituvchisi, nitrolaklarning suyultiruvchisi sifatida ishlatiladi.

Metilatsetat – past haroratda qaynaydigan, rangsiz harakatchan suyuqlik, yuqori uchuvchan. Qayn.T. 56-58°C. Yong'indan xavfli va zaharli.

Etilatsetat – kam bug’lanuvchi suyuqlik. Qayn.T. 77-82°C. Yoqimli hidli, spirt, efirlar, yog’lar va moylar bilan ixtiyoriy nisbatda aralashadi. Smola va mumni yaxshi eritadi.

Butil atsetat – qisman sariq rangli suyuqlik, kam bug’lanuvchan bo’lganligi sababli qurish tezligini kamaytirish uchun ishlatiladi.



Amilatsetat – rangsiz, harakatchan, yoqimli hidli suyuqlik, nitrotsellyuloza, moy va ayrim smolalarni yaxshi eritadi. Bug’lanish tezligi kam. Nitrolaklar erituvchisi sifatida ishlatiladi.

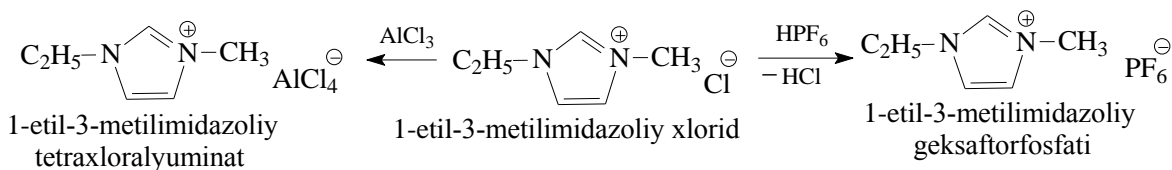
Ketonlar sinfi vakili *atseton* – uchuvchan suyuqlik, nitrotsellyuloza, smolalar va moylarni yaxshi eritadi. Yong’indan xavfli. Suv, spirt va efirlar bilan aralashadi. Yoqimsiz hidga ega.

Erituvchilarga qo’yiladigan xavfsizlik talablari ham bo’ladi. Ko’pchilik erituvchilar fiziologik faol, organik erituvchilar yong’in va portlashdan xavfli. Aromatik uglevodorodlar, galogenli hosilalar, aminlar, ketonlar yuqori konsentratsiyalarda jiddiy zaharlanishga olib kelishi, teri kasalliklarini chaqirishi mumkin. Ular bilan ishlashda ma’lum ko’rsatmalarga amal qilish talab etiladi.

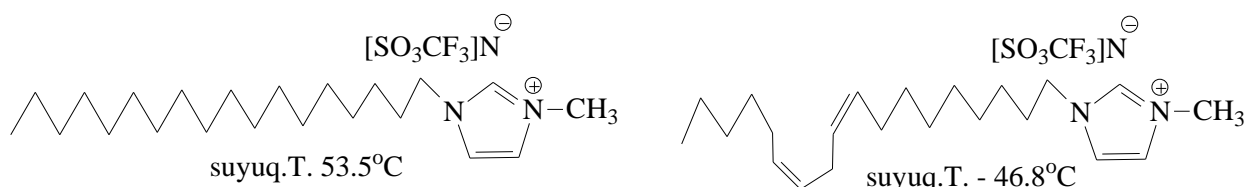
Ion suyuqliklar

Ion suyuqliklar (IS) – tarkibida faqat ionlar bo’lgan suyuqliklar bo’lib, noorganik tuz suyuqlanmalaridan faqri o’laroq nisbatan past suyuqlanish temperaturalariga ega. Asosan suyuq.T.<100°C bo’lgan tuzlarning suyuqlanmalarini *ion suyuqliklar* deb ataladi. IS qattiq holatda oq kukun yoki mumsimon shaklda, suyuq holatda esa ular rangsiz, ammo qovushqoqligi yuqori bo’ladi. 1-Etil-3-metilimidazoliy ditsianamidi –21°C da suyuqlanadi, piridiniy xloridi 144.5°C da, 1-butil-3,5-dimetilpiridiniy bromidi –24°C dan pastda shishasimon holda qotadi. IS quyidagicha klassifikatsiya qilinadi: organik kation va noorganik aniondan iborat IS, noorganik kation va organik aniondan iborat IS, to’la organik IS, xiral IS. Etanolammoniy $[\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ (suyuq.T. 52-55°C) va etilammoniy $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ (suyuq.T. 12°C) nitratlari ISning dastlabki vakillaridir. IS sifatida xloraluminalar, alkilammoniy xloridlarining CuCl bilan aralashmasi, tetra-n-geksilammoniy benzoati $[(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ olingan. IS bir vaqtda erituvchi va katalizator sifatida Fridel-Krafts reaksiyasini o’tkazishda (1981y), fazalararo katalizda (Shoven), etilening Tsigler-Natta katalizatorligidagi polimerlanishida qo’llanilgan. Imidazoliy tetraftorborati $[\text{BF}_4]^-$ va atsetati CH_3COO^- havo va namga chidamli IS vakilidir. IS sintezi asosan ikki bosqichdan iborat: kationni shakllantirish va anionni almashtirish. Odatda kationlar galogenli tuz holida sotuvga chiqariladi. Ularning kislota bilan o’zaro ta’siridan yoki amin, fosfin va sulfidni kvaternizatsiya qilish bilan kation shakllantiriladi. Oxirgi holda odatda galogenalkanlar yoki dialkilsulfatlar ishlatiladi. Kvaternizatsiya – dastlabki

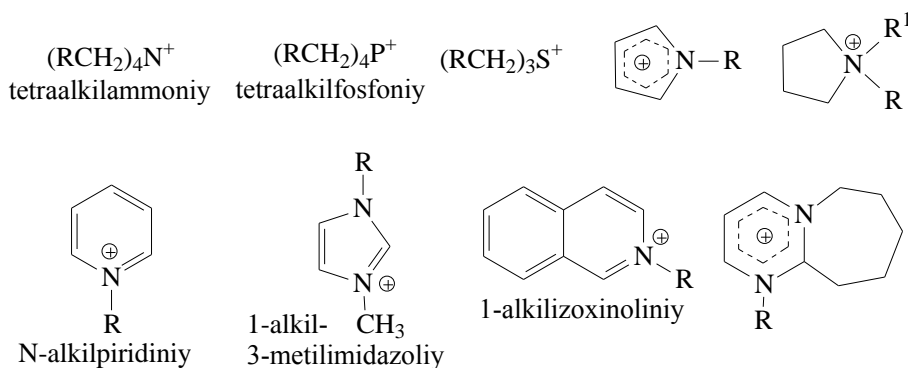
amin (yoki fosfin) alkillovchi agent bilan erituvchisiz aralastiriladi va qizdiriladi. Reaksiyon qobiliyati xlordan yodga tomon ortadi. Ftorli hosilalarni bu usulda olib bo'lmaydi. Anionlar almashinishi galogenid tuzlarining Lyuis kislotalari bilan ta'siri yoki anionlar metatezisi usullarida amalga oshadi. Masalan:



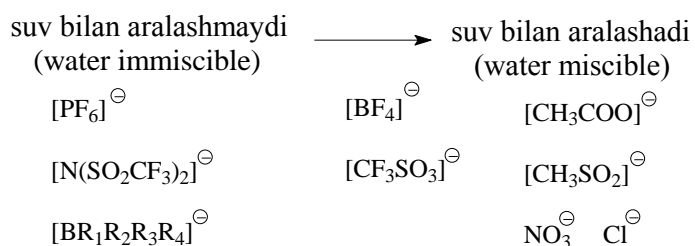
Tuzlar metatezisi reaksiyasida oson ajraladigan yangi tuzlar juftligi hosil qilinadi. Masalan, kumush galogenidlari cho'kmaga tushadi. Suv bilan aralashmaydigan ISda kislota qoldiqlarini suv bilan yuvish mumkin. Masalan, yuqoridagi reaksiyada hosil bo'lgan HCl suvli eritmada qoladi, etilmetilimidazoliy geksaftorfosfati suv bilan aralashmaydi. Laboratoriya sharoitida IS hosil qilish oson bo'lsada ularni sanoatda olish iqtisodiy jihatdan noqulay hisoblanadi. Masalan, ISni galogenidlardan tozalashda ko'p miqdorda organik erituvchilar ishlatiladi. Hozirda zaharsiz, atrof muhitda parchalanadigan, galogen aralashmalari bo'lmagan, ishlab chiqarilishida erituvchilar talab etilmaydigan (ya'ni yashil kimyo talablariga javob beruvchi) ECOENG 212 IS Solvent Innovation firmasi tomonidan patentlangan bo'lib ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. Uning yagona qo'shimcha mahsuloti etil spirtidir. ISning to'yingan bug' bosimi deyarli 0 (nol) bo'lganligi sababli ularni haydash usulida tozalab bo'lmaydi. Shuning uchun amaliyotda IS olinadigan dastlabki moddalar tozalanadi. IS 400°C gacha parchalanmasligini inobatga olsak, ularni har qanday organik qo'shimchadan nazariy tozalash mumkin. Masalan, buning uchun faol ko'mir ishlatiladi, Al₂O₃ solingan qisqa kolonka yordamida filtrlanadi. Suv esa past bosimda 60°Sda bir necha soat davomida qizdirish bilan haydaladi. Sanoatda ISni qayta tozalab ishlatish muhim ahamiyatga ega. Ularni tozalashda CO₂ yoki membrana texnikasi yordamida ekstarktsiya qilish taklif etilgan. Hujayra membranalarining suyuq holatda bo'lishini ta'minlovchi tabiiy jarayondan foydalanib ISning suyuqlanish temperaturasi kamaytirish mumkin degan g'oyalar ilgari surilgan. Bunda yog' kislotalari va fosfolipidlarning tuzilishi haqidagi ma'lumotlar muhim ahamiyat kasb etadi. Kation-anion juftligida simmetriyaning kamligi va zaryad delokalizatsiyasi sababli ion kristall panjara mustahkamligiga putur etadi, birikmaning suyuqlanish temperaturasi sezilarli darajada kamayadi. Quyidagi misoldan alkil guruh C zanjirining tuzilishi IS suyuqlanish temperaturasiga qanday ta'sir ko'rsatganligini ko'rish mumkin:



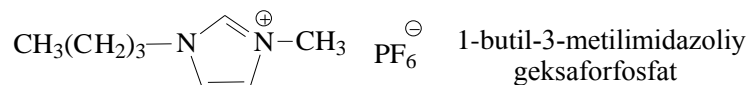
Fosfolipidlardagi alkil fragmentlarining tuzilishi ularning zich joylashishiga yoʻl qoʻymaydi, natijada hujayra membranasining qoʻsh qavati suyuq holatda boʻladi. Lipidsimon IS xolesterinni yaxshi eritadi. Bu ularni dori vositalarining transporti sifatida ishlatishga yoʻl ochadi. Masalan, IS lipaza fermenti katalizatorligida boradigan reaksiyalarda erituvchi boʻlish mumkin. IS kimyoviy barqaror, yonmaydi, uchuvchan emas, korroziyaga olib kelmaydi va ekologik xavfsiz. IS erituvchi (hatto tsellyuloza erituvchisi) va kimyoviy reaksiyalarda muhit sifatida, elektrotexnika jihozlarida ishlatilishi mumkin. Ular superkondensatorlar uchun elektrolitlar sifatida istiqbolga ega. IS elektrolit sifatida qatnashadigan zamonaviy metall-havo ion batareyalarining (metal-air ionic liquid battery) solishtirma sigʻimi litiy-ionli akkumulyatorlarga nisbatan oʻnlab marotaba katta boʻlishi kutilmoqda. Suyuqlanish temperaturasi xona haroratidan past boʻlgan IS (Room-Temperature Ionic Liquids) oʻziga xos ahamiyatga ega erituvchilardir. ISga xos fizikaviy-kimyoviy xossalar quyidagilardan iborat: past suyuqlanish temperaturasi, toʻyingan bugʻ bosimi va qovushqoqligining deyarli yoʻqligi, yonuvchan emasligi, yuqori qutbliligi va koʻplab birikmalarni eritish qobiliyati, elektrokimyoviy barqarorligi va elektr oʻtkazuvchanligi. ISning xossalari tarkibidagi kation va anionning oʻzaro mosligi, oʻlchamlari, geometriyasi va zaryad taqsimoti bilan bogʻliq. Odatda ular oʻlchami katta organik kation va organik yoki noorganik anionlardan tashkil topadi. Nosimmetrik tuzilishi va zaryadning fazoviy toʻsilganligi kristall struktura hosil boʻlishiga toʻsqinlik qiladi va suyuq faza ion (nomolekulyar) tabiatga ega boʻladi. IS tarkibida kationlar sifatida ammoniy, fosfoni, sulfoni, pirrolidoni, piridini, imidazoli, pikolini, tiazoli, oksazoli va pirazoli kationlari qatnashadi:



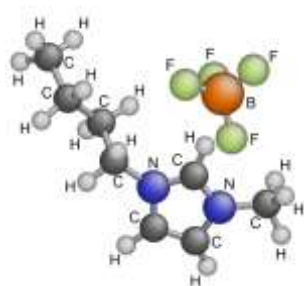
Anionlar sifatida xloridlar, bromidlar, nitratlar, geksatorforfatlar va tetraforboratlar keng ishlatiladi:



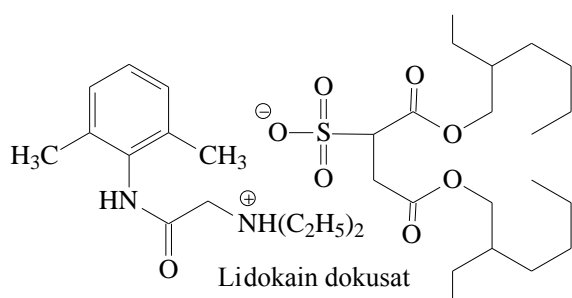
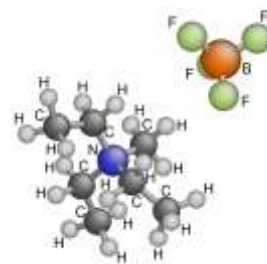
Alkil radikallaridan etil, butil, geksil, oktil va detsil radikallari ko'p uchraydi. Tarkibida bitta kation tutgan ISda turli anionlarni ishlatib uning gidrofobligi, qovushqoqligi, zichligi kabi xossalarni o'zgartirish mumkin. Masalan, 1-n-butil-3-metilimidazoliy kationi va PF_6^- anioniga ega IS suvda erimaydi, anion BF_4^- ga o'zgartirilganda IS suvda eriydi:



Nosimmetrik N,N-dialkilimidazoliy kationining turli anionlar bilan hosil qilgan tuzlari xona haroratidan past temperaturada suyuqlanadigan IS sifatida ishlatiladi. Odatda kationning hajmi va nosimmetrikligi ortganida ISning suyuqlanish temperaturasi pasayadi, alkil zanjirining tarmoqlanishi ortganida suyuqlanish temperaturasi ortadi. IS erituvchilar, katalizator va reaksiyon muhit sifatida, biotexnologiya, energetika, elektrokimyxo, kompleks birikmalarni spektral o'rganish sohalarida ishlatiladi. IS "yashil kimyo" talablariga javob beruvchi "yashil erituvchi"dir. Ion suyuqliklar sirtiga yozish va uni o'chirish tajribalari amalga oshirilgan. Bu nanometr o'lchamdagi ehtiyot qismlar olishda qo'llanilishi mumkin. Ion suyuqliklar bug' bosimining yo'qligi sababli ular bilan ikkilamchi ion mass-spektrometriyasida [secondary ion mass spectrometry (SIMS)] ham tadqiqotlar olib borilmoqda.



1-Butil-3-metilimidazoliy
 $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+[\text{BF}_4^-]$ va N,N,N-
 trietil-N-metilammoniy
 $[\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{BF}_4^-]$
 tetrafluorboratlarining tuzilishi

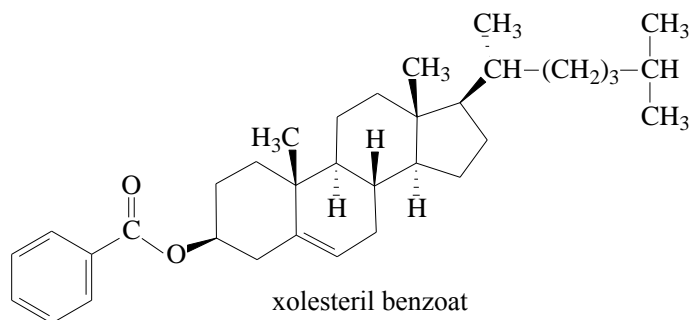


Og'riq qoldiruvchi lidokain gidrokslorid tuzi shaklida ishlatiladi. Uning anionini dokusat (dioktilsulfosuktsinat)ga almashtirilganida xona temperaturasidagi IS (Lidocaine docusate) hosil qilingan. Bunday dorining ta'siri uzoq vaqt davom etadi.

Suyuq kristallar

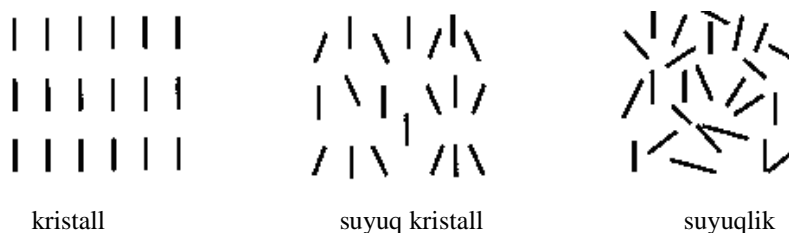
Moddalarning *suyuq kristall (mezomorf) holati* qattiq kristallar va suyuqliklar oralig'ida bo'ladi. Termodinamika qonunlariga ko'ra moddalarning qattiq, suyuq va gaz agregat holatlarga bo'linishi moddalarning ichki tuzilishini va uning zarrachalari qanday tartiblanganligini aks ettirmaydi. Ayrim moddalar (shisha, smola) ikkiyoqlama, ya'ni qattiq moddalar uchun ham, sovutilgan oquvchan suyuqliklar uchun ham xarakterli bo'lgan xossalarga ega. Bunday organik birikmalar qattiq holatdan suyuq holatga kelgunicha bir necha o'tishlar davomida yangi fazalar

hosil bo'ladi, bu esa suyuq kristall (SK) holatdir. Reynittser 1888y xolesterilbenzoatning o'ziga xos faza hosil qilishini aniqlagan:

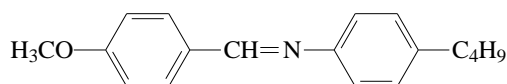


Bu efirming suyuqlanishi 2 bosqichda boradi: dastlab g'uborli suyuqlanma hosil bo'ladi, harorat ko'tarilganda (145°C dan 179°C gacha) rangsiz suyuqlikka o'tadi. Ushbu SK qizdirilganida uning rangi qizildan ko'kgacha, sovutilganida rangi teskari tartibda o'zgarishi aniqlangan. SHuningdek, uning kristall holatdan suyuq holatga o'tishida oraliq optik anizotrop xossalarga ega (yorug'likni kuchli sochuvchi) shakl hosil qilishi topilgan. O'tish oralig'i 34°C ni tashkil etadi. Keyinchalik (1963y) IQ-spektr usulida yupqa SK spektri olingan. Bu ishlar tadbiri sifatida raqamli va harfli indikatorlar (elektron soat) ishlab chiqarishga asos solindi. SKning yupqa qavati shaffof elektrodli tekis yacheykaga joylanadi. Elektrodga uzatilgan tok maydoni ta'sirida SK rangini o'zgartiradi va indikatorlik vazifasini bajaradi. SKni xossalari ko'ra 2 guruhga bo'lish mumkin: 1) termotrop SK - qattiq moddalarni qizdirish yoki sovutish natijasida hosil bo'lib, ma'lum temperatura va bosim oralig'idagina mavjud; 2) liotrop SK - 2 va undan ortiq komponentli sistemalar bo'lib, birikmaning suv yoki boshqa qutbli erituvchilar bilan aralashmasidan iborat. Bu sterjensimon molekularlar chetida qutbli guruh bo'lgan uglevodorod zanjirlaridan iborat. Ularga amfifil moddalar (masalan, fosfolipidlar) misol bo'ladi.

L. Gatterman (Gattermann) 1890y *p*-azoksianizol va *p*-azoksifenetolning SK xossalari ega ekanligini ko'rsatib bergan. Turli holatlarda molekularning joylashishi:



Termotrop SK guruhiga kiruvchi nematik SKda qavatli tuzilish va molekula og'irlik markazining uzoq tartibi mavjud emas. Ular suyuqliklarga o'xshaydi. Axiral birikmalarda nematik SK hosil bo'ladi. Masalan, N-(*p*-metoksibenziliden)-*p*-butilanilin:



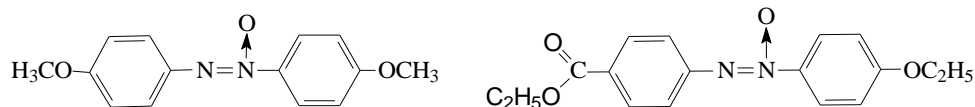


Suyuq kristallarning kattalashtirilgan ko'rinishlari

Ma'lumki suyuqlikda molekular erkin aylanadi va ixtiyoriy yo'nalishda ko'chib yuradi. Qattiq kristall modda molekulari esa kristall panjara tugunlarida joylashadi va faqatgina ma'lum darajada shu tugun atrofida harakatda bo'ladi. SK molekulari ma'lum darajada tartiblangan va ko'chib yurish imkoniyati mavjud. SK oquvchanlik, tomchi hosil qilish (suyuqliklarga xos) va anizotropiya (qattiq kristallarga xos) xossalriga ega.

Hozirda aniqlangan SKlarning deyarli barchasi organik tabiatli moddalardir. Mavjud organik birikmalarning 50%i qizdirilganida SK hosil qiladi. Ayrim noorganik birikmalarning SK hosil qilishi (masalan, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ham topilgan.

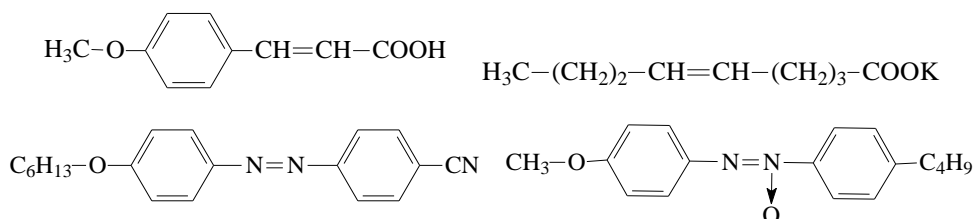
Odatda molekulari tayoqchasimon yoki cho'zinchoq shaklda bo'lgan birikmalar SK hosil qiladi. Masalan, p-azoksianizol ($114\text{-}135^\circ\text{C}$ oralig'ida), azoksibenzoy kislota etil efiri ($100\text{-}120^\circ\text{C}$), xolesterinning propil efiri ($102\text{-}116^\circ\text{C}$) shular jumlasidandir:



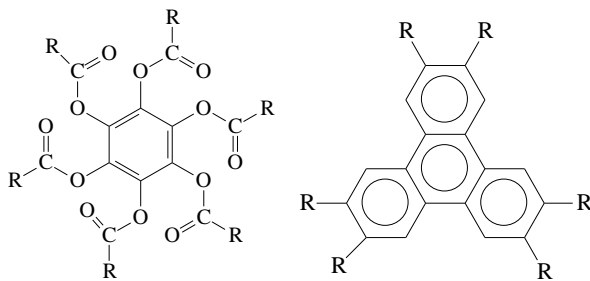
Liotrop SK - ayrim birikmalarning ba'zi erituvchilardagi eritmaları. Masalan: γ -benzil-L-glutamatning suvli eritmasi, sintetik polipeptidlarning sovundagi eritmaları (dioksan, dixloretan). Termotrop SKlardan farq qilib, liotrop SKlar amfifil birikmalarni ma'lum erituvchilarda eritish orqali hosil qilinadi. Ularning tuzilishi termotrop SK larnikidan murakkab. Amfifil birikmalar gidrofil va gidrofob guruhli molekularlardan iborat bo'lib, tabiatda keng tarqalgan. Masalan, har qanday alifatik kislota amfifildir. Ularning molekulası 2 qismdan: qutbli "bosh" (COOH -guruh) va uglevodorod "dum" [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$]. Ular suvda eritilganda mitsellyar eritmalar hosil qiladi. Qutbli guruhlar sirtga tomon yo'nalib, suv molekulari bilan o'zaro ta'sirda bo'ladi; uglevodorod qismi esa bir-biri bilan o'zaro ta'sirda ichki tomonni egallaydi. Shunday mitsellalar liotrop SKning tuzilish elementlaridir. Ular tsilindr yoki laminariya (dengiz o'ti) shakllarni hosil qiladi. Liotrop sistemalarning shakllanishida modda konsentratsiyasi va temperatura muhim rol o'ynaydi. Liotrop SKlar suvli muhitda mavjud bo'ladigan biologik sistemalarda ko'p uchraydi. Aynan shu sistemalarda SKning o'zgaruvchanligi va o'z-o'zini hosil qilish xossalari namoyon bo'ladi. Masalan, hujayra va uning ichidagi organellalarga kiruvchi, yuqori tartiblangan po'stloq bilan qoplangan membrana shunday xususiyatga ega bo'ladi. Zamonaviy tadqiqotlar asosida membranalarning liotrop lamellyar (qavatli) labil SK tuzilishda bo'lishi aniqlangan. Ular qalinligi 8nm atrofida bo'lgan fosfolipidlarning 2 qavatidan iborat, oqsillar, polisaxaridlar,

xolesterin va boshqa hayotiy komponentlar ularda “erigan”. Membrananing bunday anizotrop tuzilishi bir tomondan uning ichki qismini tashqi ta’sirdan himoya qiladi, ikkinchidan uning “suyuqlik” tabiati yuqori transportlik xossalarini (o’tkazuvchanlik, ionlarni tashish va b.) ta’minlaydi. Bu bilan hujayraning hayotiy jarayondagi vazifasi bajariladi.

Hozirda yuzminglab organik SKlar ma’lum. Ular turli shakllarda bo’lishi mumkin. Sterjensimon (kalamitiklar), disklar, plastinalar va b. SK molekulari *mezogen* deb ham ataladi. *Sterjensimon* mezogenlar:

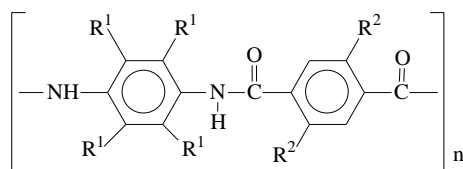


Xolesterilbenzoat va xolesterilatsetat ham shularga kiradi. *Disksimon* mezogenlar:



R= Alk-, Alk-O-, Alk-COO-, Alk-C₆H₅-COO-

Pardasisimon (*plenkasimon*) mezogenlar:

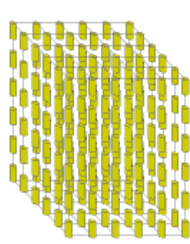


R¹= H₃C(CH₂)₂-O-CO-

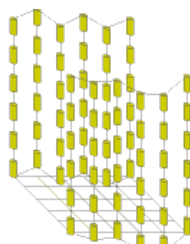
R²= H₃C(CH₂)₂-O-

n = 7-11

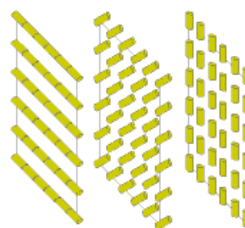
Mezogen guruhlar qatoriga turli kimyoviy guruhlar vositasida bog’langan benzol halqalari (-CH=CH-, -CH=N-, -NH-CO va b.) kiradi. SK birikmalar molekulari asimmetrik shakldagi molekulaga ega, bu esa anizotrop qutblanuvchanlikka sabab bo’ladi, natijada molekular parallel joylashadi. SK turlari:



smekatik



nematik



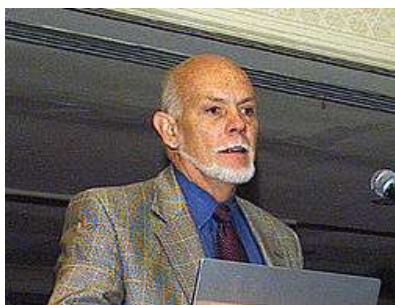
xolesterik

Smekatik SK uchun ikki o'ldamli tartiblanganlik xos. Molekulalar o'qlari parallel holatda joylashadi. Qatorlari smekatik tekisliklarda, eni esa nematik bo'ladi. Ular uzoq muddatli xotiraga ega bo'ladi. Bunday kristallga tasvir chizib, uzoq saqlash mumkin. Bu televizor va displeylar uchun qulay emas. Ulardan bosim indikatorlari sifatida foydalanish imkoni bor. Nematik kristalda tartiblanganlik smekatikka nisbatan past. Bir tomonlama tartiblangan, tashqi ta'sirga reaksiyasi tez bo'lib, xotirasi kam. "Xolesterik suyuq kristallar" vakili xolesterindir. Xolesterin va uning analoglari molekulasi nematik tekisliklarda joylashadi. Sovunning suvdagi eritmasi juda murakkab suyuq kristall tuzilishlar, masalan, qatlamli, disksimon va sharsimon tuzilishlar hosil qilishi mumkin. Kristall suyuqlikning katta hajmlarida domenlar hosil bo'ladi, ularning fizik xossalari kristallarnikiga o'xshashdir. Lekin ular odiy suyuqliklar kabi xossalarga ham ega. SKlarning domen tuzilishi segnetoelektrik va ferromagnetiklarniki kabi qonuniyatlarga bo'ysunadi. Pardalarning qalinligi suyuqlik molekulalari o'zaro ta'siri radiusi bilan solishtiriladigan darajada bo'ladi. SKning bunday ta'sirlari va shakl hosil qilish xossalaridan foydalanib zamonaviy elektron qurilmalar yasaladi.

SK molekulalarining joylanishi temperatura, bosim, elektr va magnit maydoni ta'sirida o'zgaradi. Bu esa optik (rang, shaffoflik, qutblangan nur tekisligini burish) xossalarining o'zgarishiga olib keladi. Xolesterik-nematik SKlarda qutblangan nur tekisligini burish xossasi juda kuchli ifodalanadi. Ushbu xossalar SKlarning ishlatilishi asosida yotadi. Masalan, rangning temperaturaga bog'liqligi tibbiyotda diagnostika maqsadlarida ishlatiladi. Jihozlarning sifatini ularni parchalamagan holda, temperatura - rang o'zgarishi bog'liqligi bilan nazorat qilish mumkin. Metall buyum qizdirilganda uning ichki defekti yuzasidagi temperatura taqsimotini o'zgartiradi. Bu defektlar uning sirtiga surtilgan SK rangining o'zgarishi bilan aniqlanadi.

Plastmassa yoki shisha qavatlar orasiga joylashgan SK yupqa pardalari indikator jihozlarda keng ishlatiladi (tanlangan pardaning turli qismlarga past kuchlanishdagi elektr maydoni ta'sir qilib ko'z bilan ko'radigan shakllar hosil qilish mumkin). SK matritsalar asosida uglerod va polimer tolalar olingan. SK - tsiferblat bo'lib, soat, daqiqa, soniya va uning bo'laklarini hisoblaydi, SK-indikatorlar zamonaviy hisoblagichlar, "Notebook"lar, televizorlarning tekis ekranlari, lug'at-tarjimonlar, peydjerlar va boshqa zamonaviy elektron texnika va xizmat ko'rsatish asbob va uskunalari demakdir. SK - indikatorlar va displeylarning dunyo miqyosidagi ishlab chiqarilish soni milliardlar bilan sanaladi. Fan va texnikaning rivojini hozirda SK sohasidagi ishlanishlarsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. SK biologiya va hayot jarayonlarida ham muhim. Hujayra membranalari va DNKning ishlashi, nerv impulslarining uzatilishi, mushaklar ishi SK fazasida sodir bo'ladi, ular o'z-o'zini tashkil etish va yuqori darajada molekulyar harakatchanlik xossalariga ega. Tabiiy va sintetik ob'ektlarni qamrab olgan SKlar zamonaviy kimyo, fizika, biologiya, texnika mutaxassislarining qiziqish sohalariga kiradi.

Uglerod atomlarining turli xil zanjirlar hosil qilishi asosiy organik kimyo kursida ko'rib o'tildi. O'ziga xos C zanjiriga ega bo'lgan birikmalar sinfini fullerenlar tashkil etadi. **Fulleren (bakibol, bukibol, fullerene)lar** – uglerogning allotropik shakllaridan biri bo'lib, qavariq yopiq ko'pyoklardan iborat molekulyar birikmalardir. Ularning tarkibida juft sondagi C atomlari koordinatsion soni 3 bo'lgan bog'lar orqali bog'lanadi. Ularning nomi geodeziya inshootlari konstruktori, muhandis va dizayner R.B. Fuller sharafiga qo'yilgan. Fullurenda C atomlari 5 va 6 burchaklarning cho'qqilarida joylashgan. Fulleren molekulasida ugleroddan boshqa element atomlari ham bo'lishi mumkin. Bu heteroatomlar C qafasining ichida (endoedral) yoki tashqarisida (ekzoedral) joylashadi. R. Smolli, H. Kroto, R. Kyorl va boshqa olimlar guruhi grafitning qattiq namunasini lazer yordamida nurlantirib olingan bug'larining mass-spektrida 60-70 C atomlaridan iborat karkasga mos keluvchi cho'qqilarni qayd etganlar.



R.E. Smolli (1943-2005)

1996y Nobel mukofoti sovrindori R.E. Smolli (Smalley) fullerenlarni kashf etgan. O'ta yuqori tovush oqimidagi lazer spektroskopiyasi sohasida izlanishlar olib borgan. Turli birikmalarning lazer ta'sirida bug'lanishi va keyingi yuqori tovushli oqimda sovutilishidan hosil bo'lgan atom klasterlarini tahlil qilgan. Bunday usulning qo'llanilishi sferasimin fullerenlarning kashf etilishiga olib keldi. U C_{28} , C_{70} va endoedral fullerenlar, turli katalizatorlar ishtirokida uglerod nanonaylari sintezini amalga oshirgan. Uning guruhi yuqori bosimda CO dan nanonaylar sintez qilish usulini ishlab chiqqan. Smollining shiori "olim bo'l - dunyoni qutqar" edi.

Fullerenlar hozirda sintetik usulda olinadi (2007y). Fullerenlar grafit elektrodning yoy zaryadidan hosil bo'luvchi qurum (сажа) tarkibida ko'p miqdorda uchraydi. Fullerenlar vakili C_{60} – bakminsterfulleren eng ko'p o'rganilgan, 20ta 6 burchak, 12ta 5 burchakdan iborat kesilgan ikosaedr shakliga ega, futbol topini eslatadi. Har bir C atomi bir vaqtning o'zida 2ta 6 burchakka va 1ta 5 burchakka tegishli bo'ladi. C_{60} ning barcha C atomlari bir xil bo'lishini ^{13}C YaMR spektrida yagona chiziq mavjudligi tasdiqlaydi.

Ikkita 6 burchak uchun umumiy bo'lgan C=C bog'i uzunligi 0.139nm, 5 va 6 burchaklar uchun umumiy bo'lgan C-C bog' uzunligi 0.144nm ni tashkil etadi.

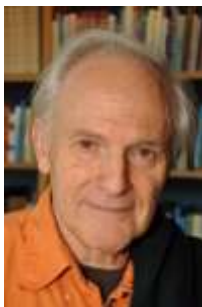


fulleren C_{60}



Gidratlangan fulleren
 $C_{60}HyFn$
(C_{60} 0.22mg/ml).

C_{70} fulleren C_{60} dan 10 C atomlaridan iborat ekvatorial tasmasi bilan farq qiladi, u regbi topini eslatadi. Molekulasi tarkibida 400 gacha C atomlari saqlagan yuqori fullerenlar kam uchraydi, ularning isomer tarkibi juda murakkab. Ulardan C_n , $n=74, 76, 78, 80, 82$ va 84 yaxshi o'rganilgan.



H.V. Kroto
(1939y.t.).

1996y Nobel mukofoti sovrindori H. Krotoning ilmiy izlanishlari impulsli fotolizda hosil bo'ladigan erkin radikallarning electron spektri, C=P bo'gi saqlagan fosfoalkenlar va O=C=C=C=O kabi molekulalar sinteziga bag'ishlangan. Tsianoatsetilen H-C≡C-C≡N, tsianobutadiin H-C≡C-C≡C-C≡N va tsianogeksatriin H-C≡C-C≡C-C≡C-C≡N kabi molekulalarning mavjudligini isbotlagan. Bu ishlarning natijasi o'laroq C₆₀ aniqlandi. Uglrodli yulduzlarda karrali bog'lar tutgan uglerod birikmalarining hosil bo'lishini spectral usullarda o'rgangan. Hozirda nanotexnologiyalar sohasida izlanishlar olib bormoqda. U ilm-fan yutuqlarini televideniya orqali targ'ibot qilish tashkilotchilaridan biridir. 2013y 7-11 yoshdagi 250 nafar bolalar uchun "Fullerenlar" mavzusida seminar tashkil etgan.



R.F. Kyoerl (1933y.t.)

1996y Nobel mukofoti sovrindori R. Kyoerl (Curl) 9 yoshida "yosh kimyogar" yigmasini sovg'a sifatida olib kimyogar bo'lishga qaror qilgan. Fizikaviy kimyo, DNK sohalarida faoliyat olib borgan.

Fullerenlar past bosimda geliy atmosferasidagi grafit elektrodlarini elektr yoyida yondirib 10-20% (yoqilgan grafitga nisbatan) unumda olinadi. Anodning eroziyasi jarayonida kamera devorlarida hosil bo'ladigan qurum tarkibida fulleren bo'ladi. Mitsubishi firmasi uglevodorodlarni alangada yondirib fullerenlar olishni sanoat miqyosiga olib chiqdilar. Ammo bunday usulda olingan fullerenlar tarkibida O bo'ladi. Fullerenlar hosil bo'lishida grafit alohida atomlar darajasigacha parchalanadi va fullerene molekulasi shakllanadi. Grafitning yondirilishidan olingan qurum toluol (yoki boshqa erituvchi) bilan aralashtiriladi. Aralashma filtrlanadi yoki tsentrifugada haydaladi. Qolgan eritmani bug'lantiriladi. Erituvchi yoqolganida qora mayday kristallardan iborat fullerit – fullerenlar aralashmasi olinadi. Uning asosiy tarkibi C₆₀ va C₇₀ ning mayday kristallari, C₆₀/C₇₀ qattiq eritmaları va 3% gacha yuqori fullerenlardan iborat bo'ladi. Fullerenlar aralashmasidan toza holdagi molekulyar fraktsiyalar kolonkadagi suyuqlik xromatografiyasi va yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasi usullarida ajratiladi. Qattiq fullerene namunasidagi erituvchi qoldiqlari uni dinamik vakuum sharoitida 150-250°C haroratda ushlab turish bilan yo'qotiladi.

Fulleren tarkibidagi C atomlari σ - va π -bog'lar orqali bog'langan. Ammo kristalda alohida fulleren molekulalari orasida bog'lanish mavjud emas. Kristalda ular van-der-vaals kuchlari hisobiga ushlab turiladi.

Gidratlangan fulleren (C₆₀HyFn) gidrofil supramolekulyar kompleks bo'lib C₆₀ fulleren molekulasi 24ta suv molekulasidan iborat qobiqqa joylashadi: C₆₀@(H₂O)₂₄. Suvdagi O atomlarining taqsimlanmagan electron juftlari fullerene sirtidagi electron aktseptor markazlar bilan donor-aktseptor ta'sirlashadi. Gidrat qobig'idagi suv molekulari vodorod bog'larning fazoviy to'ri orqali o'zaro bog'lanadi. C₆₀HyFn ko'lami 1.6-1.8nm ni tashkil etadi.

Ko'rinuvchan, UB- va qisqa to'lqinli nurlanish ta'sirida fullerenlar polimerlanadi va bu holatda ular organik erituvchilarda erimaydi. Fullerenlar Dils-Alder reaksiyasi kabi reaksiyalarga kirishishi, ularning hidrogenlanishidan esa $C_{60}H_2$ dan $C_{60}H_{50}$ gacha mahsulotlar olish mumkin. Fullerenlar havoda tez oksidlanadi.

Fullerenning molekulyar kristali yarimo'tkazgich xossasiga ega. Ular elektronkada diod, transistor, fotoelement sifatida ishlatilishi mumkin. Fullerenlarni qo'shimcha sifatida ishlatish olmos plenkalari olish tezligini 5 marta oshirgan. C_{60} fullerenni oz miqdordagi ishqoriy metal bilan legirlash past haroratlarda yuqori elektr o'tkazuvchan material (K_3C_{60} , $RbCs_2C_{60}$) olish imkonini beradi. Li katodli akkumulyatorlarda K_3C_{60} qo'shimcha sifatida ishlatiladi. Fullerenlar allergiya va VICH ga qarshi vositalar, quyosh batareyalari ishlab chiqarishda istiqbolga ega. Fullerenlar lazer nurlarini cheklashda ishlatilishi mumkin.

Kvazikristallar. Kristall va amorf fazalar orasida yangi faza **kvazikristall** bo'lib, u uzoq tartibli simmetriyaga ega qattiq jismdir. Kvazikristallarni dastlab D. Shextman tez sovutilgan Al_6Mn (86%Al, 14%Mn, shextmanit) suyuqlanmasidagi elektronlar difraktsiyasi jarayonida kuzatgan (1984y). Olingan difraktsiya ko'rinishida kristallarga xos keskin cho'qqilar mavjud bo'lgan. Shuningdek, u ikosaedrning nuqtaviy simmetriyasiga, ya'ni 5-tartibli simmetriya o'qiga ega edi. Bu esa 3 o'lchamli davriy panjarada mumkin bo'lmagan holatdir. Ya'ni, bunday simmetriya klassik kristallografiyada mavjud emas deyilar edi. Kashfiyotning ilk davrigacha (XX asning 80-90 yillari) kristallografiyaning asosiy postulatlaridan birida kristallar 1, 2, 3, 4- va 6-tartibli simmetriyaga ega bo'lishi, 5- va 6 dan yuqori tartibli kristallar mavjud emasligi (I. Kepler, R. Guk, M. Lomonosov, R.J. Gayui, Brave) aytilgan.



D. Shextman
(1941y.t.)

2011y Nobel mukofoti sohibi D. Shextman kvazikristallarni kashf etgan. U titan alyuminidlarini sintez qilgan. Alyuminiyning oraliq metallar bilan tez sovutilgan qotishmalarini o'rganish jarayonida ikosaedr fazani va keyinchalik kvazidavriy kristallarni kashf etgan. Gaz fazadan kimyoviy cho'ktirish usulida "o'stirilgan" kristallardagi struktura defektlarining ularning o'sishi va xossalriga ta'sirini o'rgangan.



ikosaedr

Ikosaedr (icosahedron) – 20talik ko'pyoq (гран, face), yoqlarining har biri teng tomonli uchburchak, 12ta cho'qqi (вершина, vertice) va 30ta qirra (ребро, edge)dan iborat. Ikosaedr 5-tartibli simmetriyaga (5-fold symmetry) ega, ya'ni uning har bir cho'qqisida 5ta yog'i birlashgan. Kvazikristall difraktsiyasi diskret ko'rinishga ega bo'ladi.

Kvazikristallar *meta*-stabil fazalar ekanligi haqida 2ta gipoteza ilgari surilgan:

1. Kvazikristallarning barqarorligi ulardagi ichki energiyaning boshqa fazalarga nisbatan minimalligi bilan tushuntiriladi. Kvazikristallar absolyut nol haroratda ham barqaror bo'lishi

kerak. Bunday kvazikristallar deterministik deyiladi. Kvazikristaldagi atomlar 3 o'lchamli R^D fazoning davriy D-3 o'lchamdagi fazo bilan kesishish nuqtalarida joylashadi.

2. Kvazikristallarning barqarorligida entropiya muhim o'rin tutadi. Ammo hozirda bu gipoteza o'z tastig'ini topmagan.

Kvazikristallarning suyuqlanmalardan olinishi ularni olishni qiyinlashtiradi. Suyuqlanmaning tarkibi qattiq faza tarkibidan farq qiladi (inkogurentlik). Hozirda kvazikristallarning mexanokimyoviy va yuqori temperaturali tarqaluvchi sintez usullari ishlab chiqilgan.

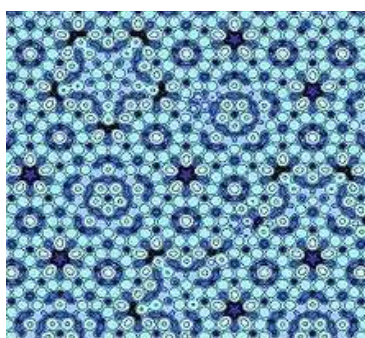
Al-Cu-Li va boshqa sistemalarda suyuq.T.gacha barqaror bo'ladigan va muvozanat holatida oddiy kristallardagi kabi o'sadigan kvazikristallar aniqlangan.

Tabiiy Fe-Cu-Al-kvazikristallar 1979y topilgan bo'lsada, ularning tuzilishi 2009y'lga kelibgina aniqlangan.

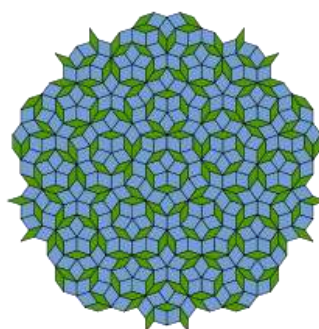
Kvazikristallarda elektr qarshiligi, metallardan farqli o'laroq, past haroratlarda anomal darajada yuqori bo'lib, harorat ortishi bilan qarshilik kamayadi. Ko'pchilik kvazikristall suyuqlanmalari diamagnit, Mn suyuqlanmalari esa paramagnit xossaga ega. Kvazikristallarning egiluvchan (elestik)ligi kristallarga nisbatan amorf moddalarga yaqin. Ammo ularning plastik xususiyati tarkibi o'xshash kristallarga qaraganda kam bo'ladi.

Quyida Al(65%)-Cu(20%)-Fe(15%) kvazikristalining ba'zi xossalari solishtirilgan:

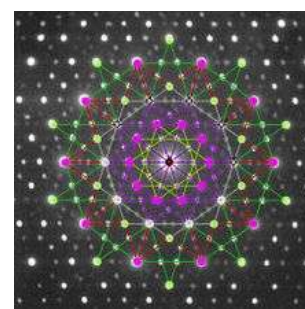
	Qattiqligi, kg/mm ²	Issiqlik o'tkazuvchanlik, Vt/(m·K)	Po'latga nisbatan ishqalanish koeffitsienti
Olmos	6000-10000		
Shisha	750-1200		
AlCuFe	800-1000	2	0.14
Po'lat (C kam)	70-200	50	0.22
Cu	40-105	390	0.24
Al	25-45	170 (Al qotishma)	0.55 (Al qotishma)
Teflon			0.14



Al-Pd-Mn kvazikristall yuzasining atom modeli



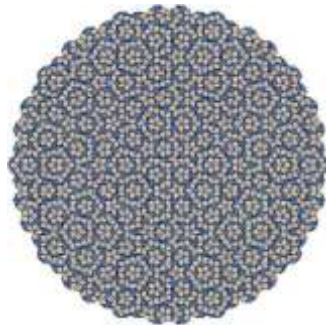
Penrouz (Penrose) parketi



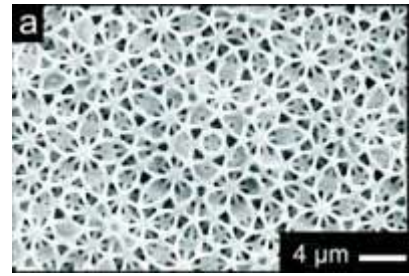
Ikosaedral Ho-Mg-Zn kvazikristalining diffraktogrammasi



Qadimiy binodagi shakl

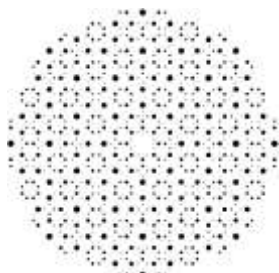


Kvazikristall ko'rinishi



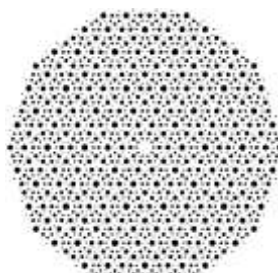
Kvazikristall ko'rinishi

Hozirgi davrda 5-tartibli ikosaedr simmetriyasidan tashqari 7-, 8-, 10-tartibli geksagonal va 12-tartibli dodekagonal simmetriyaga ega kvazikristallar aniqlangan. Kvazikristallarning kashf etilishi minerallar (5-tartibli simmetriya mumkin emas edi) bilan tirik tabiat (5-tartibli simmetriya keng tarqalgan) orasidagi to'siqni olib tashladi.



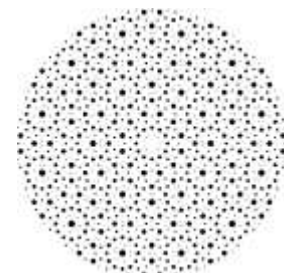
Oktagonal kvazikristall

V-Ni-Si; Cr-Ni-Si;
Mn-Si; Mn-Si-Al;
Mn-Fe-Si



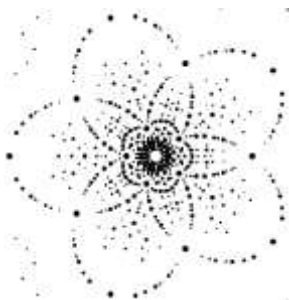
Dekagonal kvazikristall

Al-M
(M=Ir,Pd,Pt,Os,Ru,Rh,Mn,Fe,Co,Ni,Cr)
Al-Ni-Co*; Al-Cu-Mn; Al-Cu-Fe;
Al-Cu-Ni; Al-Cu-Co*; Al-Cu-Co-Si*;
Al-Mn-Pd*; V-Ni-Si; Cr-Ni



Dodekagonal kvazikristall

Cr-Ni; V-Ni; V-Ni-Si



Ikosaedr kvazikristall

Al-Mn; Al-Mn-Si; Al-Li-Cu*;
Al-Pd-Mn*; Al-Cu-Fe
Al-Mg-Zn; Zn-Mg-RE*
(RE=La,Ce,Nd,Sm,Gd,Dy,Ho,Y)
Ti-TM (TM=Fe, Mn, Co, Ni)
Nb-Fe; V-Ni-Si; Pd-U-Si

Barqaror binar kvazikristall
(singan ikosaedr simmetriyasi):
Cd-Yb*

* - barqaror fazaga ega

Kvazikristallar yuqori korroziyaga chidamli xususiyatga ega. Termomagnet xotira (Al-Pd-(Mn, Fe)) va yuqori o'tkazuvchanlikka (Ti-Zr-Ni) ega kvazikristallar aniqlangan. Kvazikristallarni kelajakda istiqbolli qo'llanilish sohalari kutmoqda.

Kvazikristall shakllariga misollar:



D₅



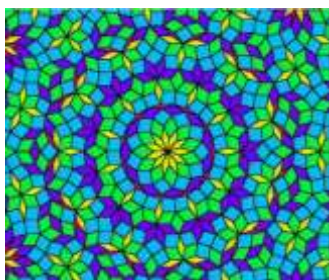
E₆



E₇

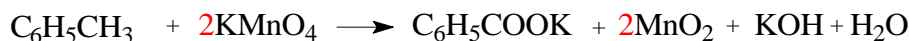


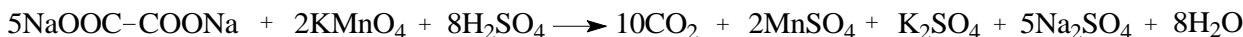
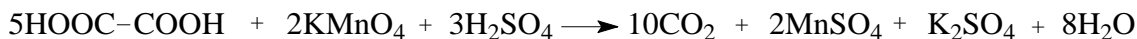
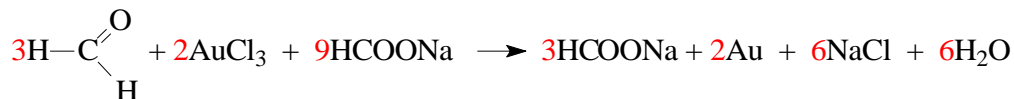
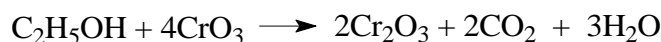
E₈



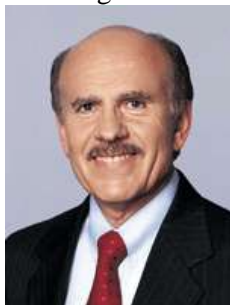
Alkaloidlarni aniqlash usullari. Alkaloidlarni aniqlashda umumiy va maxsus reaksiyalardan foydalaniladi. Umumiy reaksiyalar alkaloidlarning asos sifatida ba'zi reagentlar bilan suvda qiyin eriydigan oddiy yoki kompleks tuzlar hosil qilishiga asoslanadi. Alkaloidlarni cho'ktirish uchun yodning KI dagi eritmasi (Vagner reaktivi), HgI_2 ning KI dagi eritmasi (Mayer reaktivi), BiI_3 ning KI dagi eritmasi (Dragendorf reaktivi), tanin, pikrin kislota eritmaları ishlatiladi. Kentsentrlangan sulfat, nitrat kislotalari yoki ularning aralashmasi (Erdman reaktivi), sulfat kislota va formaldegid aralashmasi (Marki reaktivi) va boshqalar bilan alkaloidlar rangli eritmalar hosil qiladi (maxsus reaksiyalar). Bunda degidratlanish, oksidlanish, kondensatsiya va h. jarayonlar sodir bo'ladi. Ushbu reaksiyalar alkaloid tuzilishiga bog'liq bo'lganligi sababli ma'lum guruhga tegishli alkaloidlarni aniqlash imkonini ham beradi. Individual holdagi alkaloidni aniqlash uchun esa uning molekulasida tarkibidagi funktsional guruhlarga xos maxsus reaksiyalar o'tkaziladi, shuningdek, fizikaviy-kimyoviy usullardan keng foydalaniladi.

Ba'zi organik birikmalarning oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tenglamalari:





1998y Nobel mukofoti sovrindorlari “Azot oksidi kardiovaskulyar sistemada signal molekula” bo’lishini aniqlaganlar. Hujayrada gaz hosil bo’lishi membranalar orqali boshqa hujayralarning funksiyasini boshqarishi tirik organizmlardagi signal uzatilishining yangi shaklidir. Farchgott dorilarning tomirlarga ta’sirini o’rganib, bir xil dorilar bir xil sharoitda qon tomirlarini kengaytirishi, boshqa holatlarda toraytirishi mumkinligini aniqlagan. U qarama-qarshi natijalar qon tomir ichidagi hujayra ichki yuzasining holatiga bog’liqligi bilan qiziqqan. Atsitelxolin zararlanmagan tomir devorlarini kengaytiradi. Bunda endoteliy hujayralari noma’lum signal ishlab chiqaradi, u tomirlarning yumshoq mushaklarini bo’shashtiradi. Bu signalning NO ekanligini Ignarro aniqlagan. Murad nitroglitserin va boshqa tomirlarni kengaytiruvchi moddalarning farmakologik ta’sirini o’rganagan. Bu birikmalarning NO ajratishini aniqlagan. Bu oksid hujayralarning yumshoq mushaklarini kengaytiradi. Azot oksidining yurakni himoya qilishi, miyani stimullashi, bakteriyalarni o’ldirishi aniqlandi. Keyingi izlanishlar bu gazning kardiovaskulyar, nerv va boshqa tizimlarda signal molekula bo’lishini ko’rsatdi.



L. Ignarro
(1941y.t.)



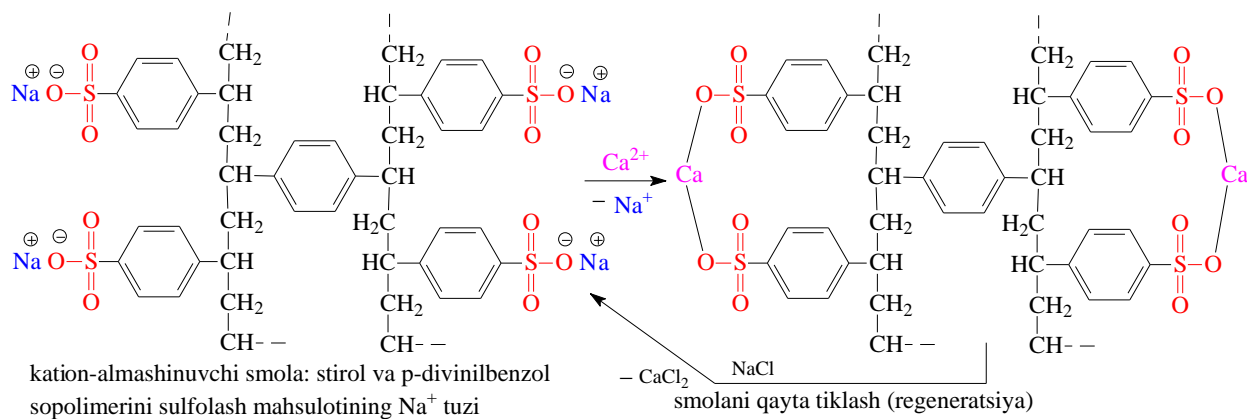
R. Farchgott (Furchgott)
(1916-2009)



F. Murad
(1936y.t.)

Bu oksid ko’pgina tirik organizmlarda bo’ladi, turli hujayralarda ishlab chiqarilishi mumkin. U qon bosimini nazorat qiladi, tromblar rivojining oldini oladi. Oksid nerv to’qimasida hosil bo’lganida u tezda barcha yo’nalishlarda tarqaladi, qo’shni hujayralarni faollashtiradi. U oq qon tanachalarida hosil bo’lganida bakteriyalar va boshqa parazitlar uchun zaharlidir. Ishning natijalari yangi yurak dorilari yaratishga yo’l ochib beradi. Ko’krak kasalliklarini davolashda NO gazidan foydalanish jadal rivojlangan. U hidlarni farqlash va ko’rish jarayonlarida ham muhimdir. Ko’krak va ichakda NO hosil bo’lishini aniqlash astma, kolit va boshqa kasalliklarni diagnostika qilishda ishlatiladi. Gaz turli a’zolarga qon quyilishini taqsimlaydi. U hujayra ichki fermenti - guanilatsiklazani faollashtiradi, ferment tsiklik guanozinmonofosfat sintezini ta’minlaydi. Turli nitrozo- va nitrobirikmalarning gipotenziv, spazmolitik, trombozga qarshi ta’siri mexanizmi aniqlangan. L-arginin aminokislota endoteliyda NOga parchalanadi.

Ion-almashinish smolalari. Hozirda noorganik tuzlar hosil qiluvchi, suvda erimaydigan polimerlar sintez qilingan bo’lib, ular kation (RSO_3H) yoki anion ($\text{RCH}_2\text{N}^+\text{R}_3$) almashtiruvchi smolalar (R-smola) sigatida ishlatiladi. Masalan, suvni yumshatishda quyidagi YuMB ishlatiladi:



Foydalanilgan adabiyotlar

1. Дж. Марч, Органическая химия, т.1-4, Москва, Мир, 1988.
2. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, Органическая химия, т.1-4, Москва, 2004.
3. В.Ф. Травень, Органическая химия, т. 1-2, Москва, Академкнига, 2004.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002. - 846с.
5. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия Москва: “Химия”, 1979. - 831 с.
6. А.С. Днепровский, Т.И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Ленинград, “Химия”, 1991.
7. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, Москва: “Химия”, 1991.
8. В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко, Органическая химия, Харьков, 2007.
9. Р. Моррисон, Р. Бойд, Органическая химия, Москва: “Мир”, 1974.
10. Т. Джилкрист, Химия гетероциклических соединений, Москва: “Мир”, 1996.
11. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений, Москва: “Мир”, Бином, 2006.
12. W. Carruthers, Lain Coldham “Modern methods of organic synthesis”, Cambridge, 2006.
13. A. Jacobs “Understanding organic reaction mechanisms”, Cambridge University press. 1997.
14. Tajimuxamedov X.S., Shaxidoyatov H.M. “Organik birikmalarning reaksiyon qobiliyati. I- qism. Organik reaksiyalarning mexanizmlari”. Toshkent 2001.
15. Дж.Дж. Ли Именные реакции, Механизмы органических реакций. Москва, 2006.
16. Шахидоятов Х.М., Ходжаниязов Х.У. “Функционально-замещенные пиримидины”, Ташкент, 2010.
17. Ф.Н. Джахангиров, С.Ф. Соколов, Аллапинин, Ташкент, 2004.
18. Л.А. Федоров, А.В. Яблоков, Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку, Москва, 1999.
19. Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская, В.П. Горбунова, Ю.И. Смушкевич. Вопросы и задачи по органической химии. Москва, “Высшая школа”, 1988.
20. Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов, Р.А. Музычкина, Г.А. Толстиков. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007.
21. Химическая энциклопедия, т.1-3, Москва, 1988, 1990, 1992.
22. Internet sahifalari.

MUNDARIJA

16 Bob. KARBON KISLOTALAR	436
1. Nomlanishi va izomeriyasi	436
2. Olinish usullari	436
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	438
4. Kislotalar tuzilishini aniqlash	444
5. Dikarbon kislotalar	445
6. Aromatik kislotalar	448
7. To'yinmagan karbon kislotalar. Karbon kislotalarning ayrim vakillari	451
Savol va topshiriqlar	457
17 Bob. KARBON KISLOTALARNING HOSILALARI	458
1. Karbon kislotalarning murakkab efirlari, laktonlar	458
2. Yog'lar va yog' kislotalari	463
3. Glitseridlarning tuzilishi	466
4. Yog'larning fizik xossalari	467
5. Yog'larning analitik xususiyatlari	468
6. Yog'larning kimyoviy xossalari	468
7. Sovunlar va detergentlar	471
8. Mumlar	472
9. Murakkab lipidlar	473
10. Ayrim anorganik kislotalarning murakkab efirlari	475
10.1. Bor va silikat kislotalarining efirlari	475
10.2. Nitrat va nitrit kislota efirlari	477
10.3. Fosfor kislotalarining efirlari	477
10.4. Sulfat kislota efirlari	478
11. Karbon kislotalarning anhidridlari va galogenanidridlari	479
12. Karbon kislota amidlari, imidlari va uretanlar	480
13. Nitrillar	502
Savol va topshiriqlar	503
18 Bob. OPTIK IZOMERIYA	504
1. Optik faollik	504
2. Solishtirma burilish	507
3. Bitta asimmetrik uglerod atomli optik faol moddalar	508
4. Proyeksiya formulalar	510
5. Optik izomerlarning (D,L- va R,S-) nomlanishlari	511
6. Bir nechta asimmetrik uglerod atomiga ega optik faol moddalar	513
7. Asimmetrik uglerodga ega bo'lmagan optik faol moddalar	516
8. Ratsematlarni optik antipodlarga ajratish	516
9. Asimmetrik sintez	517
10. Optik burilish dispersiyasi	519
11. Dinamik stereokimyo	524
Savol va topshiriqlar	525
4-QISM	
19 Bob. GETEROFUNKTSIONAL BIRIKMALAR	526
1. Galoid kislotalar	526
2. Oksikislotalar	529
3. Fenolkarbon kislotalar	533
4. Aldegid- va ketokislotalar	535
5. Galoidspirtlar	542
6. Aminospirtlar, aminofenollar va boshqa geterofunksional birikmalar	543
Savol va topshiriqlar	544
20 Bob. GETEROHALQALI BIRIKMALAR	545

1. Klassifikatsiyasi va nomlanishi	545
2. Aromatik bo'lmagan geterohalqali birikmalar	547
3. Geterohalqali birikmalarda aromatiklik	562
4. Besh a'zoli bir geteroatomli aromatik geterohalqali birikmalar	564
5. Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli geterotsiklik birikmalar	580
6. Indol guruhi	580
7. Pirazol, imidazol, oksazol, tiazol, selenazol guruhlari	587
8. Piridin guruhi	594
9. Kondensirlangan olti a'zoli geterotsiklik birikmalar	600
10. Pirimidin guruhi	606
11. Benz-, tieno-, piridopirimidinlar	609
12. Purin guruhi	610
13. Pteridin guruhi	611
14. Piran hosilalari. Ularning tabiatda tarqalishi. Polifenollar	612
15. Kraun-efirlar	623
Savol va topshiriqlar	633
21 Bob. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR	634
1. Oltingugurt (selen, tellur) saqlagan organik birikmalar	634
2. Fosfor organik birikmalar	644
3. Kremniy organik birikmalar	659
4. Bor organik birikmalar	666
5. Metall organik birikmalar	675
Savol va topshiriqlar	705
5-QISM	
22 Bob. UGLEVODLAR	706
1. Klassifikatsiyasi va tuzilishi	707
2. Monosaxaridlar. Aldozalar. Izomeriyasi, konfiguratsiyasi, genetik qatorlari	708
3. Monosaxaridlarning yopiq zanjirli shakllari. Tautomeriya.	710
4. Mutarotatsiya	713
5. Ketoalalar	713
6. Monosaxaridlarning xossalari	716
7. Glikozidlar	722
8. Monosaxaridlar tuzilishini aniqlash	723
9. Di- va oligosaxaridlar	724
10. Polisaxaridlar	726
11. Kraxmal. Glikogen. Inulin	728
12. Tsellyuloza	730
13. Geteropolisaxaridlar	735
14. Lignin	737
Savol va topshiriqlar	738
23 Bob. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR	739
1. Aminokislotalar	739
1.1. Klassifikatsiyasi	739
1.2. α -Aminokislotalarning sintezi	739
1.3. Boshqa aminokislotalarning sintezi	740
1.4. Aminokislotalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari	741
1.5. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar	746
1.6. Aminokislotalarning tuzilishini aniqlash	749
1.7. Aromatik aminokislotalar	750
1.8. Betainlar	752
2. Peptidlar va oqsillar. Klassifikatsiyasi. Umumiy xossalari	753
2.1. Peptid bog'i	758

2.2. Oqsil molekularining tuzilishi	762
2.3. Sun'iy oziqlar	769
Savol va topshiriqlar	772
6-QISM	
24 Bob. ORGANIK BIRIKMALARNING BIOLOGIK FAOLLIGI	773
1. Pestitsidlarning klassifikatsiyasi	773
2. Gerbitsidlar	774
3. Fungitsidlar	779
4. Insektitsidlar	781
5. O'simlik o'sishini boshqaruvchi birikmalar	787
6. Defoliantlar	791
7. Repellentlar	793
8. Attraktantlar (feromonlar)	795
9. Xemosterilizatorlar	796
10. Prostaglandinlar	797
11. Tabiiy pestitsidlar	798
ILOVA	800
Foydalanilgan adabiyotlar	820
Shartli qisqartmalar izohi	
Mualliflar ko'rsatgichi	
Predmet ko'rsatgich	

Shartli qisqartmalar izohi

ADF- adenzindifosfat
AMF- adenzinmonofosfat
ALOB- alyuminiyorganik birikmalar
AO - atom orbitallari
AOChK - atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi
ATF- adenzintrifosfat
atm – atmosfera (bosim o'lchov birligi)
AtsK - aminotsefalosporan kislota
b. – boshqalar
BOB- bororganik birikmalar
BSI- N-bromsuktsinimid
°C – Selsiy (Celsius, temperatura o'lchov birligi)
cm – santimetr (
daq – daqiqa
Da – Dalton (atom massa birligi)
DABTsO- 1,4-diazabitsiklo[2.2.2]oktan
DEAD - azodikarbon kislotasining dietil efiri
DME – dimetoksietan
DMFA - dimetilformamid
DMSO - dimetilsulfoksid
DNK- dezoksiribonuklein kislota
FOB - fosfororganik birikmalar
EAR - effektiv atom raqami
EPR - elektron paramagnit rezonansi
ESR - elektron spin rezonansi
gem – geminal
GMFTA-geksametilfosfortriamid
G SX - gaz-suyuqlik xromatografiyasi
h.k. – hokazo

IQ - Infraqizil
 IS - Ion suyuqliklar
 KIE - Kinetik izotop effekti
 KOB- kremniyorganik birikmalar
 konts. – kontsentrlangan
 KPa – kilopascal (bosim o'lchov birligi)
 KS - kombinatsion sochilish
 k.s. – kimyoviy siljish
 l – litr (hajm o'lchov birligi)
 LD – o'ldirish me'yori (летальная доза, letale dose)
 LiIPA - litiyizopropilamid
 LOB- litiyorganik birikmalar
 m- meta
 max – maksimal (eng ko'p, eng yuqori, eng katta)
 min – minimal (eng kam, eng past, eng kichik)
 ml – millilitr ($10^{-3}l$)
 MgOB- magniyorganik birikmalar
 MO - molekulyar orbitallar
 m.u. – million ulushi
 MOB- metallorganik birikmalar
 MPa – megapaskal (10^6 Pa)
 NAD - nikotinamidadenindinukleotid
 NADF – nikotinamidadenindinukleotid fosfat
 NAD·H – degidrogenaza fermenti
 NEM – nisbiy elektromanfiylik
 nm – nanometr ($10^{-9}m$)
 OAJ – ochiq aktsiyadorlik jamiyati
 o- orto
 OOB – oltingugurt organik birikma
 p- para
 PMR - proton magnit rezonansi
 PVA – polivinilatsetat
 S.s. – sovunlanish soni
 suyuq.T. - suyuqlanish temperaturalari
 TGF – tetragidrofuran
 TMEDA- N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin
 TMS – tetrametilsilan
 Tos -
 UB-nur – Ultra Binafsha nur
 uchl. - uchlamchi
 vits - vitsinal
 qayn.T. - qaynash temperaturalari
 QBMO - quyi bo'sh molekulyar orbitallar
 QYuKA - Qattiq va yumshoq kislota va asoslar
 RNK- ribonuklein kislota
 YaMR – Yadro magnit rezonansi
 YuBMO - yuqori band molekulyar orbitallar
 YuES - yutilishning elektron spektri
 YuMB – yuqori molekulyar birikmalar
 YuQX - Yupqa qatlam xromatografiyasi
 YuSSX - Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi
 YuSYuQX - Yuqori samarali yupqa qatlam xromatografi

