

A. G. MAHSUMOV, A. J. JO'RAYEV

BIOORGANIK KIMYO

*O'zbekiston Respublikasi oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tibbiyot oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun
darslik sifatida tavsiya etgan*

«O'zbekiston milliy ensiklopediyasi»
Davlat ilmiy nashriyoti
Toshkent

28

M37

Mahsumov A. G.

M37 Bioorganik kimyo: Tibbiyot oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun darslik/ A. G. Mahsumov, A. J. Jo'rayev.—T.:O'zbekiston milliy ensiklopediyasi, 2007. 400 b.

I. Jo'rayev A. J.

BBK 24.1ya73

2008/07 1103	Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston MK
-----------------	--

M 1704000000
358-2007

ISBN 978-9943-07-012-7

© «O'zbekiston milliy ensiklopediyasi»
Davlat ilmiy nashriyoti, 2007

SO'ZBOSHI

Tibbiyot fanining yanada rivojlanishi, shifokorlik kasbiga bo'lgan talabning oshishi tibbiyot ta'limi sistemasida organik kimyodan bioorganik kimyoga o'tishni taqozo etdi, binobarin bioorganik kimyo yuqori malakali shifokorlarni tayyorlashda zamon talablariga javob beradi.

Tibbiyot institutlarida bioorganik kimyodan avval organik kimyoning umumiy kursi o'qitilmaydi, shu sababli ushbu darslikda bioorganik kimyo materiallaridan oldin organik birikmalar tuzilishining nazariy asoslari va reaksiyalari izchillik bilan bayon etilgan. Tibbiyot institutlarida bioorganik kimyo kursining o'qitilishidan ko'zda tutilgan maqsad tabiiy organik birikmalar asosiy sinflarining kimyoviy hossalardagi qonuniyatlarni ularning tuzilishi bilan bog'liq holda o'rganish va bu bilimlarni tirik organizmda boradigan jarayonlarning mohiyatini o'rganishda qo'llashdan iborat. Bioorganik kimyo bo'lajak shifokorlarni hayotiy jarayonlarning molekular asosi bilan tanishtirishi, ularga dorivor vositalar vazifasini bajaruvchi ko'p sonli organik birikmalarning tasnifi, tuzilishi, xossalari, tibbiyotdagi ahamiyatini o'rgatishi lozim.

Tibbiyot institutlari uchun bioorganik kimyo bo'yicha tasdiqlangan yangi dasturda talabalarga nazariy tushunchalarni chuqurroq tushuntirish, organik birikmalarning xossalari ularning elektron va fazoviy tuzilishiga bog'liqligi haqidagi g'oyani kurs davomida o'rgatib borish ko'zda tutilgan. Ammo tibbiyot institutlari uchun lotin alifbosida nashr etilgan darslik yo'qligi bu fanning o'qitilishini va talabalarning o'zlashtirishini ancha qiyinlashtirmoqda.

Mazkur darslik mana shu kamchilikni ma'lum darajada bartaraf qilish maqsadida bioorganik kimyo kursi dasturiga muvofiq yozildi. Darslikda muhim reaksiyalar mexanizmiga katta e'tibor berilgan, atomlar yoki atomlar guruhi o'zaro ta'sirining elektron mexanizmlari shaklida tushunchalar keltirilgan, organik kimyoning qonuniyatlari, asosan, biologik ahamiyatga ega bo'lgan moddalar va tabiiy dorilar misolida bayon qilingan.

Darslik lotin alifbosida chop etilayotganligi uchun kamchiliklardan holi bo'lmasligi mumkin. Shu bois darslik to'g'risida fikr-mulohazalarini bildirgan mutahassislar va talabalarga chuqur minnatdorlik bildiramiz.

Mualliflar

KIRISH

Bioorganik kimyo – hayotiy jarayonlar asosida yotadigan moddalarni, ularning biologik funksiyalari bilan bevosita bog'liq holda o'rganadigan fan. Bioorganik kimyo mustaqil fan sifatida XX asrning ikkinchi yarmida shakllandi. Bu fan o'rganadigan asosiy obyektlar – biologik polimerlar (biopolimerlar) va bioregulyatorlardir.

Biopolimerlar – hamma tirik organizmlar tuzilishining asosi bo'lgan va hayotiy jarayonlarda ma'lum vazifani o'taydigan yuqori molekular birikmalardir. Biopolimerlarga peptidlar va oqsillar, polisaxaridlar, nuklein kislotalar kiradi. Ko'pincha lipidlar ham biopolimerlarga kiritiladi. Buning sababi shuki, lipidlarning o'zi yuqori molekular birikmalar bo'lmasa ham, ular organizmda, odatda, boshqa biopolimerlar bilan bog'langan bo'ladi.

Bioregulyatorlar – moddalar almashinuvini kimyoviy boshqaradigan birikmalar. Ularga vitaminlar, gormonlar, ko'pchilik sun'iy biologik faol birikmalar, jumladan dorivor moddalar kiradi.

Bioorganik kimyo biologik kimyo, molekular biologiya, molekular farmakologiya, biofizika va boshqa tibbiy – biologik fanlar bilan uzviy bog'langan. Bu fanlarning hammasi ham organizmdagi hayotiy jarayonlar asosida yotadigan muhim moddalarning u yoki bu xossalarini o'rganadi. Bioorganik kimyo organik kimyo bilan bevosita bog'langan. Bioorganik kimyo organik kimyoning nazariyalari, atamalari va usullariga asoslangan. Shuning uchun biz dastlab organik kimyoning qisqacha tarixi va organik birikmalarning tuzilishi nazariyasi bilan tanishib chiqamiz.

Qadimdan odamlar organik moddalarni olish va ishlatish bo'yicha ba'zi amaliy tajribalarga ega bo'lishgan. Ular uzum sharbatini bijg'itib sirka hosil qilishni, o'simliklardan shakar, moy olishni, yog'larni ishqorlar bilan qaynatib sovun hosil qilishni bilishgan. Biroq, odamlar tabiat mahsulotlaridan ajratib olib foydalangan birikmalarning ko'pchiligi aralashmalardan iborat bo'lgan. Sof holdagi moddalarni dastlab 900 yillarda arab alkimyogarlari hosil qildilar. Ular sirkadan sirka kislo-

tani, musallas ichimligidan etil spirtini sof holda ajratib olishga muvaffaq bo'ldilar. XVIII asrga kelib qator organik moddalar (mochevina, vino, olma, limon, gall kislotalari) sof holda ajratib olindi.

Kimyoning dastlabki rivojlanish davrida organik va anorganik moddalar tafovut qilinmas edi. 1675-yili kimyodan birinchi kitob yozgan fransuz olimi Lemeru tabiatda uchraydigan moddalarni ma'lum bir sinflarga to'plab, ularni uch turga bo'ldi:

1. O'simliklardan olinadigan moddalar.
2. Hayvonlardan olinadigan moddalar.
3. Mineral moddalar.

Keyinchalik o'simlik va hayvonlardan olinadigan moddalarni birlashtirib **organik moddalar** deb atash rasm bo'ldi (Berselius, 1806).

Kimyoning ana shu organik moddalarni o'rganadigan qismini esa **organik kimyo** deb ataldi.

Bu davrda kimyoda vitalistik (lotincha vita – hayot, lis – qush demakdir) nazariya hukm surar edi. Bu nazariyaga binoan organik birikmalar o'simlik va hayvon organizmida qandaydir «hayotiy qush» ta'sirida vujudga keladi, shunday ekan organik moddalarni sun'iy usullar bilan olish mumkin emas deb targ'ib qilinardi. Bu idealistik ta'limot organik kimyo fanining rivojlanishiga to'sqinlik qildi. Ammo ko'p o'tmay bu noto'g'ri nazariyaga zarba berildi. 1824-yili Berseliusning shogirdi, nemis shifokori va kimyogari Veller laboratoriya sharoitida ditsian ($C = N$)₂ gazidan o'simlik organizmida ko'p uchraydigan oksalat kislotani, 1828-yili esa oddiy anorganik tuz – ammoniy izotsianatdan hayvon organizmida hosil bo'ladigan mochevinani hosil qilishga muvaffaq bo'ldi. Vellerning bu kashfiyoti o'z uzoqi Berseliusning vitalistik nazariyasiga qaqshatqich zarba bo'lib tushdi.

Keyinchalik yanada murakkabroq organik birikmalar sintez qilib olindi. Masalan, 1845-yili nemis kimyogari Kolbe kislotani, 1854-yili fransuz kimyogari Bertlo yog'ni, 1861-yili rus olimi A. M. Butlerov oddiy chumoli aldegididan shakarsimon moddani hosil qildi. Bu sintezlar «hayotiy qush» haqidagi reaksiya idealistik ta'limotga hal qiluvchi zarba berdi va shu bilan organik kimyo fanining rivojlanishiga katta yo'l ochildi.

Shu vaqtga kelib organik moddalarni tahlil qilish usuli ham rivojlandi (Libih, 1830), bu ko'pgina organik birikmalarni tahlil qilishga

imkon berdi. Bunday birikmalarning hammasida uglerod borligi aniqlandi. Shu tariqa qo'lg'a kiritilgan yutuqlar «organik kimyo – uglerod birikmalar kimyosidir» deb ta'rif berishga asos bo'ldi.

Ammo erishilgan bu yutuqlarni, dalillarni umumlashtirib tushuntirib beradigan va keyingi tadqiqotlar uchun nazariy asos bo'lib hizmat qiladigan g'oya hali yo'q edi. Organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi deb ataluvchi bunday nazariyani Qozon universitetining professori A. M. Butlerov yaratdi (1861). Tuzilish nazariyasining yaratilishi zamonaviy organik kimyoga asos soldi. Hozirgi zamon organik kimyosining rivojlanishi tadqiqotlarda fizik-kimyoviy usullarning keng qo'llanilishi bilan tavsiflanadi. Bu tadqiqotlarning keskin tezlanishiga emas, balki moddalarning xossalari va tuzilishi haqida chuqur hamda sifatli yangi ma'lumotlar olishga imkon berdi.

Hozirgi organik kimyoda qator mustaqil yo'nalishlar, masalan, element-organik, yuqori molekular, geterohalqali, tabiiy birikmalar kimyosi shakllandi. Ular ichida tabiiy birikmalar kimyosi alohida o'rin tutadi, chunki bioorganik kimyo tabiiy birikmalar kimyosi asosida vujudga keldi va biologik faol moddalar sintezi bilan boyidi.

Tarkibida propargil qismni saqlovchi organik moddalar biologik faol moddalar bo'lib, ular bakterisid, gerbitsid, rentgenokonstrast, zamburug'larga qarshi, shamollashga qarshi, kamqonlikka qarshi, aritmiyaga qarshi, sklerozga qarshi hamda gipolepidimik xossalarni namoyon qiladi. Bunday birikmalar Toshkent Davlat tibbiyot akademiyasining bioorganik kimyo kafedrasida hosil qilinib amaliyotga tatbiq etilmoqda.

Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

XIX asrning o'rtalariga kelib amaliy kimyoning rivojlanishi natijasida ko'p tajriba ma'lumotlar to'planib qoldi. Binobarin, ularni birlashtiradigan, umumlashtiradigan va kimyoning rivojlanishiga yo'l ochib beradigan nazariya kerak edi. Bu nazariyani, yuqorida aytib o'tganimizdek, rus olimi A. M. Butlerov yaratib, birinchi marta 1861-yili tabiatshunoslarning Germaniyada bo'lib o'tgan syezdida ma'lum qildi.

Mazkur nazariya atom va molekular moddalarning haqiqiy mavjud bo'lgan qismidir, atomlar molekulada o'zaro ma'lum tartibda birikkan va ularning birikish tartibini kimyoviy usullar yordamida isbot-

lash mumkin, degan hulosalarga asoslandi. A. M. Butlerovning organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi quyidagicha ta'riflanadi: «Murakkab zarrachaning tabiati uning tarkibiga kiruvchi zarrachalarning tabiatiga, ularning miqdori va kimyoviy tuzilishiga bog'liq». Ushbu nazariyadan kelib chiqadigan hulosalar quyidagilardan iborat:

1. Organik moddalar molekulasidagi hamma atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda bog'langan, bunda ularning bir-biri bilan birikishi valentlik asosida bo'ladi.

Molekulada atomlarning birikish tartibini va ular bog'larining tabiatini A. M. Butlerov kimyoviy tuzilish deb atadi.

Uglerod atomlarining zanjirlari ochiq yoki halqali holda bo'lishi, bir-biri bilan birikayotganda esa bittadan, ikkitadan va uchtadan moyillik birligi sarflanishi mumkin.

2. Moddalarning kimyoviy hossalari molekulaning tarkibiga va kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Kimyoviy tuzilishning bu qoidasi izomeriya hodisasini tushuntirib beradi.

3. Reaksiyalarda molekulaning hamma qismi emas, balki ma'lum qismi o'zgarganligi tufayli moddaning kimyoviy o'zgarishini o'rganish yo'li bilan uning kimyoviy tuzilishini aniqlash mumkin.

4. Moddaning xossasini o'rganib uning tuzilishini aniqlash va ushbu modda tuzilishini hamda ma'lum darajada uning xossasini ham aks ettiradigan formula bilan ifodalash mumkin.

5. Molekula tarkibiga kirgan funksional guruhning xossasi o'zgarmas bo'lmasdan, balki shu guruh birikkan atom yoki atomlar guruhining ta'sirida o'zgaradi.

A. M. Butlerovning organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi organik kimyoning rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo'ldi. Chunki mazkur nazariyadan butun dunyoning organik kimyogarlari hozirga qadar keng foydalanib kelmoqdalar.

Bu nazariyaning rivojlanishi va boyishiga A. M. Butlerovning shogirdlari va izdoshlari V. V. Markovnikov, A. M. Zaysev, Ye. Ye. Vagner, A. Ye. Arbutov va boshqalar katta hissa qo'shdilar.

Organik birikmalarning xossasi ularning elektron va fazoviy tuzilishiga ham bog'liq ekanligi endi bizga ma'lum. Shunga ko'ra A. M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasining hozirgi zamon ta'rifini quyidagicha ifodalash mumkin: «Murakkab zarrachaning tabiati uning tarkibiga hamda kimyoviy, elektron va fazoviy tuzilishiga bog'liq».

Bioorganik kimyoning biologiya va tibbiyot uchun ahamiyati

Bioorganik kimyo tibbiy-biologik fanlarning rivojiga ta'sir ko'rsatadi va sog'liqni saqlashdagi muhim amaliy masalalarning yechimi bilan chambarchas bog'langan.

Biopolimerlar va bioregulyatorlarning tuzilishi va xossalarini bil-may turib biologik jarayonlarning mohiyatini tishunish mumkin emas. Bu fikrimizning tasdig'i sifatida oqsil va nuklein kislotalar kabi biopoli-merlar tuzilishining aniqlanishi, oqsillar biosintezi va nuklein kislota-larning genetik ma'lumotlarning uzatilishi haqidagi tasavvurlarning rivojlanishiga ko'rsatgan ta'sirini keltirish mumkin.

Tabiiy birikmalarga o'xshash moddalarni sintetik usul bilan olish imkoniyatining tug'ilishi kimyoviy birikmaning ta'sir mexanizmini hujayradan aniqlash yo'llarini ochib berdi. Shuning uchun bioorganik kimyo fermentlar, dorilar ta'sirining mexanizmi, immunitetining mole-kular mexanizmi, ko'rish, nafas olish, eslab qolish jarayonining mexa-nizmlari kabi muhim vazifalarni aniqlashda g'oyat katta rol o'ynaydi.

Birikma tuzilishi bilan biologik funksiyasi orasidagi o'zaro bog'liqlikni aniqlash bioorganik kimyoning asosiy muammosi hisobla-nadi. Bu muammo umumiy ahamiyatga ega, ayniqsa u biologiya va tibbiyot uchun muhimdir. Bioorganik kimyo boshqa ilmiy fanlar bilan birgalikda biologiya va tibbiyotning bundan keyingi rivojiga ham katta hissa qo'shadi.

Darslikda biologik kimyo va boshqa fanlarda qo'llanadigan bir qator atamalar bor. Quyida biz ularning qisqacha mazmunini tushuntirib o'tamiz.

in vitro – organizmdan tashqarida deb tarjima qilinib, organizm-dan tashqarida boradigan kimyoviy jarayonlarni anglatadi.

in vivo – organizmda deb tarjima qilinib, organizmda boradigan kimyoviy jarayonlarni bildiradi.

Metabolizm – tirik hujayrada boradigan, organizmni modda ham-da energiya bilan ta'minlaydigan kimyoviy reaksiyalar majmui. Ko'pincha bu atama moddalar almashinuvi va energiya ma'nosida ham qo'llanadi. Metabolizm jarayonida o'simlik va hayvonlar hujayralari, to'qimalari hamda organlarida hosil bo'ladigan moddalar **metabolitlar** deyiladi. Metabolitlar organizmga xos bo'lgan tabiiy moddalardir. Shu bilan birga **antimetabolitlar** deb ataladigan birikmalar ham mavjud.

Antimetabolitlarga tuzilishi jihatdan metabolitlarga yaqin bo'lgan va biokimyoviy jarayonlarda ular bilan raqobat qiladigan tabiiy yoki sun'iy biologik faol moddalar kiradi. Antimetabolitlar tuzilishi jihatdan metabolitlarga o'xshashligi tufayli biokimyoviy reaksiyalarda metabolitlar o'rnida ishtirok etishi mumkin. O'z-o'zidan tushunarliki, bu holda natijalar metabolitlar ishtirokida boradigan reaksiyalar natijalariga nisbatan boshqacha bo'ladi.

Metabolitik jarayonlar fermentlar ishtirokida boradi.

Fermentlar – organizm hujayralaridagi mahsus oqsillar bo'lib, biokimyoviy jarayonlarda katalizatorlik vazifasini o'taydi. Ko'pincha ularni biokatalizatorlar deb ham ataladi.

I qism

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH ASOSLARI VA REAKSION QOBILİYATI

1 - b o b

ORGANIK BIRIKMALAR TASNIFI VA NOMLANISHI

Organik kimyoda o'rganish obyektlari millionlab birikmalar bo'lgani uchun ularning tasnifi va nomlanishi aktual hisoblanadi.

Molekula nomida birikmalar tuzilishini aks ettirish va aksincha, nomi bo'yicha tuzilishini ko'rsatish uchun hozirgi zamonda nomlanish sistematik va xalqaro bo'lishi, ayni vaqtda nomlanish kompyuter analiziga ham qulaylik tug'dirishi kerak.

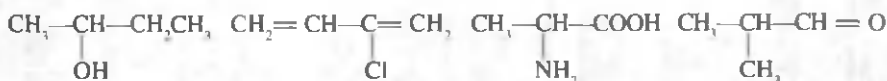
1.1. ORGANIK BIRIKMALAR TASNIFI

Organik birikmalarning hozirgi zamon tasnifida ikkita asosiy tomon jamlangan:

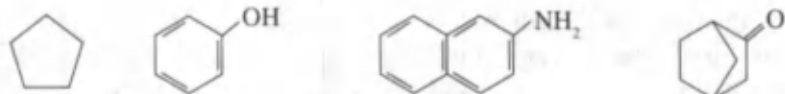
- molekula uglerod skeletining tuzilishi;
- molekuladagi funksional guruhlar.

Uglerod skeletining tuzilishi bo'yicha organik birikmalar quyidagi guruhlarga bo'linadi:

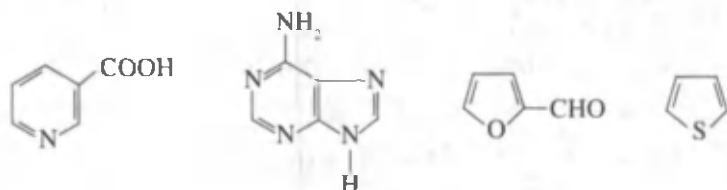
Asiklik (alifatik) birikmalar. Ularda uglerod atomlaridan tuzilgan zanjir tarmoqlangan yoki tarmoqlanmagan bo'lishi mumkin:



Karbosiklik birikmalar. Ularda uglerod atomlaridan tuzilgan zanjir halqa hosil qiladi:



Geterohalqali birikmalar. Bunday birikmalar halqali tuzilishga ega bo'lib, halqa tarkibida uglerod atomlaridan tashqari, bitta yoki bir nechta geteroatomlar (kislorod, azot, oltingugurt, fosfor va boshqalar) bo'ladi:



Ayrim funksional guruhlar va tegishli organik birikmalarning sinflari

1.1-jadval

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

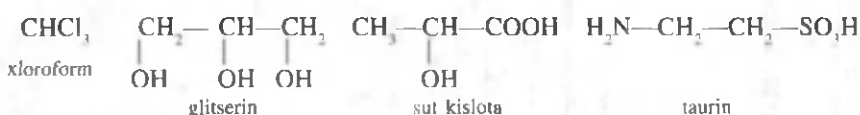
* R —uglevodorod radikal , Ar — aromatik radikal; *Sulfokislotalar deb ham ataladi.

Ko'pchilik organik birikmalar molekulasida funksional guruhlar bo'ladi. Birikmalarning kimyoviy xossalarini va ma'lum bir sinfga taalluqliligini belgilab beruvchi atomlar yoki atom guruhlari funksio-

nal guruhlarni tashkil etadi. Molekuladagi funksional guruhlar bo'yicha organik birikmalar 1.1-jadvalda ko'rsatilgan sinflarga bo'linadi.

Molekulasida bitta funksional guruh bo'lgan birikmalar monofunksional deyilsa, molekulasida bir nechta bir xil funksional guruh bo'lgan birikmalar polifunksional birikmalar deyiladi, masalan, xloroform, glitserin. Geterofunksional birikmalar molekulasida esa bir nechta funksional guruhlar bo'ladi. Ular bir vaqtning o'zida bir nechta sinflarga taalluqli bo'lishi mumkin.

Masalan, sut kislotani karbon kislotaga hamda spirt deb, taurinni – sulfon kislotaga yoki amin deb atash mumkin.



Bitta sinfdan ikkinchi sinfga o'tish uglerod skeletini o'zgartirmasdan funksional guruhlar ishtirokida amalga oshiriladi. Shuning uchun organik birikmalarning reaksiya qobiliyatini bilish birikmalar xossalari-ni o'rganishda katta ahamiyatga ega. Bundan tashqari, sinfiy belgilar organik birikmalar nomlanishining asosini tashkil etadi.

Tarixiy nom — bu moddalarning trivial manbadan olinganligini (kofein, mochevina) yoki moddalarning xossalari-ni ko'rsatuvchi belgi (glitserin, glukoza). Shu bilan birga sotuv nomlari ham keng tarqalgan bo'lib, ular asosida nomlanishi va farmakologik tasnifi (analgin, sarkoliz-in) yoki tuzilishining ayrim qismlari (paratsetamol, bromural) yotadi. Bunday nomlar o'zining aniqligi bilan qulay, ammo birikmaning tuzi-lishi haqida ma'lumot bermaydi va shuning uchun yagona sistemaga jamlanishi mumkin emas. Ayrim trivial nomlar hozir qo'llanilmaydi.

Sistematik nomlanishni dorivor moddalarga qo'llash farmatsiyada katta ahamiyatga ega, chunki ko'pgina dorilar turli sotuv nomlari bilan ishlab chiqarilmoqda. Bu nomlar sistematik nomlanishga o'tkazilganda dorivor vositalarning ta'sirlanish asosini bir xil modda tashkil etishiga ishonch hosil qilish mumkin. Masalan, paratsetamol, shuningdek, keng tarqalgan panadol, taylenol, efferalgamlar ta'siri asosida p-gidroksiaset-anilid yoki p-asetaminofenol yotadi. Paratsetamolning 60 dan ortiq, asetil salisilat kislotaning esa undan ham ko'p sinonim nomlari mavjud.

Organik kimyoning rivojlanishida turli xil nomlanish majmui vu-jdga keldi (Jeneva, 1892; Lej, 1930). Bular takomillashtirilgandan so'ng

hozirgi zamon sistematik nomlanishning asosini tashkil etdi (IYUPAK, IRAS – BMTning amaliy kimyo bo'yicha xalqaro komissiyasi).

1.2. IYUPAK NOMLANISHDAGI ASOSIY QOIDALAR

Organik birikmalarning nomlanishi – bu moddalarning tuzilishini va molekuladagi atomlar fazoviy tuzilishini belgilovchi terminlar majmuidir.

Nomlanishning asosiy prinsiplariga o'tishdan avval birikmalarni nomlashda ishlatiladigan asosiy terminlar mohiyati ustida to'xtalib o'tamiz.

Sistematik nom — maxsus tuzilgan yoki tanlab olingan so'zlardan iborat bo'lgan nom, masalan, pentan, tiazol.

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

Boshlang'ich nom – bu nomning asosiy qismi tuziladigan nomlanishning ma'lum qismi bo'ladi. Masalan, “etanol” nomining asosini “etan” nomi tashkil etadi.

Boshlang'ich nom sistematik (masalan, “geksan”dan “geksanal”), shuningdek, trivial (masalan, “benzol”dan “nitrobenzol”) bo'lishi mumkin.

O'rinbosar – boshlang'ich moddalardagi vodorod atomlari o'rnini oluvchi atom yoki atom guruhlari.

Xarakteristik guruh — bu nom IYUPAK nomlanishidagi “funktional guruh” tushunchasiga amaliy jihatdan ekvivalent, masalan: aminoguruh - NH_2 , galogenlar -, gidroksil guruh – OH, karboksil guruh – COOH, karbonil guruh $>\text{C}=\text{O}$, oksoguruh $\text{C}=\text{O}$, nitroguruh $-\text{NO}_2$, sianoguruh — $\text{C} \equiv \text{N}$.

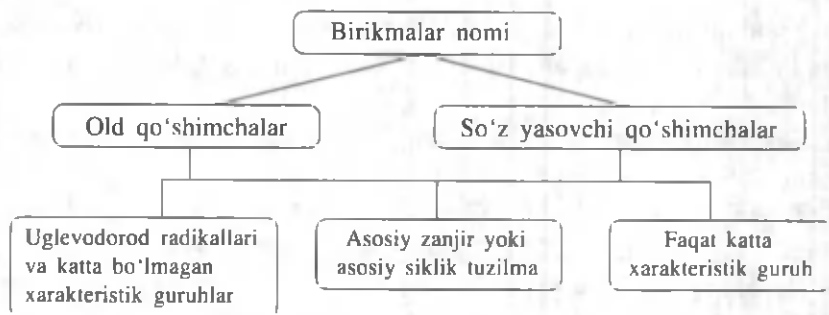
Katta (asosiy) guruh — old qo'shimchalari bilan ko'rsatilgan xarakteristik guruh.

Bir xil o'rinbosarlar yoki qo'shbg'lar sonini ko'rsatuvchi qo'shimchalar: di-, tri-, tetra- va h.k.

Lokant — boshlang'ich nomlanishdagi o'rinbosarlarni yoki qo'shbg'larni ko'rsatuvchi raqam yoki harf.

IYUPAK qoidalaridagi sakkiz tur nomlanishdan eng universal va keng tarqalgan o'rinbosarlarning nomlanishidir. Radikal-funktional nomlanish esa kamroq ishlatiladi.

O'rinbosarli nomlanish. Moddaning nomi qo'shma so'z bo'lib, u boshlang'ich tuzilishning nomi, to'yinmaganlik darajasini ifodalaydigan so'z yasovchi qo'shimchalar, o'rinbosarlar tabiati, soni, o'rini (lokant) ko'rsatadigan old qo'shimcha va so'z yasovchi qo'shimchalardan iborat. Quyida organik birikmalarning IYUPAK o'rinbosarli nomlanish bo'yicha nomlash sxemasi keltirilgan:



Xarakteristik guruhlar ikki turga bo'linadi. Ayrimlari faqat old qo'shimchalari (1.2-jadval), boshqalari esa shartli ravishda qabul qilingan kattaligiga qarab old qo'shimcha yoki so'z yasovchi qo'shimcha bilan nomlanadi (1.3-jadval). Agar birikmada bir xil xarakteristik guruhdan bir nechta bo'lsa, u holda katta guruh deb 1.3-jadvalda boshqa guruhlardan yuqori joylashgan guruh tanlab olinadi. Boshqa xarakteristik guruhlar esa old qo'shimchalar sifatida belgilanadi. Kerak bo'lgan vaqtda karrali old qo'shimchalar va lokantlar ishlatiladi.

O'rinbosarli nomlanishda old qo'shimchalari bilan belgilanadigan xarakteristik guruhlar

1.2-jadval

Birikmalar	Xarakteristik guruh	Old qo'shimcha
Galogen hosilalar	—Br, —I, —F, —Cl	bromo-, yodo-, ftoro-
Oddiy efirlar	—OR	R-oksi-
Sulfidlar	—SR	R-tio-
Nitrobirikmalar	—NO ₂	nitro-
Nitrozobirikmalar	—NO	nitrozo-
Azobirikmalar	—N=N—	azo-

**Xarakteristik guruhlarni belgilashda ishlatiladigan
old qo'shimchalar va so'z yasovchi qo'shimchalar (guruhlar
kattaligining kamayishi bo'yicha)**

1.3-jadval

Birikmalar sinfi	Formula	Xarakteristik guruh	
		Nomi	
		Old qo'shimcha	So'z yasovchi qo'shimcha
Kationlar: N ⁺ , O ⁺ , S ⁺ C ⁺ uchun		-onio-	-oniy
Karbon kislotalar	—COOH	—	- kislota
Sulfon kislotalar	—COOH	karboksi-	-karbon kislota
	—SO ₃ H	sulfo-	-sulfon kislota
Karbon kislotalar tuzi	—COOM	—	-oat kation M ⁺
	—COOM	—	-karboksilat kation
Kislota angidridi	—CO—O—	—	-angidrid
Murakkab efirlar	—COOR	—	-oat**
	—COOR	R-oksikarbonil-	-karboksilat**
Kislota angidridlari (xlorangidridlar)	—COCl	—	-oilxlorid
	—COCl	xloroformil-	-karbonil xlorid
Amidlar	—CONH ₂	—	-amid
	—CONH ₂	karbamoil-	-karboksamid
Nitrillar	—C=N	—	-nitril
	—C≡N	siano-	-karbonitril
Aldegidlar	—CH=O	okso-	-al
	—CH=O	formil-	-karbaldegid
Ketonlar	>C=O	okso-	-on
Spirtlar, fenollar	—OH	gidroksi-*	-ol
Tiollar	—SH	merkpto-	-tiol
Aminlar	—NH ₂	amino-	-amin
Iminlar	=NH	imino-	-imin

* Avval bu guruh "oksi" guruh deb atalgan.

** (boshlang'ich tuzilish) oldida radikalning R nomi keltiriladi.

Radikal-funksional nomlanish. Bunda o'rinbosarli nomlanishda ishlatiladigan prinsiplar qo'llanilib, faqat katta xarakteristik guruhlar nomini ko'rsatishda so'z yasovchi qo'shimchalar ishlatilmaydi. Buning o'rniga bir so'z bilan funksional sinf nomi ko'rsatiladi (1.4-jadval), nomning qolgan qismi esa tegishli radikal bilan ko'rsatiladi.

Ikki valentli xarakteristik guruhlarda esa shu guruhlar bilan bog'langan ikkita radikal ko'rsatiladi. Agar birikmada bir nechta turdagi xarakteristik guruhlar bo'lsa, u holda funksional sinf nomiga 1.4-jadvaldagi boshqa guruhlardan yuqori joylashgan guruh qabul qilinadi. Qolgan barcha guruhlar old qo'shimcha sifatida belgilanadi.

Radikal-funksional nomlanishdagi ayrim funksional sinflar nomi
(kattalikning kamayishiga bo'yicha)

1.4-jadval

Guruh	Funksional sinf nomi
Kislota hosilalaridagi CH RCO—X i RCO ₂ —X	X guruhi bo'yicha: ftorid, xlorid, bromid, yodid, sianid, azid va b.
—CN, —NC	Sianid, izosianid
>C=O	Keton
—OH	Spirit
—SH	Gidrosulfid
—O—OH	Gidroperoksid
—O—	Efir (oddiy) yoki oksid
—S—, >SO, >SO ₂	Sulfid, sulfoksid, sulfon
—F, —Cl, —Br, —I	Ftorid, xlorid, bromid, yodid
—N ₃	Azid

1.3. SISTEMATIK NOMLANISHNING ASOSIY PRINSIPLARI

Birikmalarni nomlash quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

1. Tegishli birikmaga kerakli bo'lgan nomlanishning turi aniqlanadi.
2. Katta xarakteristik guruh aniqlanadi. Tanlangan guruh boshlang'ich tuzilmani aniqlashda va uni raqamlashda belgilovchi rol o'ynaydi.
3. Boshlang'ich tuzilma aniqlanadi, ya'ni katta guruhlarning maksimal sonini saqlagan asosiy uglerod zanjiri yoki asosiy siklik sistema aniqlanadi. Asiklik birikmalar uchun asosiy uglerod zanjiri quyida keltirilgan mezonlar bo'yicha aniqlanadi:

- a) katta guruhlarning maksimal soni;
- b) qo'sh va uch bog'larning maksimal soni;
- d) maksimal uzun zanjir;
- e) o'rinbosarlarning maksimal soni.

4. Boshlang'ich tuzilma va katta xarakteristik guruh nomlanadi.

5. O'rinbosarlar aniqlanadi va nomlanadi.

6. Katta guruh eng kichik raqamga ega bo'lgan holda boshlang'ich tuzilmadagi atomlar raqamlanadi. Agar raqamlash tanlovchiga qulay bo'lmasa, u holda kam lokantlar prinsipi qo'llaniladi, ya'ni zanjir yoki halqani shunday raqamlanadiki, bunda o'rinbosarlar kichik raqamlarga ega bo'lishi kerak bo'ladi. Agar ketma-ketlikda raqamlar soni kichik bo'lsa, u holda bunday lokant ketma-ketlik kichik hisoblanadi, ya'ni 1,2,7-"kichik" 1,3 ga qaraganda.

7. Nomlanishning ayrim bandlari (4 va 5) umumlashtiriladi. Lokant raqamlar old qo'shimcha va so'z yasovchi qo'shimchalardan, kichik harflardan defis bilan ajratib qo'yiladi.

1.3.1. Asiklik uglevodorodlar

To'yingan asiklik uglevodorodlarning boshlang'ich nomi-alkanlar. Ularning birinchi to'rtta vakili (metan, etan, propan, butan) yarim sistematik nomga ega. Qolganlarining nomi esa o'zagidan va so'z yasovchi qo'shimchalardan tuziladi (1.5-jadval).

To'yingan tarmoqlanmagan uglevodorodlar nomi

1.5-jadval

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

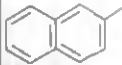




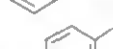

To'yingan tarmoqlangan uglevodorodlarning oxirgi uglerod atomlaridan vodorod atomini ajratishdan hosil bo'lgan bir valentli radikallarni nomlashda boshlang'ich uglevodorodlarning "an" so'z yasovchi qo'shimchasi "il" ga almashtiriladi, masalan, CH_3 -metil, CH_3 - CH_2 - CH_2

$-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2$ -pentil. Oddiy tarmoqlangan radikallar esa quyidagicha nomlanadi: izopropil, izobutil, ikkilamchi butil, uchlamchi butil (1.6-jadval).

Bitta uglerod atomidan ikkita vodorod atomini ajratib olishdan hosil bo'lgan ikki valentli radikallarni nomlashda "iliden" so'z yasovchi qo'shimcha kiritiladi, masalan CH_2 -metilen. Agar ikkita vodorod atomi har xil uglerod atomlaridan ajratib olinsa, u holda hosil bo'lgan radikallar deyiladi: etilen, trimetilen, tetrametilen va h.k. Propilen bundan mustasno (1.6-jadval).

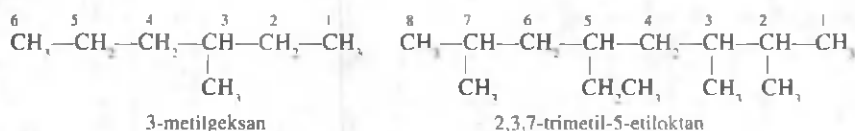
Asosiy uglevodorod radikallari nomi

1.6-jadval

Radikal	Nomi	Radikal	Nomi
Bir valentli			
CH_3-	Metil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	Benzil
CH_3CH_2-	Etil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Fenetil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Propil	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$	Tritil
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	Izopropil		Naftil (2-izomer keltirilgan)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Butil		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	Izobutil		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	Ikkilamchi butil		
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	Uchlamchi butil	Ikki valentli	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Pentil	$-\text{CH}_2-$	Metilen
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	Izopentil	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Etilen
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$	Neopentil	$\text{CH}_3\text{CH} =$	Etiliden
$\text{CH}_2 = \text{CH}-$	Vinil	$\text{CH}_2 = \text{C} <$	Vinil iden
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}-$	Propen-1-il	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Trimetilen
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2-$	Allil	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} =$	Propiliden
$\text{CH} = \text{C}-$	Etinil	$-\text{CHCH}_2-$	Propilen
	Siklopentil	CH_3	
	Siklogeksil	$(\text{CH}_3)_2\text{C} =$	Izopropiliden
	Fenil*		Siklogeksiliden
	Tolil (para-izomer keltirilgan)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-$	Benziliden
			Fenilen
			(orto-izomer ko'rsatilgan)

* keyinchalik belgilanishi C_6H_5 .

Tarmoqlangan alkanlar eng uzun uglerod zanjiriga asoslanib old qo'shimcha qo'shib nomlanadi (1,6-jadval). Zanjir raqamlanganida o'rinbosarlarning lokantlari kichik raqamga ega bo'lishi kerak:



Almashmagan izotuzilmaga ega bo'lgan uglevodorodlar quyidagicha nosistematik nomlanishi mumkin: izobutan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$, izopentan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, neopentan $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, izogeksan $(\text{CH}_3)_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Bitta qo'shbog'li to'yinmagan asiklik uglevodorodlar alken degan boshlang'ich nomga ega. Ular nomidagi "an" so'z yasovchi qo'shimcha "en" ga almashtiriladi. Agar ikkita va undan ortiq qo'shbog'lar bo'lsa, u holda adiyen, atriyen va h.k. so'z yasovchi qo'shimchalar ishlatiladi. Uglerod zanjiri raqamlanganida, qo'shbog' eng kichik lokantga ega bo'lishi kerak:



Bitta uch bog' saqlagan uglevodorodlar alkinlar degan boshlang'ich nomga ega. Uch bog' borligi -in so'z yasovchi qo'shimcha bilan ko'rsatiladi.

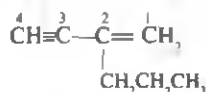
Qo'shbog' va uch bog' saqlaydigan to'yinmagan tarmoqlanmagan asiklik uglevodorodlar -enin, adienin va h.k. kabí so'z yasovchi qo'shimchaga ega bo'ladi. Zanjir raqamlanganida qo'shbog'lar kichik raqamga ega bo'lishi kerak:



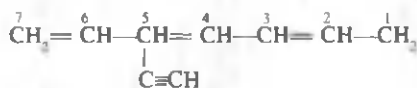
To'yinmagan birikmalarning quyidagi nosistematik nomlanishi saqlanib qoladi: etilen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, asetilen $\text{CH}\equiv\text{CH}$, alley $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, izopren $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$.

To'yinmagan birikmalardan hosil bo'lgan bir valentli radikallarni nomlash qoidasi to'yinganlarga o'xshash, faqat zanjirni raqamlash qo'sh yoki uch bog' yaqin joylashgan uglerod zanjiri tomondan boshlanadi, masalan, buten-3-il $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$.

Tarmoqlangan to'yinmagan asiklik uglevodorodlar tarmoqlanmagan uglevodorodlar nomi bilan nomlanib, zanjirida qo'sh va uch bog'lar soni ko'p bo'lishi kerak. Agar ular bir nechta bo'lsa, u holda eng uzun zanjir tanlanadi, zanjirlar teng bo'lgan holatda esa, qo'shbog'lar soni ko'p bo'lgan zanjir tanlanadi:



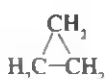
2-propilbuten-1 -in-3



5-etinilseptatrien-1,3,6

1.3.2. Siklik uglevodorodlar

Monosiklik uglevodorodlar to'yingan asiklik uglevodorod nomiga siklo- so'zi qo'shib nomlanadi. Bunday uglevodorodlarning boshlang'ich nomi sikloalkanlar deyiladi. Siklik tuzilishini yozishda uglerod va vodorod atomlari yozilmaydi:



siklopropan



siklopentan

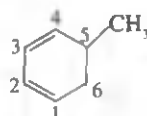


sikiogeksan

To'yinmagan siklik uglevodorodlarni nomlaganda so'z yasovchi qo'shimcha "an" -en, -in, -adiyen va h.k. almashtiriladi:



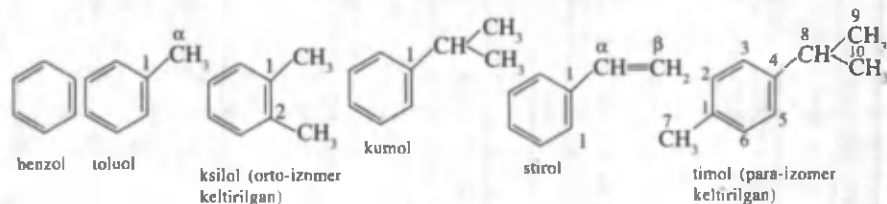
siklogeksen



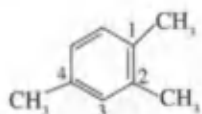
5-metilsiklogeksadien-1,3

Siklik uglevodorodlardan hosil bo'lgan bir va ikki valentli radikallar asiklik uglevodorodlarning radikallari singari nomlanadi (1.6-jadval).

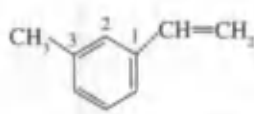
Aromatik qatoridagi uglevodorodlarning boshlang'ich nomi *-arenlar* deyilib, ularning quyidagi nosistematik nomlari saqlanadi:



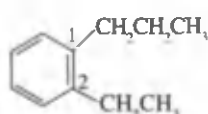
Qolgan almashgan monosiklik arenlar benzol hosilalari deb nomlanadi. O'rinbosarlarning holati kichik raqamlar yoki *o*-(orto), *m*-(meta), va *p*-(para) holat bilan belgilanadi:



1,2,4-trimetilbenzol

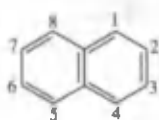


3-metilstirol yoki metilstirol

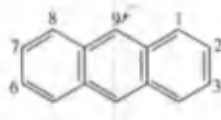


1-propil-2- etilbenzol
yoki *o*-propiletilbenzol

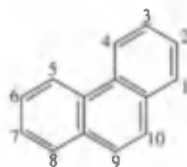
Kondensirlangan arenlarning 30 boshlang'ich tuzilmasidan keng tarqalmani to'rtta:



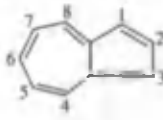
naftalin



antracen

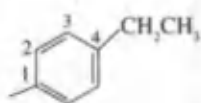


fenantren

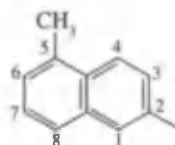


azulen

Benzoldan hosil bo'lgan bir valentli radikal "fenil" deb nomlanadi. Almashgan arenlarning radikali almashgan fenil, naftil va h.k. deb nomlanadi (1.6-jadval). Fenil radikalida raqamlanish boshlanadi, kondensirlangan arenlar radikalida esa boshlang'ich raqamlanish hisobiga erkin valentli uglerod atomiga kichik raqam beriladi:

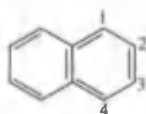


4-etil fenil

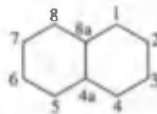


5-metilnafti-2-il

Aromatik sistemalarga qaraganda kam to'yinmagan kondensirlangan uglevdorodlarga tegishli aromatik uglevdorodlarga digidro-, tetragidro va h.k. old qo'shimcha qo'shib nomlari aytiladi: *pergidro*- old qo'shimcha to'liq to'yinmaganligini bildiradi:



1,4-digidronaftalin

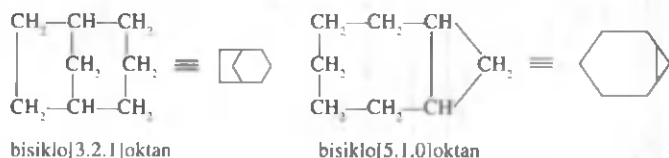


dekagidronaftalin yoki pergidronaftalin

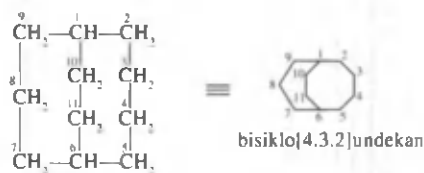
Bunda additiv nomlanish ishlatiladi.

Ko'priqli bisiklik uglevodorodlar. Bunday birikmalarga ikkita halqali, ikkita yoki undan ko'p umumiy atomlarni saqlagan birikmalar kiradi. Molekulaning ikki qismini bog'lovchi valent bog'i, atom yoki tarmoqlanmagan uglerod atomlarining zanjiri ko'priq bo'lishi mumkin. Ko'priq bilan bog'langan ikkita uchlamchi uglerod atomlari "ko'priq boshi" deb ataladi.

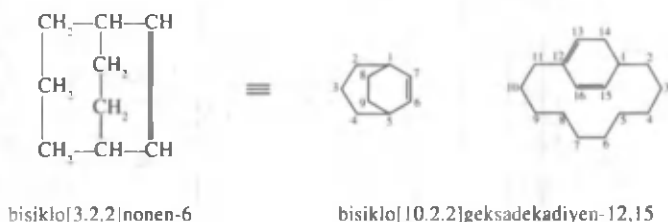
Ko'priqli sistema bo'lganida ochiq zanjirli uglevodorod nomiga bisiklo- old qo'shimcha qo'shiladi. Ko'priq boshini bog'lovchi uchta ko'prikning har qaysisidagi uglerod atomlarining soni kamayib borish tartibida katta qavsda nuqta orqali ko'rsatiladi:



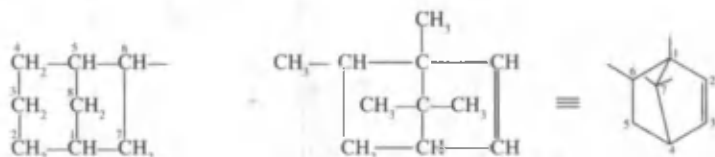
Raqamlash ko'priq boshidagi atomdan boshlanadi va ko'prikning ikkinchi boshiga eng uzun yo'l bilan boriladi. Keyinchalik esa uzun yo'l bilan raqamlanmagan birinchi atomigacha davom ettiriladi va kalta yo'l bilan yaqinlashadi. Boshqacha qilib aytganda, birinchi navbatda katta halqa, keyin esa ko'prikning o'zi raqamlanadi:



To'yinmagan bisiklik uglevodorodlar umumiy qoidalarga binoan nomlanadi:



Radikallar va alkil almashgan ko'priqli uglevodorodlar nomi yuqoridagi qoidaga asosan amalga oshiriladi:

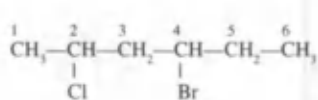


bisiklo[3.2.1]okt-6-il

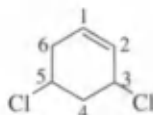
1,6,7,7-tetrametilbisiklo [2.2.1] hepten - 2

1.3.3. Galogen hosilalari

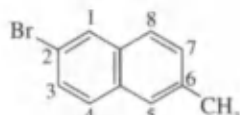
Uglevodorodlar galogen hosilalarini nomlashda boshlang'ich uglevodorodlar nomiga galogeno-(bromo-, xloro- va h.k.) old qo'shimchasini qo'shib o'qiladi. Zanjir yoki halqa raqamlanganda galogenga kichik raqam beriladi. To'yinmagan uglevodorodlarda raqamlash qo'shbog'dan boshlanadi. Kondensirlangan uglevodorodlarning galogenli hosilalarida kondensirlangan sistemalar kabi raqamlanadi.



4-bromo-2-xloroheksan



3,5-dixlorosiklogeksen



2-bromo-6-metilnaftalin

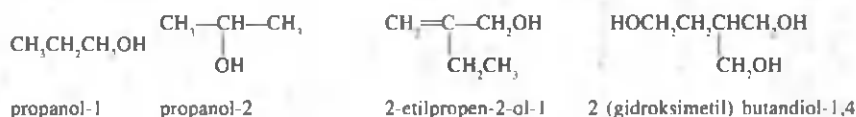
Hamma vodorod atomlarining har xil galogen atomlari bilan almashgan birikmalari nomiga perftoro-, perxloro- va h.k. old qo'shimcha qo'shib nomlanadi, masalan, perxloropropan $\text{CCl}_3\text{-CCl}_2\text{-CCl}_3$, perftoroetilen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Quyidagi trivial nomlar esa saqlanib qoladi: xloroform CHCl_3 , bromoform CHBr_3 , yodoform CHI_3 .

Murakkab bo'lmagan galogen hosilalarning ayrimlari radikal-funksional nomlanish bo'yicha nomlanadi, masalan, izopropilbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, benzilxlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

1.3.4. Spirtlar, fenollar va ularning tuzlari

Bir atomli spirtlar nomida gidroksil guruh birikmada katta bo'lsa, -ol so'z yasovchi qo'shimcha bilan belgilanadi. Ko'p atomli spirtlar nomida -diol, -triol va h.k. so'z yasovchi qo'shimchalar joyi lokantlar

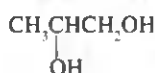
bilan aniqlanadi. Agar gidroksil guruh katta bo'lmasa yoki yon zanjir-
da joylashgan bo'lsa, u holda gidroksi- old qo'shimcha bilan belgila-
nadi:



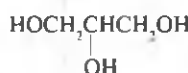
Ko'pgina ko'p atomli spirtlar va fenollar uchun trivial nomlar saqla-
nadi:



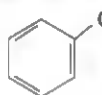
etilenglikol



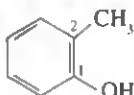
propilenglikol



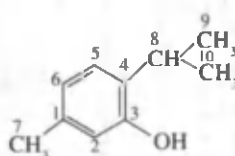
glitserin



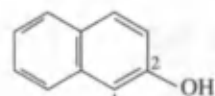
fenol



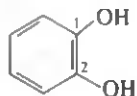
krezol (orto-izomer
keltirilgan)



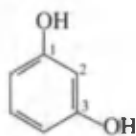
timol



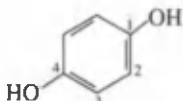
naftol (2-izomer
keltirilgan)



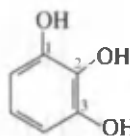
pirokatexin



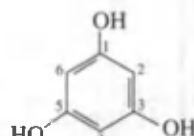
rezorsin



gidroxinon

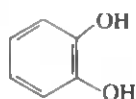


pirogallol

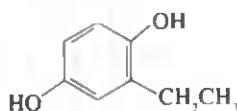


floroglucin

Birikmadagi o'rinbosar gidroksil guruhga nisbatan katta bo'lmasa u holda bunday trivial nomlanishni almashgan fenollarga ishlatish
mumkin:



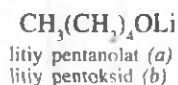
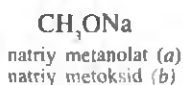
2-xlorofenol



etilgidroxinon

Radikallarni nomlashda radikal nomiga -oksi qo'shimchasini qo'shib
o'qiladi, ya'ni alkiloksi-, ariloksi-. Masalan. metoksi- $\text{CH}_3\text{O}-$, etoksi-
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$, izo-propoksi- $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$, butoksi- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

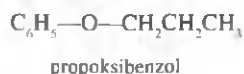
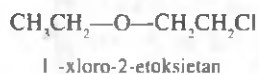
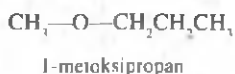
Anion va kationlardan tarkib topgan spirtlar va fenollar tuzlarini nomlashda birinchi navbatda anion, so'ngra kation nomlanadi. Anion ikki usul bilan nomlanadi: (a) spirtlar va fenollar nomidagi **-ol** so'z yasovchi qo'shimcha -iloksini -iloksidga almashtirib, tegishli radikal nomi o'qiladi (b):



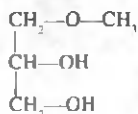
Kamdan-kam spirtlarning tuzlari radikal-funksional nomi bilan nomlanadi, masalan, natriy etilat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, aluminiy triizopropilat $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$.

1.3.5. Oddiy efirlar

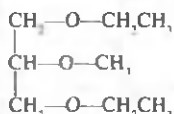
ROR¹ turdagi birikmalar oddiy efirlar deyiladi. R radikalga to'g'ri keladigan uglevodorod nomiga R¹O-radikalni belgilovchi so'z yasovchi qo'shimcha qo'shib nomlanadi.



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

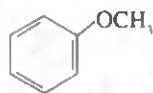


3-metoksipropandiol-1,2 (a)
1-O-metilglitserin (b)

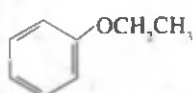


2-metoksi-1,3-dietoksipropan (a)
2-O-metil-1,3-di-O-etilglitserin (b)

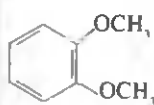
Aromatik radikallarni saqlovchi ayrim efirlar trivial nomini oladi:



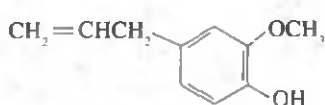
anizol



fenetol

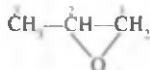


veratrol

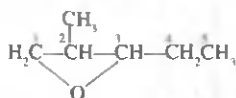


evgenol

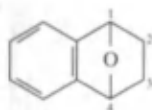
Halqali oddiy efirlar geterohalqali birikmalar singari nomlanishi mumkin: ayrim holatlarda esa -o- guruhlanish uchun epoksi- old qo'shimcha ishlatiladi:



1,2-epoksiopropan



2-metil-1,3-epoksipentan

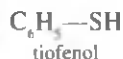
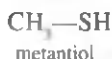


1,2,3,4-tetragidro-1,4-epoksinaftalin

Boshqa sinf birikmalarga qaraganda, oddiy efirlar uchun ko'proq radikal-funksional nomlanish ishlatiladi. Bunda radikallar nomiga (alifbo tartibida) efir so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan, metiletilefir $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$.

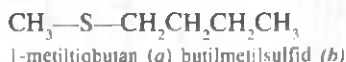
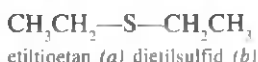
1.3.6. Oltingugurt saqlovchi birikmalar

-SH guruhni saqlovchi birikmalar tiollar deyiladi. Agar SH guruh katta bo'lsa, u holda boshlang'ich tuzilma nomiga tiol so'z yasovchi qo'shimcha qo'shiladi. Boshqa katta guruh bo'lganida SH guruh merkaptoto-oid qo'shimcha bilan belgilanadi. Ayrim hollarda fenollarning triyal nomi bilan -tio oid qo'shimcha ishlatiladi:



Tiollar tuzlari gidroksil birikmalarning tuzlari kabi nomlanadi: -olyat so'z yasovchi qo'shimcha o'rniga -tiolyat, oksid o'rniga sulfid so'z yasovchi qo'shimcha ishlatiladi. Masalan, natriy etantiolyat (yoki etilsulfid) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SNa}$.

RSR' birikmalar sulfidlar deyiladi ("tioefir" deb nomlash tavsiya etilmaydi) va oddiy efirlar kabi nomlanadi: R-oksi oid qo'shimcha o'rniga alkiltio yoki ariltio kabi oid qo'shimchalar ishlatiladi (a):

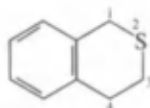


radikal-funksional nomlanish bo'yicha radikallar nomiga sulfid so'zi qo'shib o'qiladi (b):

S halqali sulfidlarni oddiy efirlar singari tegishli gidrohalqali birikmalar kabi nomlash yoki karbohalqali birikma nomiga tia- oid qo'shimcha ishlatib nomlash mumkin:



tiasiklopentan



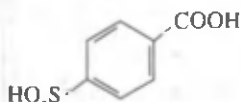
1,2,3,4-tetragidro-2-tianaftalin

$R-SO-R'$ va $R-SO_2-R'$ lar nomi sulfoksidlar va sulfonlar deyiladi. Radikallar nomiga sulfoksid va sulfon kabi so'zlar qo'shib nomlanadi, masalan, dimetilsulfoksid $CH_3-SO-CH_3$, feniletilsulfon $C_6H_5-SO_2-CH_2CH_3$.

$R-SO_3H$ turdagi birikmalar sulfon kislotalar deyiladi. SO_3H guruhi -sulfon kislota so'z yasovchi qo'shimcha bilan, guruhdan boshqa katta guruh bo'lsa - sulfo old qo'shimchasi bilan ko'rsatiladi:

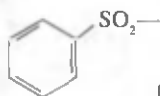


propan-1-sulfon kislota

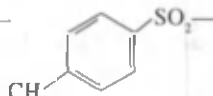


p-sulfobenzoyl kislota

Gidroksil guruhni yo'qotish bilan sulfon kislotalardan hosil bo'lgan RSO_2 radikallar R-sulfonil deyiladi yoki sulfon kislota so'z yasovchi qo'shimcha sulfonilga almashtirib o'qiladi. Ayrim radikallarga qisqartirilgan nomlar ishlatiladi:



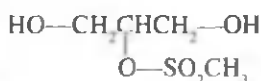
fenilsulfonil
yoki benzol-
sulfonil



1-toluolsulfonil



metil sulfonil yoki
metansulfonil (mezil)



2-O-mezilglitserin

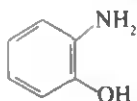
1.3.7. Aminlar, nitro- va nitrozobirikmalar

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

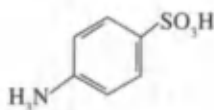
Birlamchi aminlarni nomlashda radikal nomiga (a) yoki boshlang'ich tuzilmaga (b) -amin so'z yasovchi qo'shimchasi qo'shiladi. Masalan, $CH_3CH_2CH_2NH_2$ propilamin (a) yoki propanamin-1 (b). a usul oddiy moddalar hosilalarini, b usul esa murakkab halqali birikmalarni nomlashda ishlatiladi. NH_2 guruh katta bo'lmagan holda u amino- old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



2-aminoetanol

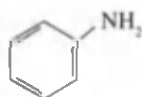


o-aminofenol

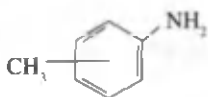


p-aminobenzolsulfon kislotasi

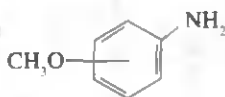
Ayrim aminlar o'zining trivial nomlarini saqlaydi:



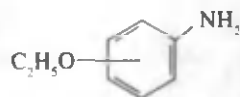
anilin



toluidin (o-, m-, p-)



anizidin (o-, m-, p-)

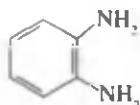


fenetidina (o-, m-, p-)

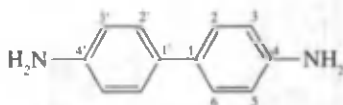
Hamma aminoguruhlar alifatik zanjirga yoki poli- halqali yadroga birikkan birlamchi diaminlar va poliaminlarni nomlashda boshlang'ich tuzilmaga yoki ko'p valentli radikal nomiga -diamin, triamin va h.k. kabi so'z yasovchi qo'shimchalar qo'shib o'qiladi. "Benzidin" degan trivial nom saqlanadi:



butandiamin-1,4 yoki tetrametilendiamin

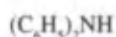


o-fenilendiamin



benzidin

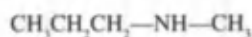
Simmetrik ikkilamchi va uchlamchi aminlar alkil radikallar nomiga -amin so'z yasovchi qo'shimcha bilan di- yoki tri qo'shimchalarni qo'shib o'qiladi. Nosimmetrik birikmalar esa N-almashgan birlamchi aminlar nomi kabi nomlanib, boshlang'ich birlamchi amin sifatida murakkab radikalga ega bo'lgan birikma tanlab olinadi:



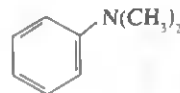
difenilamin



triethylamin



N-metilpropilamin



N,N-dimetilanilin

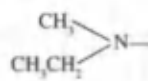
$\text{RNH}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, $\text{RR}'\text{N}-$ aminlarning radikallari almashgan aminlar kabi nomlanadi yoki aminlarning trivial nomlariga "o" harfi qo'shib nomlanadi:



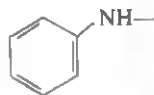
metilamino



dietilamino



N-metil-N-etilamino-



anilino-

$RR'C=NH$ birikmalarning boshlang'ich nomi – iminlar. Bunday birikmalarni nomlashda boshlang'ich tuzilmaga –imin so'z yasovchi qo'shimchasi qo'shib yoki ikki valentli radikalning $RR'C=$ nomiga –amin so'z yasovchi qo'shimchasi (*b* usul) qo'shib o'qiladi. $RR'C=NR''$ Schiff asoslari *b* usul bo'yicha nomlanadi:



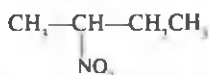
butanimin-1 (*a*), butilidenamin (*b*)



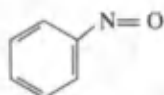
N-etilidenmetilamin (*b*)

Nitrobirikmalar nitro- old qo'shimchasini qo'shib nomlanadi.

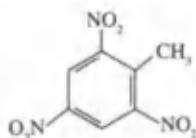
Nitrozobirikmalar esa nitrozo old qo'shimchasini qo'shib nomlanadi:



2-nitrobutan



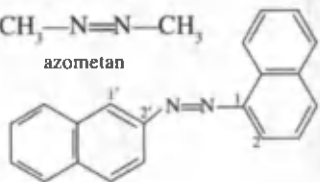
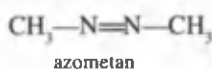
nitrozobenzol



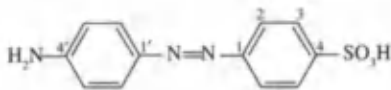
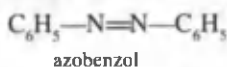
2,4,6-trinitrotoluol

1.3.8. Azobirikmalar

$R-N=N-R'$ turdagi birikmalar azobirikmalar deyilib, almashmagan boshlang'ich molekula nomiga azo- old qo'shimchasini qo'shib nomlanadi. Azoguruh kichik lokantga ega bo'ladi:

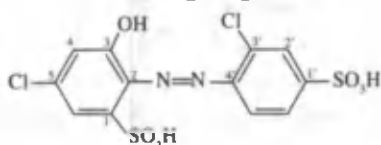


1,2'-azonaftalin



4'-aminoazobenzol-4-sulfon kislotasi

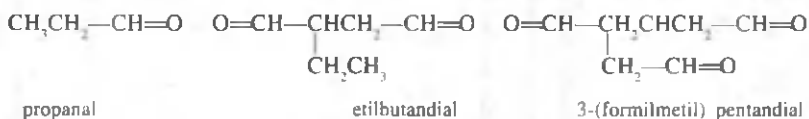
Agar radikallar R va R' bir xil almashmagan boshlang'ich molekuladan tuzilgan bo'lsa va birikmada xarakteristik guruhlar soni bir xil bo'lsa, unda almashmagan azobirikmaning nomi oldiga azodi- old qo'shimcha qo'shiladi, undan oldin esa boshqa o'rinbosarlarning old qo'shimchasi sanab o'tiladi. Old qo'shimcha, shuningdek, azoguruh imkoniyat boricha kichik lokantga ega bo'lishi kerak:



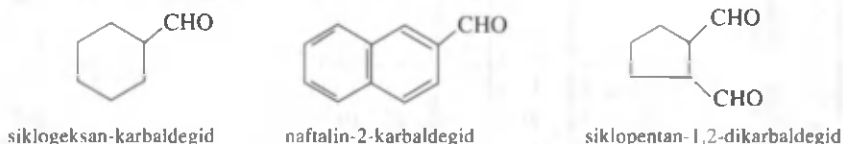
3-gidroksi-3',5-dixloro-2,4'-azodibenzolsulfon kislotasi

1.3.9. Aldegidlar, ketonlar, asetalldar

—CH=O guruhni saqlovchi birikmalar aldegidlar deyiladi. Agar aldegid guruhi katta bo'lsa, u —al so'z yasovchi qo'shimcha bilan belgilanadi. Zanjirni raqamlash aldegid guruhidan boshlanadi. Dialdegidlar nomlanganida boshlang'ich tuzilma nomiga qo'shiladi. Agar CHO guruh katta bo'lmasa yoki asosiy zanjirda joylashmagan bo'lsa, formilold qo'shimchasi ishlatiladi:



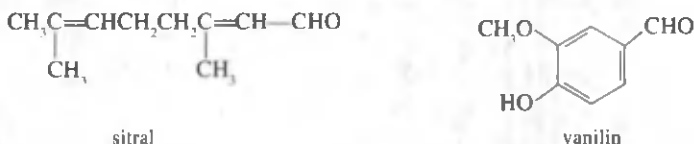
C halqali aldegidlarda esa halqali sistemaning nomiga *karbaldegid* so'z yasovchi qo'shimchasi qo'shib o'qiladi:



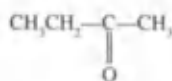
Agar aldegidga to'g'ri keladigan karbon kislota trivial nomga ega bo'lsa, u holda aldegid ham shu nomga ega bo'ladi:



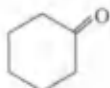
Quyidagi trivial nomlar saqlanib qoladi:



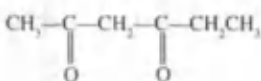
Ikkita uglerod atomi bilan bog'langan karbonil guruhini >C=O saqlovchi birikmalar ketonlar deyiladi. Agar zanjirda boshqa katta guruh bo'lmasa, u holda ketonlar nomlanganda —on so'z yasovchi qo'shimchani qo'shib nomlanadi, katta guruh bo'lsa, okso- old qo'shimcha qo'shiladi:



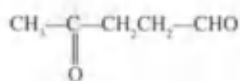
butanon



siklogeksanon



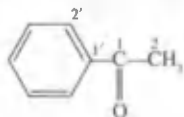
geksandion-2,4



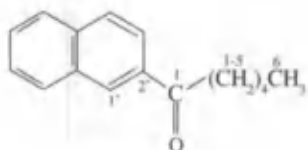
4-oksopental

CH_3COCH_3 uchun "aseton" degan trivial nom saqlangan.

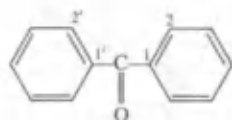
Agar karbonil guruhi benzol yoki naftalin halqaga biriktirilgan bo'lsa, u holda anil radikalidagi $\text{R}-\text{CO}-$ qo'shimcha -il ofenon yoki -onafton so'z yasovchi qo'shimchasi almashtirib o'qiladi (1.7-jadval):



asetofenon



2-geksanonafton

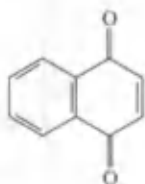


benzofenon

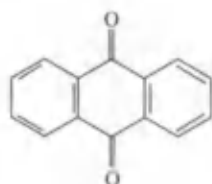
Aromatik birikmalarda ikkita $-\text{CH}=\text{}$ bo'lakchasini $>\text{C}=\text{O}$ guruhiga almashtirish va qo'shbog'larning qayta guruhlanishidan hosil bo'lgan birikmalar diketonlar deyiladi. Ular aromatik birikma nomiga -xinon so'z yasovchi qo'shimchasi qo'shib nomlanadi:



p-benzoxinon



naftoxinon-1,4

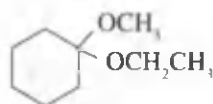


antraxinon-9,10

$>\text{C}(\text{OR})(\text{OR}')$ guruhni saqlovchi aldegid va ketonlarning hosilalari asetallar deyilib, ular tegishli uglevodorodlarning dialkoksi hosilalari singari nomlanadi (a) yoki asetal degan so'zdan oldin R va R' radikallar nomi o'qiladi, so'ngra aldegid va ketonning nomi keltirildi (b):



1, 1 - dietoksiopropan (a),
propion aldegidi-dietilasetal (b)



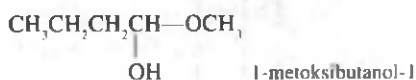
1 - metoksi 1-etoksisiklogeksan (a)
siklogeksanning metiletilasetali (b)

Kislotalarning nomi	Asil radikallari		
	sistematik	trivial	trivial nomi
To'yingan alifatik monokarbon kislotalar			
Metan	Chumoli (formic)*	Formil	HCO—
Etan	Sirka (acetic)*	Asetil	CH ₃ CO—
Propan	Propion	Propionil	CH ₃ CH ₂ CO—
Butan	Moy (butyric)*	Butiril	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO—
2-Metilpropan	Izomoy (izobutyric)*	Izobutiril	(CH ₃) ₂ CHCO—
Pentan	Valerian	Valeril	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO—
3-Metilbutan	Izovalerian**	Izovaleril	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO—
Dodekan	Laurin**	Lauroil	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO—
Tetradekan	Miristin**	Miristoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO—
Geksadekan	Palmitin**	Palmitoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO—
Oktadekan	Stearin**	Stearoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO—
Eykozan	Araxin**	Araxinoil	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CO—
To'yingan alifatik dikarbon kislotalar			
Etandi	Oksalat (oxalic)	Oksalil	—CO—CO—
Propandi	Malon	Malonil	—COCH ₂ CO—
Butandi	Kaxrabo (succinic)	Suksinil	—CO(CH ₂) ₂ CO—
Pentandi	Glutar	Glutaril	—CO(CH ₂) ₃ CO—
Geksandi	Adipin	Adipoil	—CO(CH ₂) ₄ CO—
To'yinmagan alifatik kislotalar			
Propen-2-	Akril	Akrilloil	CH ₂ =CHCO—
2-Metilpropen	Metakril	Metakriloil	CH ₂ =C(CH ₃)CO—
Buten-2- (E)	Kroton	Krotonoil	CH ₃ CH=CHCO—
Buten-2- (z)	Izokroton	Izokrotonoil	CH ₃ CH=CHCO—

* qavsda kislotalarning inglizcha trivial nomlari keltirilgan.

** sistematik nomlarni ishlatish tavsiya etiladi.

>C(OH)(OR) guruhni saqlovchi aldegid va ketonlarning hosilalari spirtlarning alkoksi hosilalari singari nomlanadi:

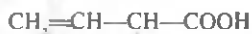


1.3.10. Karbon kislotalar

Alifatik karbon kislotalarni nomlashda boshlang'ich uglevodorod nomiga kislota so'zi qo'shib o'qiladi, dikarbon kislotalarda esa —dikislota so'zi qo'shiladi. Zanjirni raqamlash karboksil guruhidagi uglerod atomidan boshlanadi:



geptan kislota



2-propilbuten-3- kislota



oktandi kislota

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

—C(O)OOH guruhini saqlovchi kislotalar peroksikislotalar deyiladi. Ularni nomlashda tegishli karbon kislota nomiga peroksi- old qo'shimchasi qo'shib o'qiladi.

1.3.11. Karbon kislotalar hosilalari

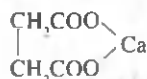
Karbon kislotalarning neytral tuzlarini nomlashda kislotaning anioni va kationi nomlari keltiriladi. Kislota anionlarining nomida esa alkil radikalining nomidagi —il so'z yasovchi qo'shimchasi —at ga almashtiriladi. Kislotadan hosil bo'lgan anion R-karboksilat deyiladi:



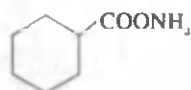
kaliy asetat



natriy heptanoat



kalsiy suksinat

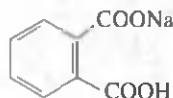


ammoniy siklogeksankarboksilat

Dikarbon kislotalarning nordon tuzlari neytral tuzlar kabi nomlanadi. Vodород ioni borligini anion nomi oldiga gidro degan old qo'shimcha qo'shib ko'rsatiladi:



kaliy gidrogeptandioat

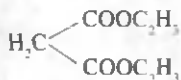


natriy gidroftalat

Karbon kislotalarning murakkab efirlari tuzlar kabi nomlanadi, faqat kation nomi o'rniga anion nomi oldida tegishli alkil yoki aril nomi ishlatiladi:



propilasetat yoki sirka kislotaning propil efiri



dietilmalonat



benzilbenzoat

Karbon kislotalarni nomlashda asil radikali nomidan so'ng galogenid nomi yoziladi:



asetilxlorid



geksanoilbromid



benzoiliodid



tozilxlorid

Kislotalarning simmetrik anhidridlarini nomlashda tegishli kislotalar nomlaridagi kislota so'zini anhidridga almashtirib o'qiladi:



sirka anhidridi

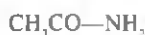


geksan anhidridi



benzoy anhidridi

Azot atomiga biriktirilgan bitta, ikkita yoki uchta asil guruhini saqlovchi birikmalar amidlar deyiladi (birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi bo'lishi mumkin). Almashmagan NH_2 guruhi birlamchi amidlarining nomi tegishli -oil (yoki -il) so'z yasovchi qo'shimchani amidga almashtirib keltiriladi. Karbon kislota degan so'z yasovchi qo'shimchaga ega kislotadan hosil bo'lgan aldegidlar karboksamid degan so'z yasovchi qo'shimchaga ega bo'ladi. Sulfon kislotalarning amidlari sulfonamid so'z yasovchi qo'shimchaga ega bo'lib, tegishli kislota nomi bilan ataladi:



asetamid



geptanamid

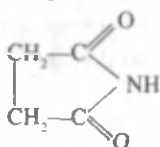


siklopropankarboksamid

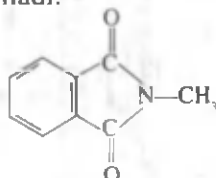


benzolsulfonamid

Azot atomiga dikarbon kislotaning ikkita asil guruhi biriktirilgan imidlar deb ataluvchi birikma hosil bo'ladi. Bularni nomlashda -imid so'z yasovchi qo'shimchasi ishlatiladi:



suksinimid

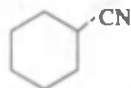


N-metilfthalimid

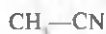
$\text{-C}\equiv\text{N}$ guruhini saqlovchi birikmalar nitrillar deb ataladi. Ularni nomlashda boshlang'ich uglevodorod nomiga -nitril so'z yasovchi qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Agar molekula tarkibida -CN guruhidan ko'ra katta guruh bo'lsa, u holda nitril guruhi siano- old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



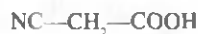
geksanonitril



siklogeksankarbonitril



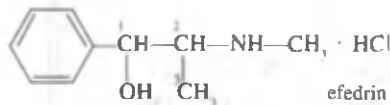
asetonitril



sianosirka kislota

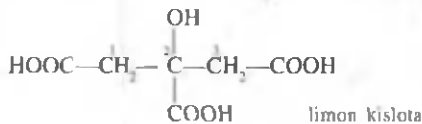
Organik birikmalarni yuqoridagi qoidalarga rioya qilgan holda nomlashga bir nechta misol keltiramiz.

1-misol. Efedrin molekulasida katta xarakteristik guruh hisoblanadi: boshlang'ich tuzilma sifatida uchta uglerod atomidan iborat zanjir tanlanadi-*propan*.



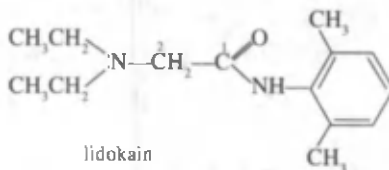
Katta bo'lmagan o'rinbosarlar fenil va metilamino old qo'shimchalari bilan ifodalanadi va tegishli 1 va 2 lokantlarga ega bo'ladi. To'liq nomi quyidagicha: 2-metilamino-1-fenilpropanol-1 gidroxlorid.

2-misol. Limon kislotasi tarkibida uchta katta xarakteristik guruh mavjud, hammasi karboksil guruhi. Uchta guruhdagi boshlang'ich tuzilma -bu propan (pentan uzun zanjir bo'lsa-da, u faqat ikkita katta guruhni o'z ichiga oladi).



COOH guruhidagi uglerod atomi boshlang'ich tuzilmaga kirmagani uchun uni nomlashda -karbon kislotasi degan so'z yasovchi qo'shimcha ishlatiladi. Shunday qilib, limon kislotaning to'liq nomi: 2-gidroksi propan-1,2,3-trikarbon kislotasi.

3-misol. Lidokain molekulasidagi ikkita funksional guruhdan kat-tasi bu amid guruhi, chunki uning tarkibiga uglerod atomi bilan bog'langan amid guruhi kiradi.

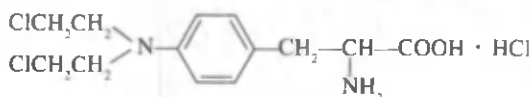


Lidokainning to'liq nomi: 2'6'-dimetil-2-(diethylamino)asetanilid.

4-misol. Saraton kasalligiga qarshi ishlatiladigan vosita sarkolizin-da boshlang'ich tuzilma sifatida propan bo'ladi, chunki bunday zanjir tarkibiga katta xarakteristik guruh kiradi.

C-3 atomiga fenil o'rinbosar birlashtirilgan, uning para holatida di (2-xloroetil) amin deb nomlanuvchi (ClCH₂CH₂)₂N) guruh joylashgan. Shunday qilib, sarkolizinning to'liq sistematik nomi quyidagicha:

2-amino-3-[n-[di-(2-xloroetil)amino]fenil] propan kislotasi gidroxlorid.



2 - b o b

DELOKALLANGAN KIMYOVIY BOG' VA ORGANIK BIRIKMALARDAGI ATOMLARNING O'ZARO TA'SIRI

2.1. DELOKALLANGAN KIMYOVIY BOG'

Delokallangan bog' – bu molekular orbitali ikkita va undan ortiq atomlarni o'z ichiga olgan kovalent bog'dir.

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

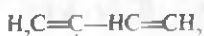
2.1.1. Ochiq zanjirli ta'sirlangan sistemalar

Bir nechta atomlarning p -orbitallari o'zaro qoplanib, umumiy π -elektron sistemani hosil qiladi. Atomlarning bunday o'zaro ta'siri ta'sirlanish deyiladi. Ta'sirlanish – bu gibridlanmagan p -orbitallarning qoplanishi natijasida molekulada yagona delokallangan elektron bulutining hosil bo'lishidir. Delokallangan molekular orbitalari ikkita yoki ko'p π -bog'larga taalluqli bo'lishi mumkin. ta'sirlanishning bunday turi π , π -ta'sirlanish deyiladi:

π , π – ta'sirlangan sistemalar



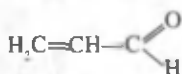
butadiyen-1,3



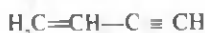
izopren



geksatriyen-1,3,5



akrolein



vinilasetilen



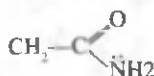
akrilonitril

Agar ta'sirlanishda π - bog' hamda qo'shni atomidagi p -orbital ishtirok etsa, bunday ta'sirlanish ρ , π -ta'sirlanish deyiladi:

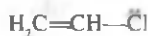
ρ , π - ta'sirlangan sistemalar



vinilmetil efir



asetamid



vinilxlorid



allil-radikal

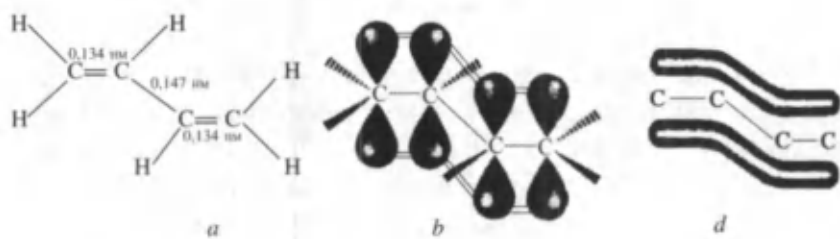


allil-kation



allil-anion

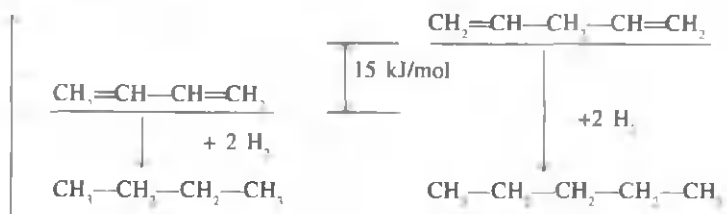
π,π -ta'sirlanish. π,π -ta'sirlangan sistemalarning oddiy vakili uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'lgan butadiyen-1,3 dir. Elektronografiya usuli yordamida uglerod va vodorod atomlari bitta tekislikda joylashganligi aniqlangan. σ -bog'larning barchasi shu tekislikda joylashib yagona σ -skeletni hosil qiladi. Qo'sh bog' bilan bog'langan uglerod atomlari orasidagi masofa (0,134 nm) etilen molekulasidagi C=C atomlar orasidagi (0,133 nm) masofaga qaraganda uzunroq. C-2-C-3 bog'larning uzunligi (0,147 nm) etandagi C-C atomlar orasidagi bog'ning uzunligiga (0,154 nm) qaraganda ancha qisqa (1-rasm, a). Har qaysi uglerod atomining gibridlanmagan p -orbitali σ -skeletning tekisligiga perpendikular, bir-biriga esa parallel. Bu ularning o'zaro qoplanishiga va yagona π -elektron bulutining hosil bo'lishiga sharoit yaratib beradi (1-rasm, b, d).



1-rasm. Butadiyen-1,3 molekulasida ta'sirlangan sistema: a — C—C-bog'ning uzunligi; b — p -AO qoplanishi; d — delokallangan π -MO

Ta'sirlangan sistemada π -elektronlarning delokallanishiga olib keladigan p -atom orbitallarining qo'shimcha qoplanishi energiya ajralishi bilan boradi, shu bois ta'sirlangan sistemalar kam energiya zahirasiga ega bo'ladi. Shuning uchun ajratilgan qo'sh bog'li birikmalarga qaraganda bunday sistemalar turg'un hisoblanadi.

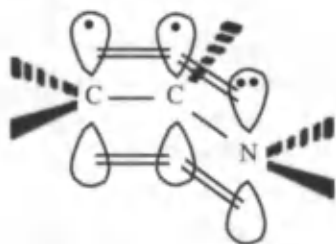
Termodinamik turg'unlik darajasini aniqlash uchun turli-tuman alkenlar va diyenlarning gidrogenlanish issiqligini solishtirish kerak. Masalan, buten-1 ning butangacha gidrogenlash issiqligi 127 kJ/mol ga teng. Pentadiyen-1,4 (ajratilgan qo'sh bog'li sistema)ni pentangacha gidrogenlash issiqligi 254 kJ/mol ga teng, ya'ni ikki marta ko'p energiya sarflanadi. Butadiyen - 1,3 ni butangacha gidrogenlash issiqligi 239 kJ/mol ga teng, ya'ni 15 kJ/mol miqdorda kam sarflanadi. Bu esa ta'sirlangan diyen ta'sirlanmaganga qaraganda turg'unroq ekanligini bildiradi (2-rasm).



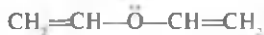
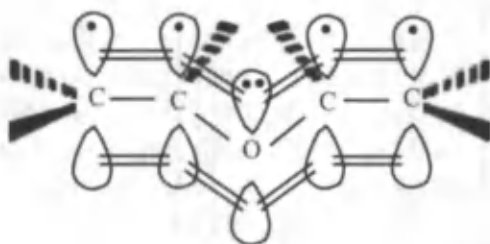
2-rasm. Ta'sirlangan va ajratilgan bog'li diyenlarni gidrogenlashda ajralib chiqayotgan issiqlik miqdorining farqi.

Hamma to'plagan π -bog'lar energiyasi bilan o'zaro ta'sirlangan bog'lar energiyasi ayirmasining farqi ta'sirlanish energiyasi deyiladi (delokallanish energiyasi). Butadiyen-1,3 uchun bunday energiya qiymati kichik (15 kJ/mol). Ta'sirlangan zanjir o'zida bir nechta qo'shbog'ni saqlashi mumkin. Ta'sirlangan zanjir qanchalik uzun bo'lsa, hirikma shuncha turg'un bo'ladi.

p, π -ta'sirlanish. Qo'sh (yoki uch) π - bog' orbitali qo'shni atomining p-orbitali bilan qoplanib yagona delokallangan π -elektronli sistema hosil bo'lsa, bunday ta'sirlanish p, π -ta'sirlanish deyiladi. U C=C-X bo'lakchani saqlagan molekullarda bo'lishi mumkin (X-kovalent bog'ning hosil bo'lishida ishtirok etmaydigan erkin elektron juftiga ega bo'lgan geteroatom). Bularga vinil dimetilamin hamda divinil efiri misol bo'ladi:



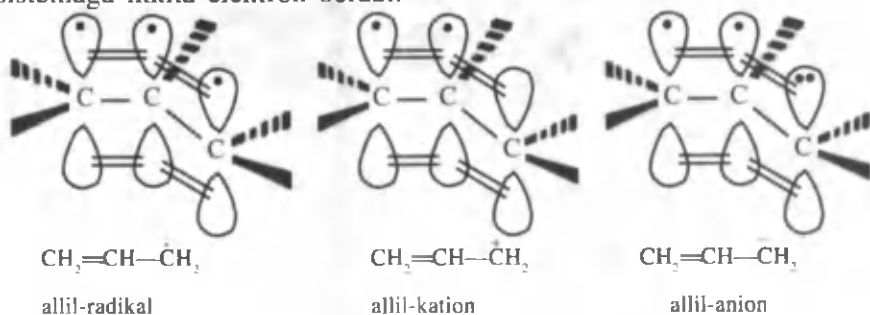
vinildimetilamin



divinil efir

Uglerod atomi radikal, kation yoki anionga aylangan holda qo'shbog' bilan p, π -ta'sirlanishda ishtirok etishi mumkin. Bunda uglerod atomi sp^3 -gibridlangan holatidan sp^2 holatga o'tadi. Bunday sistemalarga allil erkin radikallar, allil kationlar va anionlar misol bo'ladi. Allil radikalda uglerod atomining p-atom orbitalida bitta elektron mavjud;

allil kationida lokant (qo'sh) p-orbital ta'sirlanishda ishtirok etadi. Allil anionida manfiy zaryadga ega bo'lgan uglerod atomi ta'sirlangan sistemaga ikkita elektron beradi:



Bunday zarrachalarda elektron bulutining delokallanishi ularni nisbiy turg'unlikka olib keladi.

2.1.2. Yopiq zanjirli ta'sirlangan sistemalar

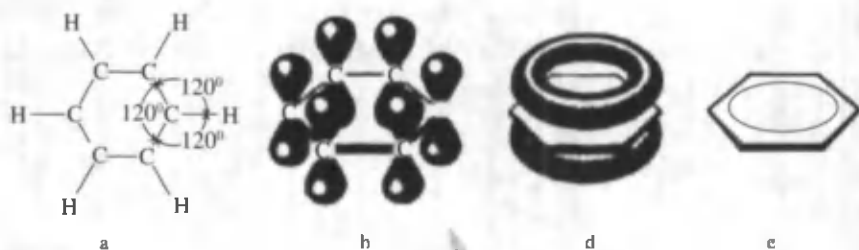
Yopiq zanjirli ta'sirlangan sistemalarni saqlagan birikmalar katta ahamiyatga ega. Bunday birikmalar to'yinmaganlik darajasi yuqori bo'lishiga qaramay oksidlovchilar va haroratga ancha turg'un, ularda birikish emas, balki o'rin olish reaksiyalariga moyilligi ko'proq. Aromatik birikmalar ochiq zanjirli ta'sirlangan sistemalarga qaraganda yuqori termodinamik turg'unlikka ega. Ayrim hollarda ba'zi halqali birikmalar qulay sharoitda aromatik birikmalarga o'tishi mumkin.

Aromatik birikmalarga birinchi navbatda benzol, shuningdek, tuzilishi va kimyoviy xossalari bilan o'xshash bo'lgan moddalar kiradi. Shu bilan birga aromatik birikmalar tuzilishiga ko'ra benzoldan farq qilishi mumkin. Yopiq zanjir faqat uglerod atomidan (karbosiklik) iborat bo'lishi bilan birga turli geteroatomlarni saqlashi ham mumkin (geterohalqali birikmalar). π -elektronlar umumiy yopiq sistema π , π hamda ρ , π -ta'sirlanish bilan hosil bo'lishi mumkin. Bunday ta'sirlangan sistemalarning umumiy hossalari aromatik tushuncha bilan belgilanadi.

Aromatik birikmalarning vakili – benzol. 1865-yili F.A. Kekule tomonidan benzolni ikkita tuzilish formulasi bilan ko'rsatish taklif etilgan:



Kekule tuzilmasi



3-rasm. Benzol molekulasining tuzilishi

Oltita sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari benzol molekulasining skeletini tashkil etadi. Hamma C–C va C–H bog‘lar bir tekislikda yotadi (3-rasm, a). Gibridlanmagan oltita p - orbitallari molekula tekisligiga perpendikular bo‘lib, bir-biriga parallel. Ularning o‘zaro qoplanishi natijasida umumiy π -elektron buluti hosil bo‘ladi, ya‘ni aylana ta’sirlanish ro‘y beradi (3-rasm, b). π -elektron bulutining halqali sistemasi butun halqali sistema bo‘yicha teng taqsimlangan. Umumiy π -elektron buluti tekislikning usti va ostida joylashgan (3-rasm, d, e).

Benzolning o‘zaro ta’sirlanish energiyasi 151 kJ/mol ga teng. Benzolning aromatik tuzilishini buzish uchun shuncha miqdorda energiya sarflash lozim.

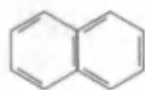
Siklik ta’sirlangan sistemalar nazariy va eksperimental natijalarini o‘rganish shuni ko‘rsatdi-ki, yopiq zanjirli barcha sistemalar aromatik xususiyatga ega bo‘lmasligi mumkin ekan.

Birikma quyidagi aromatik mezonlarga javob bergandagina aromatik xossaga ega bo‘ladi;

- Yassi halqali σ -skeleti bo‘lsa;
- Halqadagi barcha atomlarni qamrab oladigan yagona ta’sirlangan π -elektron sistema bo‘lsa;
- Xyukkel qoidasiga binoan sistemasi $4n+2\pi$ elektron bo‘lsa, bu yerda $n=1,2,3$ va h.k. halqalar soni.

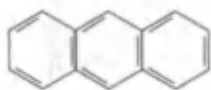
Benzol barcha aromatik mezonlarga javob bergani uchun aromatik xossaga ega. Siklobutadiyen ($4n+2=4$; $n=0,5$) yoki siklooktatetrayen ($4n+2=8$; $n=1,5$) Xyukkel qoidasiga javob bermaydi, shuning uchun ular aromatik xossaga ega emas.

Kondensirlangan benzol halqalaridan tashkil topgan naftalin, antrasen, fenantren kabi birikmalar ham aromatiklikning barcha mezonlariga javob beradi.

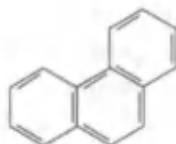


naftalin

10 π -elektron, $\pi = 2$



antrasen



fenantren

14 π -elektron, $\pi = 3$

Bunday birikmalarda barcha uglerod atomlari sp^2 - gibrirlangan holatda bo'lib, ularning p -orbitallari bir-biri bilan qoplanishidan hosil bo'lgan π -elektron buluti halqadagi barcha uglerod atomlarini o'ziga qamrab oladi va π -elektronlar soni Xyukkel qoidasiga javob beradi. Ko'pgina polihalqali aromatik uglevodorodlar kanserogen xossaga ega bo'lgani uchun hozir jadal o'rganilmoqda. Ba'zi kanserogen aromatik birikmalar tamaki tutunida borligi aniqlangan.

Benzol tuzilishiga ega bo'lmagan aromatik birikmalar. Olti a'zoli halqaga ega bo'lmagan ba'zi halqali ta'sirlangan sistemalar aromatik mezonlarga javob berib, aromatik xususiyatga ega bo'ladi. Shuningdek, ayrim karbokationlar va karbonionlar ham aromatik xususiyatga ega.

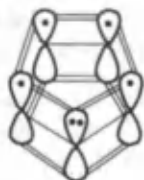
Siklopentadiyen molekulasi uglerod atomining biri sp^3 - gibrirlangan holatda bo'lib, bo'sh gibrirlanmagan p -orbitalga ega emas. Lekin metilen guruhidagi vodorod atomlari harakatchan. Siklopentadiyenga tetragidrofuran ishtirokida natriy yoki 1, 2-dimetoksietan ishtirokida natriy gidrid ta'sir ettirilganda kation ajralib, siklopentadiyenil-ion hosil bo'ladi:



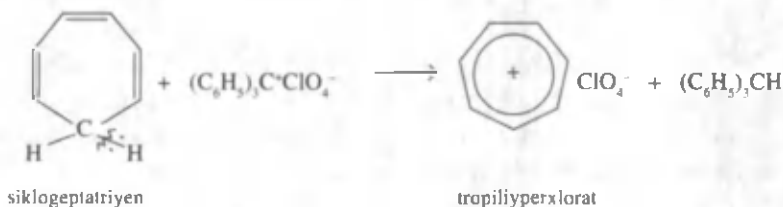
siklopentadiyen-1,3

natriy-siklopentadiyenil-1,3

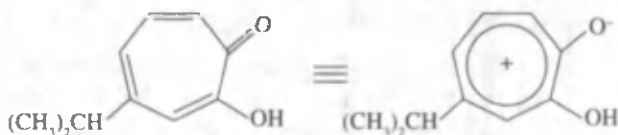
C-H bog'ning uzulishi natijasida uglerod atomida ikkita elektron qoladi va u elektronlarni sistemaga beradi. Bunday holatda barcha uglerod atomlari sp^2 -gibrirlangan holatga o'tadi, p -orbitallari bir-biri bilan qoplanib umumiy π -elektron bulutini hosil qiladi va elektronlar soni Xyukkel qoidasiga javob beradi. Shunga asosan hosil bo'lgan siklopentadiyenil anion aromatik xossaga ega bo'ladi:



Siklogeptatriyen – ettita uglerod atomi va oltita π -elektron saqlovchi halqali sistema. Aromatik xossaga ega emas, chunki metilen guruhidagi uglerod atomi sp^3 -gibridlangan holatda bo'ladi, undagi vodorod atomini gidrid-ioni holida tortib olish natijasida siklogeptatriyenil-kation (tropilyi-kation) hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan kation aromatik mezonlariga javob beradi.



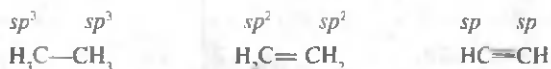
Bunda musbat zaryad butun sistema bo'ylab teng taqsimlangan bo'lib, hosil bo'lgan kation aromatik xususiyatga ega bo'ladi.

2.2. MOLEKULADAGI ATOMLARNING O'ZARO TA'SIRI VA UNI UZATISH USULLARI

Molekuladagi atomlar elektron va fazoviy effektlar yordamida o'zaro ta'sirga ega. Elektron effektlar kovalent bog'i bilan bog'langan atomlar ta'sirini belgilaydi. Bunday jarayon ta'sirida elektron bulutlarining qayta taqsimlinishi qo'shni atomlardagi elektron holatining o'zgarishiga olib keladi. O'rinbosarlar ta'siri kimyoviy bog'lar orqali emas, balki fazo orqali uzatilishi ham mumkin. Bunda o'rinbosarlarning fazoviy tuzilishi katta ahamiyatga ega.

2.2.1. Induktiv effekt

Kovalent bog'ning xossalaridan biri –bu o'rinbosarlarning bir tomonga elektron bulutini siljitish imkoniyatidir. Bir xil elementlar atomidan tashkil topgan molekulada kovalent bog'ning elektron buluti teng taqsimlangan bo'ladi. Bunday bog' qutbsiz hisoblanadi, masalan, etanda, etilenda, asetilenda:

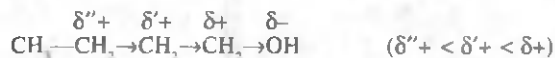


Ko'pgina holatlarda uglerod atomi elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom bilan, masalan, galogen, kislorod, azot bilan bog'langan bo'ladi. Shuning uchun galogen hosilalarda, spirtlarda, aminlarda, aldegid va ketonlarda qutblangan kovalent bog' bo'ladi, chunki elektron buluti uglerod atomidan elektromanfiyligi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



Elektron bulutlarning qayta taqsimlanishi σ -bog'lar bo'ylab kuzatiladi va natijada induktiv effekt vujudga keladi. Induktiv effekt (I-effekt) bu o'rinbosarlar elektron ta'sirining zanjirdagi σ -bog'lar bo'ylab uzatilishi.

Induktiv effekt zanjir bo'yicha asta-sekin so'nib boradi va odatda, uch-to'rtta bog'dan so'ng kuzatilmaydi:



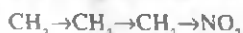
Grafik tarzda I-effekt strelka bilan ko'rsatiladi. Strelka yo'nalishini elektromanfiylik Poling shkalasi bo'yicha aniqlash mumkin:

Ayrim elementlarning Poling shkalasi bo'yicha elektromanfiyligi

F	O	N	Cl	Br	I	C	S	H	P	Si	Mg	Li	Na
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,6	2,5	2,5	2,1	2,1	1,8	1,2	1,0	0,9

Induktiv effektning yo'nalishini amaliy jihatdan qutbsiz C-H bog' bo'yicha aniqlash mumkin, chunki vodorod atomining I-effekti no'lga teng deb qabul qilingan. σ -bog'ning elektronlari o'rinbosarlar tomonga siljiganda o'rinbosar manfiy induktiv effekt namoyon qiladi (-I-effekt). Bunday o'rinbosarlar σ -bog'li sistemaning elektron bulutini kamaytirib, elektronoakseptor o'rinbosarlar deyiladi. Ko'pchilik funksional guruhlar galogenlar, OH, NH₂, NO₂ va boshqalar manfiy I-effekt namoyon qiladi:

O'rinbosarlarning -I- effekti

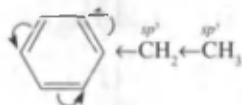


Zanjirdagi σ -bog'larning elektron bulutini ko'paytiradigan o'rinbosarlar + I-effektini namoyon qilib elektronodonorlar deyiladi. Bularga elektromanfiyligi kam bo'lgan atomlar (Li; Mg; Na; Si va boshqalar), shuningdek ortiqcha elektron bulutga ega bo'lgan manfiy zaryadlangan atom yoki guruhlar kiradi:

O'rinbosarlarning +I- effekti



sp^2 va sp - gibridlangan holatdagi uglerod atomi bilan bog'langan alkil guruhlar ham +I-effekt namoyon qiladi. Masalan, propen molekulasida metil guruhidagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan uglerod atomiga qaraganda kam elektromanfiy. Shuning uchun metil guruhi elektronodonor bo'lib, uning ta'sirini birinchi navbatda π -bog' sezadi. π -bog'dagi elektron bulutining siljishi egik strelka bilan ko'rsatiladi:



Alkil radikalalar + I - effektini faqat eritmada namoyon qiladi, gazli fazada esa - I - effektini namoyon qilishi mumkin. 2.1-jadvalda alkil funksional guruhlarining induktiv effektlari ko'rsatilgan.

Ayrim o'rinbosarlarning elektron effektlari

2.1-jadval

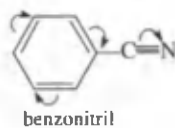
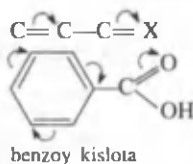
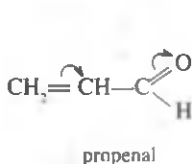
Alkil guruhlar	+ I	-	Elektronodonor
-O	+ I	+ M	
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	- I	+ M	
-OH, -OR	- I	+ M	
-NH ₃ ⁺ , -NR ₃ ⁺	- I	-	Elektronoakseptor
Galogenlar (F, Cl, Br, I)	- I	+ M	
>C=O	- I	- M	
-COOH, -COOR	- I	- M	
-NO ₂	- I	- M	
-C \equiv N	- I	- M	
-SO ₃ H	- I	- M	

2.2.2. Mezomer effekt

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

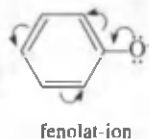
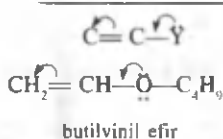
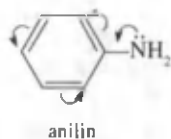
Induktiv effektdan farqli ravishda mezomer effekt soʻnmaydi. Taʼsirlangan sistemadagi elektron bulutini kamaytiradigan oʻrinbosarlar (elektron bulutini oʻziga siljituvchi) manfiy mezomer effektini (-M-effekt) namoyon qilib, e l e k t r o n o a k s e p t o r l a r deyiladi. Bunday oʻrinbosarlarga elektromanfiyligi yuqori boʻlgan geteroatom saqlagan oʻrinbosarlar kiradi:

- M - effekt



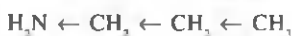
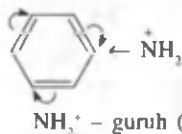
Taʼsirlangan sistemadagi elektron bulutini oshiradigan oʻrinbosarlar (elektron bulutini oʻzidan taʼsirlangan sistemaga siljituvchi) musbat mezomer effektini (+M-effekt) namoyon qiladi. Bunday oʻrinbosarlar e l e k t r o n d o n o r l a r deyiladi. Masalan, elektronodonor oʻrinbosar aminoguruhi taʼsirida anilin molekulasida elektron bulutini qayta taqsimlanishi kuzatiladi. Bunda elektron bulutining koʻp qismi orto va para holatlarda toʻplangan boʻladi:

+ M - effekt



Oʻrinbosarlarning induktiv va mezomer effektlari yoʻnalish boʻyicha toʻgʻri kelmasligi mumkin. Masalan, anilinda aminoguruh manfiy induktiv effekt va musbat mezomer effektlarni namoyon qiladi. Shu bilan birga kuchli musbat mezomer effekt bilan manfiy induktiv effekt qoplanadi.

Anilin mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda azot atomining protonlangan aminoguruh musbat mezomer effektini namoyon qiladigan xususiyatini yoʻqotadi. Ammoniy ioni benzol halqaga nisbatan kuchli elektronoakseptor vazifasini bajaradi.



NH_2 -guruh, (-I -effekt)

2.1-jadvalda ayrim oʻrinbosarlarning induktiv va mezomer effektlari keltirilgan. Induktiv va mezomer effektlar statik va dinamik holatda ham birikmalar xossalari taʼsir etadi.

3 - b o b

ORGANIK REAKSIYALAR TASNIFI

Kimyoviy jarayon davomida har xil bog'larning uzilishi va yangi bog'lar hosil bo'lishi kuzatiladi. Bog'larning uzilishi yoki hosil bo'lishida ishtirok etadigan atom yoki atom guruhlar *r e a k s i o n m a r k a z* deyiladi.

Reaksiyaga kirishadigan modda – *s u b s t r a t*, unga ta'sir etuvchi modda esa *r e a g e n t* deb ataladi. Organik kimyoda yangi bog'ni hosil qilishda uglerod atomini yetkazib beradigan molekula substrat vazifasini bajaradi.

3.1. ORGANIK REAKSIYALARNING TURLARI VA REAGENTLARI

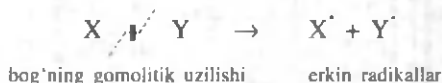
Organik reaksiyalarni tasniflashda quyidagilarni inobatga olish kerak:

- Reaksiyaga kirishadigan moddalardagi bog'larning o'zgarish xarakteriga;
- Reaksiyaning yo'nalishiga;
- Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etuvchi molekular soniga.

3.1.1. Substrat va reagentdagi bog'larning o'zgarish xarakteri

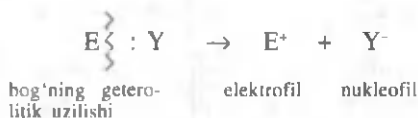
Bunga, asosan, radikal, ion va kelishilgan reaksiyalar kirishi mumkin.

Radikal reaksiyalar. Kovalent bog'ning gomolitik uzilishida bitadan juftlashmagan elektronga ega radikallar hosil bo'ladi.



Erkin radikal – juftlashmagan valent elektronga ega bo'lgan atom yoki atom guruhlari, radikallar, galogen atomlari Br^{\cdot} , Cl^{\cdot} , gidroksil HO^{\cdot} , gidroperoksil HOO^{\cdot} , alkilperoksil ROO^{\cdot} va alkil radikallardir. Juftlashmagan elektron hisobiga erkin radikallar beqaror bo'lib, reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori, chunki ular tashqi energetik pog'onasini turg'un bo'lgan oktetgacha to'ldirishga harakat qiladi.

Ionli reaksiyalar. Kovalent bog'ning geterolitik uzilishida elektron jufti bironta sherikka o'tadi. Bunda elektrofil va nukleofil zarrachalar hosil bo'ladi:

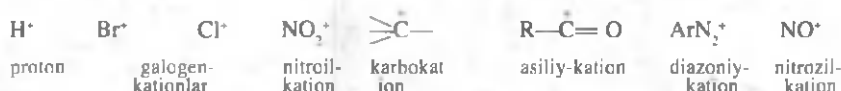


Elektrofil reagentlar – sherigining elektron jufti hisobiga yangi kovalent bog'ni hosil qiladigan zarrachalar (E yoki E⁺ holda belgilanadi).

Nukleofil reagentlar – sherigiga yangi kovalent bog'ni hosil qilish uchun elektron juftini beradigan zarracha (:Nu yoki Nū holda belgilanadi). Quyida ayrim elektrofil va nukleofil reagentlar keltirilgan:

Elektrofil reagentlar

Musbat zaryadlangan ionlar

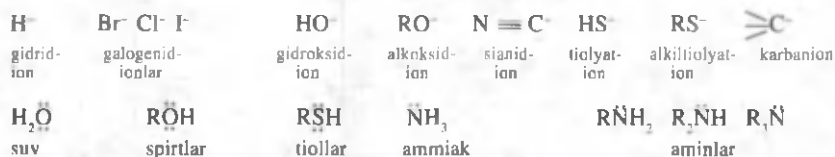


Elektronkamchil markazga ega bo'lgan neytral molekularlar:



Nukleofil reagentlar

Manfiy zaryadlangan ionlar



π – elektronlar donorlari

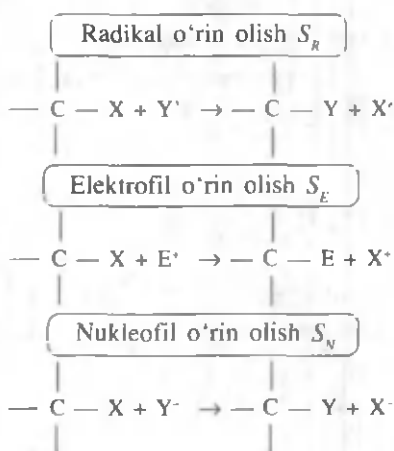


Kelishilgan (sinxron) reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda eski bog'larning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalar halqali oraliq holat orqali ro'y beradi. Bu turdagi reaksiyalar persiklik reaksiyalar deyiladi.

3.1.2. Reaksiyalarning yo'nalishi bo'yicha

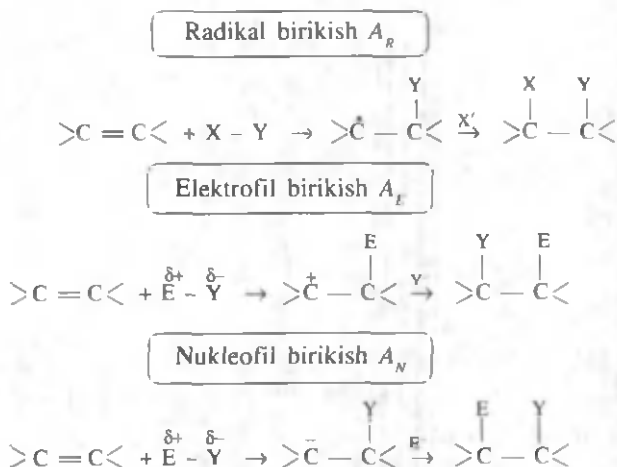
Yo'nalish bo'yicha organik reaksiyalar bir necha turga bo'linadi.

O'rin olish reaksiyalari. Ular S harfi bilan belgilanadi. Hujum qiluvchi reagentning tabiatiga ko'ra o'rin olish reaksiyalari radikal, elektrofil va nukleofil bo'lishi mumkin:

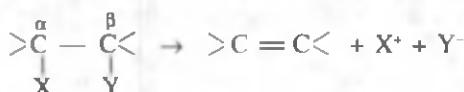


Bular substrat hosil qiluvchi guruh deyiladi. Elektron juftisiz ketuvchi guruh e l e k t r o f i l, elektron jufti bilan ketuvchisi esa - n u k l e o f i l deyiladi.

Birikish reaksiyalari. Bunday reaksiyalar A harfi bilan belgilanadi. Qo'sh bog'ga birikish reaksiyasi uchta mexanizm bo'yicha borishi mumkin:

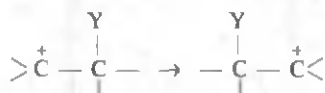


Ajratib olish reaksiyalari (eliminirlanish). Ular E harfi bilan belgilanadi. X va Y bir vaqtda ketma-ket ketishi yoki qo'shilib borishi mumkin.



Qayta guruhlanish. Qayta guruhlanish natijasida atom yoki atom guruhlarining boshqa atomga o'tishi (migrasiya) kuzatiladi:

Radikal qayta guruhlanish

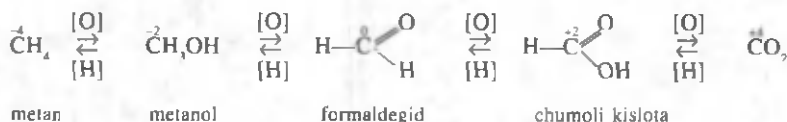


Nukleofil qayta guruhlanish

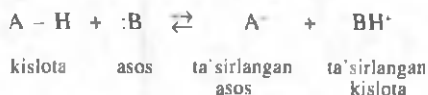


Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda uglerod atomining oksidlanish darajasi o'zgaradi. Oksidlanish jarayoni – elektronlarning organik substratdan oksidlovchi-reagent tomonga o'tishi, qaytarilish jarayoni esa reagentning elektronini organik substratga berishidir.

Organik birikmalarning oksidlanishi –bu qo'shbo'g'ning hosil bo'lishi yoki uglerod atomi va elektromanfiyligi yuqori bo'lgan geteroatom o'rtasida yangi bog' vujudga kelishi hamda vodorodni berishi bilan boradigan jarayondir. Qaytarilish esa oksidlanishga teskari jarayondir. Oksidlanish-qaytarilish jarayoni metanning karbonat angidridga o'tish jarayoni misolida ko'rsatilgan:



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



4 - b o b

ORGANIK MOLEKULALARNING FAZOVIY IZOMERIYASI

Organik birikmalarga tuzilish izomeriyadan tashqari fazoviy izomeriya (stereoizomeriya) ham xos. **Stereoizomerlar** – bir xil tuzilishga ega birikmalar, ya'ni atomlarning bog'lanish tartibi bir xil, lekin fazodagi joylashishi har xil birikmalardir.

Stereoizomerlar enantiomerlar va diastereomerlarga bo'linadi.

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

Diastereomerlar – bu jism va uning ko'zgidagi aksi deb qarash mumkin bo'lmagan stereoizomerlar.

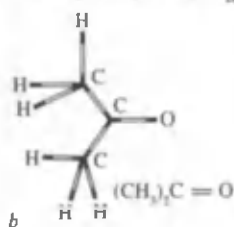
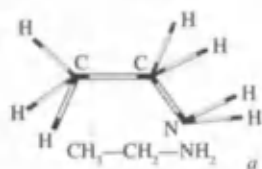
4.1. MOLEKULANING FAZOVIY TUZILISHINI KO'RSATISH USULLARI

Molekulaning fazoviy tuzilishini tekislikda ko'rsatish uchun turli xil stereokimyoviy va proyeksiyon formulalar qo'llaniladi.

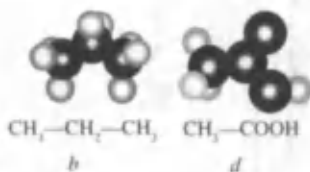
Molekular modellarining bir nechta turi mavjud.

Sharosterjenli model. Bunda molekulaning tarkibiga kiruvchi atomlarni ko'rsatadigan zoldirlar yordamida model egiladi (5-rasm). Sharosterjenli model yordamida molekuladagi valent burchaklar aniq ko'rsatiladi, ammo yadrolararo masofa taxminiy bo'ladi, chunki zoldirlarni birlashtiradigan cho'plar uzunligi bog'lar uzunligiga to'g'ri kelmaydi.

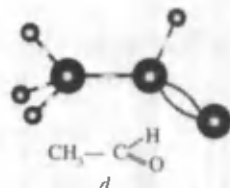
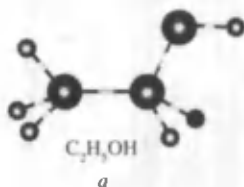
Dreyding modeli. Bunday model yordamida molekuladagi burchak hamda bog'lar uzunligini aniq ko'rsatish mumkin (4-rasm).



4-rasm. Etilamin (a) va asetonning (b) Dreyding modeli.



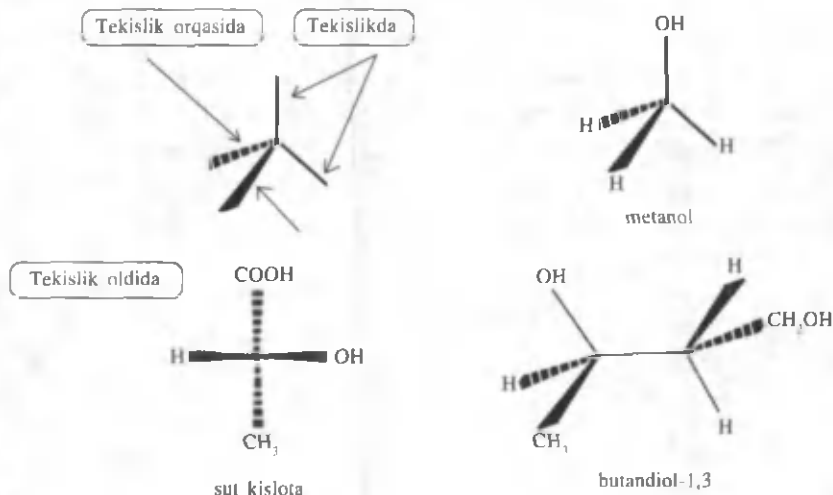
5-rasm. Yarimsferik modellar.



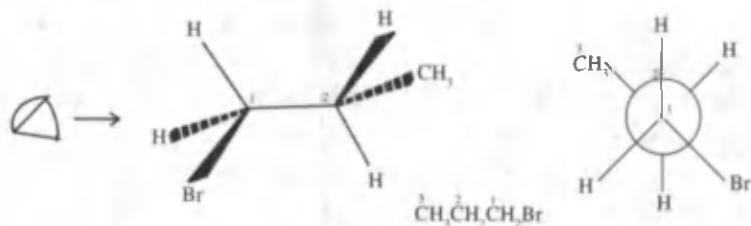
6-rasm. Etanol (a) va asetaldegidning (d) sharosterjenli modeli.

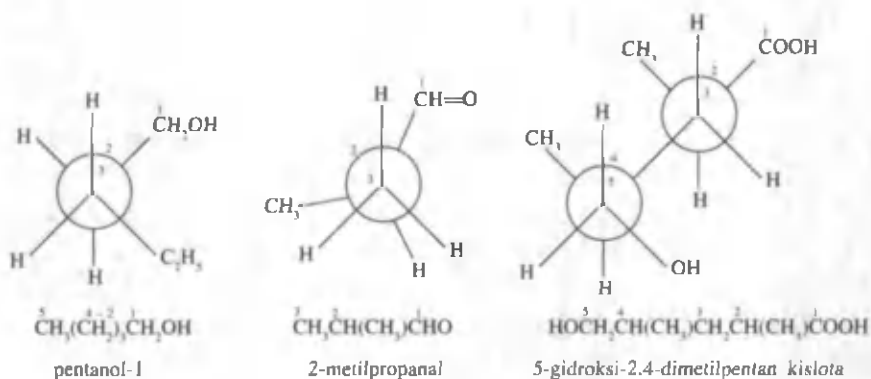
Yarimsferik model. Bunday modellar yordamida valent burchaklar bilan bir qatorda atomlar shaklini, atomlararo masofani, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va aromatik bog'lar bilan birikkan uglerod atomlarining, shuningdek, oddiy yoki qo'shbog' bilan birikkan kislorod shakllarini alohida – alohida ko'rsatish mumkin (6-rasm).

Fazoviy kimyoviy formulalar. Tetraedrik va trigonal uglerod atomlarini saqlovchi molekular tuzilishini ifodalovchi formulalar. Bunda fazo tekisligida joylashgan bog'lar oddiy chiziq bilan, fazo tekisligidan chiqib kuzatuvchi tomon yo'nalgan bog'lar qora uchburchak, kuzatuvchidan yo'nalgan bo'lsa, shtrixlangan uchburchak bilan ko'rsatiladi:

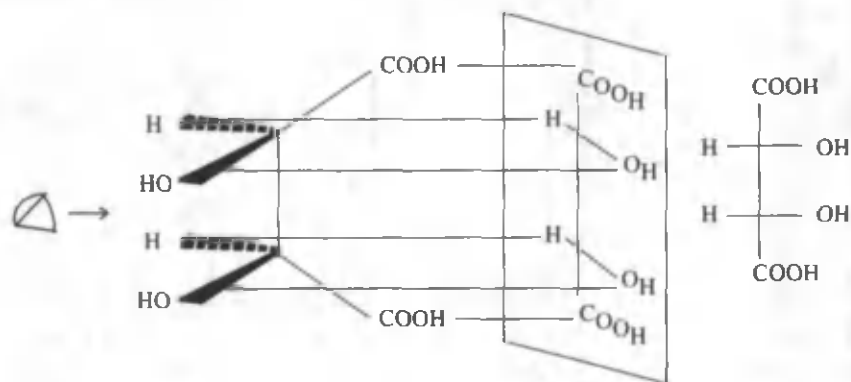


Nyumen tasviriy (proyeksiyon) formulalari. Bunday formulalarda molekuladagi ikkita uglerod atomi bitta tekislikda joylashtiriladi. Kuzatuvchiga yaqin joylashgan uglerod atomi nuqta bilan, uzoqda joylashgan uglerod atomi esa aylana bilan belgilanadi. Qolgan bog'lar 120° burchak ostida oddiy chiziqlar bilan ko'rsatiladi. Nyumen tasviriy formulalarini ko'p atomli molekularlarga hamda siklik tuzilishga ega molekularlarga qo'llash mumkin:





Fisher tasviriy formulalari. Bunday formulalar yordamida asimmetrik uglerod atomini saqlagan molekular tasvirlanadi (to'rtta har xil o'rinbosar bilan bog'langan uglerod atomi asimmetrik uglerod atomi deyiladi). Tasvirda kuzatuvchi tomon yo'nalgan bog'lar gorizontal, kuzatuvchidan yo'nalgan bog'lar esa vertikal ko'rsatiladi. Masalan, quyida vino kislota Fisher tasvirida ko'rsatilgan:



4.2. KONFIGURATSION FAZOVIY IZOMERLAR

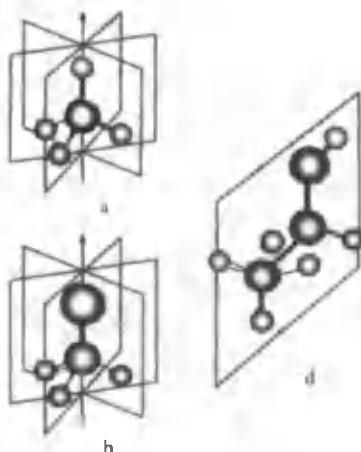
4.2.1. Xirallik

Atrofimizdagi barcha buyumlarni simmetriya elementlari bor yoki yo'qligiga qarab xiral va axirallarga bo'lish mumkin. Ko'zgudagi aksi bilan to'g'ri kelmaydigan jismlar xiral deyiladi. Xiral molekullarda simmetriya tekisligi va simmetriya markazi bo'lmaydi, agar bo'lsa, bunday molekular axiral deb ataladi. Masalan metan, xlormetan, etanol molekulari axiral molekularidir.



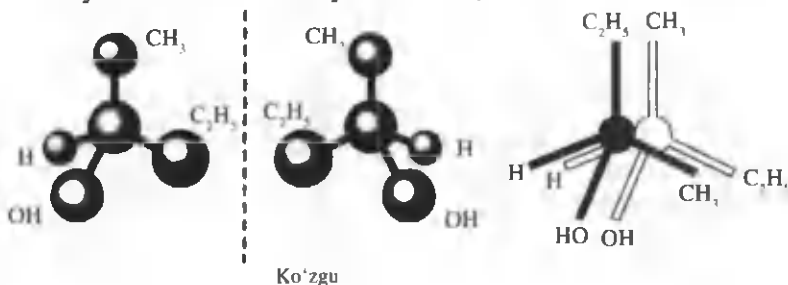
Ko'zgu

Xiral obyektlar



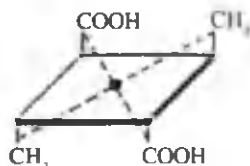
7-rasm. Axiral molekullardagi simmetriya tekisligi.

Butanol-2 molekulasini ko'rib chiqadigan bo'lsak, bunday molekula xiral bo'ladi, chunki bunda asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lib, simmetriya markazi bo'lmaydi (8-rasm).



8-rasm. Butanol-2 fazoviy izomerlaridagi xiral molekullar.

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



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



trans-3,6-dimetilpiperazindion-2,5

4.2.2. Nisbiy va absolut konfiguratsiya

Absolut konfiguratsiyani, ya'ni fazoda xiral markaz atrofida o'rinbosarlarning haqiqiy joylanishini faqat zamonaviy fizik-kimyoviy usullar, jumladan rentgen tuzilish tahlil usuli vujudga kelgandan keyin aniqlash imkoniyati tug'ildi. Absolut konfiguratsiyasi aniqlangan birinchi birikma (+) – vino kislota bo'ldi.

Absolut konfiguratsiyani topish ancha murakkab jarayon. Biroq ko'pdan-ko'p birikmalarning har biri uchun absolut konfiguratsiyani topishga ehtiyoj ham yo'q. Bir necha birikmaning absolut konfiguratsiyasi aniqlangandan keyin qolgan birikmalar konfiguratsiyasini etalon birikmalarning absolut konfiguratsiyasi bilan taqqoslab aniqlashga imkon bo'ldi. Ana shu yo'l bilan aniqlangan konfiguratsiya nisbiy konfiguratsiya deb ataladi.

Yuqorida ko'rib o'tganimizdek, M.A.Rozanov ana shunday etalon birikma-konfiguratsion standart sifatida o'ngga va chapga buruvchi glitserin aldegidlarni taklif qildi. Bunda u ixtiyoriy ravishda glitserin aldegidning o'ngga buruvchi enantiomeri D, chapga buruvchi enantiomeri esa L-konfiguratsiyaga ega deb qayd qildi.

(+)-glitserin aldegid uchun ixtiyoriy ravishda qayd etilgan D-konfiguratsiya keyinchalik tajriba yo'li bilan tasdiqlandi va u absolut konfiguratsiya deb e'tirof etildi. Shunday qilib, D va L bosh harflari fazoviy kimyoviy nomlar majmuining belgilari bo'lib qoldi. Hozir molekulasida xirallik markazi bo'lgan birikmalar D-va L-fazoviy kimyoviy qatorlarga bo'linadi. Fisherning tasviriy formulasida – OH-NH₂, galogenlar kabi funksional guruhlar vertikal chiziqning o'ng tomonida, vodorod atomi esa chap tomonida joylashsa, bunday birikmalar D-fazoviy kimyoviy qatorga, aksincha joylashganda esa L-fazoviy kimyoviy qatorga kiritiladi.

Shuni aytish kerakki, burish belgisi bilan konfiguratsiya orasida uzviy bog'liqlik yo'q, hamma vaqt ham D-qatordagi moddalar o'ngga, L-qatordagilari chapga buravermaydi, chunki burish faqat atomlar va atom guruhlarining umumiy joylashishiga emas, balki qaysi guruhning xirallik markazi bilan bog'langanligiga bog'liq. Masalan, vodorod va gidroksil guruhlarining xiral uglerod atomiga nisbatan qanday joylashishiga qarab D-sut kislota D-glitserin aldegidga o'xshaydi, ammo D-glitserin aldegid o'ngga (+), D-sut kislota esa chapga (–) buradi. L-glitserin aldegid va L-sut kislotalar ham H va OH larning bir xil joylashganligiga qaramay, qutblanish tekisligini qarama-qarshi tomonga buradi.

Shunday qilib, faqat konfiguratsiyani emas, balki qutblanish tekisligini burishni ham ifodalash lozim bo'lsa, moddalar nomining oldiga D yoki L harfigina emas, balki o'ngga burishni ifodalovchi (+) yoki chapga burishni ifodalovchi (-) ishoralar ham qo'yiladi.

Enantiomerlar bir-biriga juda o'xshash bo'lsa-da, aynan bir xil emas, chunki bir izomerning molekular nusxasi hamma funksional guruhlari bilan ikkinchi izomer nusxasining funksional guruhlariga mos tushmaydi. Enantiomerlar yoki optik antipodlar orasidagi bu farqni yaqqol ko'rsatish uchun ularning tasviriy yoki konfiguratsion formulalari hosil qilinadi. Enantiomerlarni tekislikda tasvirlash uchun Fisherning tasviriy formulalaridan foydalaniladi. Bunda qog'oz tekisligiga tetraedrning tasviri tushiriladi. Tetraedrning uch o'lchovli fazoda qanday joylashganligiga va uni kuzatuvchi qaysi tomondan kuzatayotganligiga bog'liq holda bitta birikma uchun bir necha tasvir (proyeksiya) olinishi mumkin. Shuning uchun tetraedrni joylashtirish qoidalariga rioya qilish kerak. Masalan, oksikislotalar (shuningdek, aminokislotalar, galogenkislotalar)da tetraedr shunday joylashtiriladiki, bunda karboksil guruh tetraedrning yuqorisida, kuzatuvchi tomonga qaragan gorizontal qirrada esa vodorod atomi va gidroksil (shuningdek, aminoguruh, galogenlar) joylashgan bo'ladi.

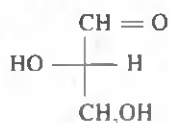
Tetraedrning markazida joylashgan asimmetrik uglerod atomi tasvirda shu uglerodni karboksil bilan bog'lab turgan vertikal chiziqning gorizontal chiziq bilan kesishgan nuqtasida joylashtiriladi va simbol bilan belgilanmaydi. Gorizontal chiziqda kuzatuvchi tomonga karboksil guruh, pastiga esa kuzatuvchidan uzoqda joylashgan o'rinbosar guruh qo'yiladi. Natijada sut kislota enantiomerlarining Fisherning tasviriy formulalari bilan ifodalangan tasviri hosil qilinadi.

Bu formulalardan ko'rinib turibdiki, asimmetrik uglerod atomiga birikkan vodorod va gidroksil turlicha joylashgan. Bu esa sut kislota tasviriy formulalarining bir-biridan farq qilishini ko'rsatadi. Bundan tashqari, vodoroddan boshlab karboksil guruh orqali gidroksil guruh tomon strelka o'tkazilganda ularning bir-biriga qarama-qarshi yo'nalganligiga amin bo'lamiz.

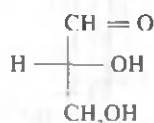
Xo'sh, qaysi bir tasviriy formulaga o'ngga buruvchi izomer-go'sht-sut kislota, qaysi biringa chapga buruvchi izomer-maxsus sut kislota to'g'ri keladi?

Bu muammoni hal qilish uchun sut kislota enantiomerlarining konfiguratsiyasini o'ngga va chapga buruvchi D-(dextrum-o'ng) va L-(layevus-chap) glitserin aldegidining konfiguratsiyasi bilan taqqoslanadi:

1906-yili rus olimi M.A.Rozanov optik faol moddalarning nisbiy konfiguratsiyasini aniqlash uchun konfiguratsion standart sifatida glitserin aldegidining enantiomerlarini taklif qildi.

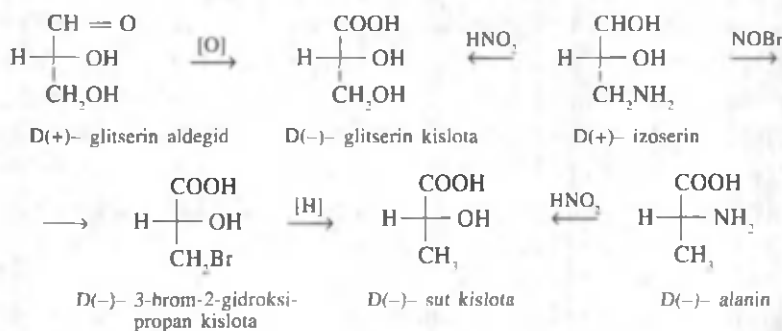


L (-) - glitserin aldegid (I)

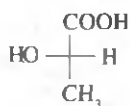


D (+) - glitserin aldegid (II)

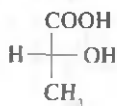
Optik faol moddani glitserin aldegid bilan taqqoslash u yoki bu kimyoviy o'zgartirish yordamida amalga oshiriladi, masalan D-glitserin aldegid D-sut kislotaga aylantiriladi:



Demak, maxsus sut kislotaga D-konfiguratsiya, go'sht-sut kislotaga ega L-konfiguratsiya to'g'ri keladi:



L-sut kislotaga



D-sut kislotaga

Sut kislotaga uchinchi turining, ya'ni optik faol emas achigan kislotaning tuzilishini L.Paster aniqladi. Optik faol emas sut kislotaga teng miqdordagi o'ng va chapga buruvchi izomerlar aralashmasidan tashkil topgan, ularning molekularlari juft-juft bo'lib birikkan. Bunday birikishda bir izomer molekulasining o'ngga burishi boshqa optik faol izomerning chapga burishi bilan tamoman yo'qotiladi. Natijada modda optik faol bo'lmay qoladi. Demak, achigan sut kislotaga ratsemat ekan.

Ikkita enantiomerning teng miqdordagi aralashmasiga r a t s e m a t deyiladi. Ular optik faol bo'lmaydi.

4.2.3. Ratsematlarni enantiomerlarga ajratish

Tabiiy manbalar bioorganik va biologik kimyoning har xil optik faol birikmalarga bo'lgan ehtiyojini qondira olmaydi. Shu tufayli kerakli alohida enantiomerlarni olish uchun amalda ratsematlarni enantiomerlarga ajratish usullaridan foydalaniladi.

Ko'pchilik hollarda optik antipodlardan biri biologik faollikka ega bo'lib, ikkinchisi esa biologik faol bo'lmaydi yoki kamroq faollik namoyon qiladi. Shuning uchun ratsema moddalarni enantiomerlarga ajratish muhim amaliy ahamiyatga ega.

Ratsematlarni enantiomerlarga ajratish usullari, asosan, uch xil bo'lib, bu usullarning birinчисini mashhur fransuz olimi Lui Paster uzum kislotada o'rgangan.

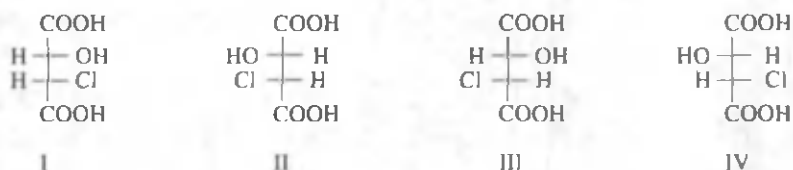
1. Mexanik usul bilan ajratish. Ratsema moddalarning tuzlari ma'lum sharoitda ikki xil shaklga ega bo'lgan kristallar hosil qiladi. Bu kristallar bir-biriga nisbatan jism va uning ko'zgudagi tasviri kabi shaklga ega. Bunday kristallarni tashqi ko'rinishiga qarab mexanik usul bilan, ya'ni pinset yordamida ajratish mumkin. 1848-yili L.Paster shu usulni qo'llab uzum kislotaning natriy-ammoniyli qo'sh tuzi kristallarini o'ngga va chapga buruvchi izomerlarga ajratdi. Bu usul hozir qo'llanilmaydi.

2. Biologik usul bilan ajratish. Odatda, mikroorganizmlar faqat bir xil enantiomerni (yoki o'ngga, yoki chapga buruvchi fazoviy izomerni) iste'mol qiladi, natijada ikkinchi enantiomerni ajratib olishga imkoniyat bo'ladi. Masalan, uzum kislotasi eritmasida yaxshi rivojlanadigan siyoh zamburug'i D-(+)-vino kislotani iste'mol qiladi va ma'lum vaqt o'tgach eritmada faqat L(-)-vino kislotasi qoladi. Bu usulda enantiomerlardan biri yo'qoladi, shunga qaramay amalda keng qo'llanilmoqda. Masalan, L- α -aminokislotalar hozirgi vaqtda sanoat miqyosida shu usul bilan olinmoqda.

3. Kimyoviy usul bilan ajratish. Bu usulda ratsema optik faol modda bilan reaksiyaga kiritilib, fizik xossalari bilan farqlanadigan diastereomerlarga aylantiriladi. So'ngra diastereomerlar eruvchanligiga yoki boshqa fizik xossasiga qarab ajratiladi. Masalan, uzum kislotani optik faol sinxonin alkaloidi ishtirokida optik antipodlarga ajratishni ko'raylik.

4.2.4. π-Diastereomerlar

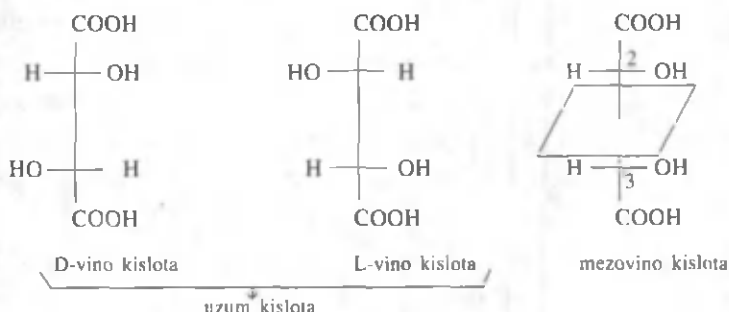
Ikki va undan ortiq xiral markazga ega birikmalar diastereomerlar holatida bo'lishi mumkin. Asimmetrik uglerod atomining ortishi bilan fazoviy izomerlar soni ortib boradi. Ular soni Vant-Goff formulasi bo'yicha hisoblanadi: $N=2^n$, bunda N fazoviy izomerlar soni, n xiral markazlar soni. Ikki asimmetrik uglerod atomli molekula to'rtta fazoviy izomerga ega. Masalan, 2-gidroksi-3-xlorobutandi kislota:



I, II, III va IV fazoviy izomerlarning juftlari enantiomerlar juftlari hisoblanadi.

Ikkita xirallik markazi birikmalarining vakili vino kislota $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ dir. Yuqoridagi formulaga ko'ra vino kislota ikki juft enantiomerlar va ikkita ratsemat (hammasi bo'lib 6 ta tur) holida bo'lishi kerak. Haqiqatda esa vino kislotaning 4 turi ma'lum.

D-(+)-vino kislota (I) birinchi marta K.Sheelee tomonidan 1769-yili vino toshi-uzum sharbati bijg'itilganda hosil bo'ladigan cho'kmadan ajratib olingan. O'ngga buruvchi D-vino kislotaga suv qo'shib asta-sekin qizdirilganda u **mezovino yoki antivino** (III) kislotaga, so'ngra uzum kislotaga aylanadi:



Mezovino va uzum kislotalar optik faol bo'lmagan birikmalardir.

Fransuz kimyogari Lui Paster uzum kislotaning xossalarini o'rganishda uzum kislotaning qo'shaloq ammoniy-natriy tuzi hosil qilgan kristallar bir xil bo'lmay, bir-biriga xuddi jism va uning ko'zgidagi

tasviri singari o'xshash ekanligiga e'tibor berdi. U har ikki turdagi kristallarni ajratib oldi. Ma'lum bo'ldiki, bir turdagi kristallar eritmasi qutblangan nur tekisligini o'ngga, boshqa turdagi kristallar eritmasi esa chapga burar ekan. Shu tariqa, L.Paster birinchi bo'lib optik izomerlar aralashmasini optik antipodlarga ajratdi va uzum kislotadan tabiatda uchramaydigan chapga buruvchi L-vino kislotani ajratib oldi.

Shunday qilib, vino kislotaning to'rtta turi aniqlandi: o'ngga buruvchi tabiiy D-vino kislota, chapga buruvchi L-vino kislota, ularning teng miqdordagi aralashmasi – uzum kislota va mezovino kislota. Vino kislotalar bir-biridan optik izomeriya bilan farq qiladi.

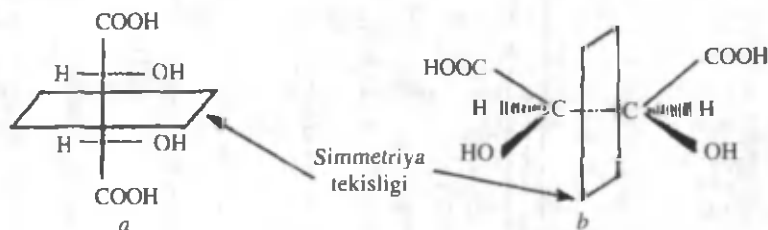
Vino kislotada ikkita xiral uglerod atomi borligini hisobga olgan holda, atom va atomlar guruhlarini har bir xiral markazga turlicha joylashtirib, yuqoridagi tasviriy formulalarni hosil qilamiz. Vino kislota enantiomerlarini D- va L-qatorga ajratganda "gidroksikislota kaliti" qoidasiga rioya qilinib, "yuqoridagi" xiral uglerod atomining konfiguratsiyasi e'tiborga olinadi.

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

Shunday qilib, I va II formulalar enantiomerlar formulasi bo'lib, ularning teng miqdordagi aralashmasi optik faol bo'lmagan uzum kislotasidir.

III formulaning yuqori yarmida vodorod, karboksil va gidroksil guruhlar soat strelkasi yo'nalishi bo'yicha bo'ladi, demak ular qutblanish tekisligini o'ngga buradi. Biroq formulaning pastki yarmidagi xuddi shu guruhlar soat strelkasiga teskari yo'nalishda joylashgan, demak ular qutblanish tekisligini chapga buradi. Formulaning yuqori va pastki yarmidagi guruhlar mutlaqo bir xil bo'lgani uchun molekuladagi o'ngga va chapga burishlar bir-birini muvozanatlaydi. Natijada modda ikkita xiral uglerod atomi saqlasada, optik faollikka ega bo'lmaydi. Demak, III formula mezovino yoki antivino kislota formulasidir. Mezovino kislota—xirallik markazlari saqlagan, ammo simmetriya tekisligining mavjudligi tufayli axiral bo'lgan molekulalarga misol bo'la oladi. Mezoformalanish mavjud bo'lishi, xiral markazlar borligi molekulaning xiral bo'lishi uchun birdan-bir va yetarli sharti emas degan fikrni tasdiqlaydi.

Shuni aytish kerakki, uzum kislotani optik antipodlarga ajratish mumkin, mezovino kislotani esa optik antipodlarga ajratish mumkin emas, chunki uning har bir molekulasi faol emas:

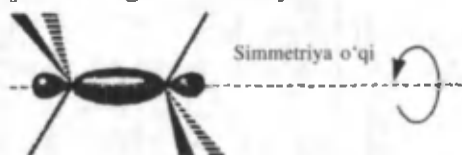


9-rasm. Mezovino kislota molekulasining simmetriya tuzilishi (a–Fisherning tasviriy formulasi, b–fazoviy kimyoviy formula).

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

4.3. KONFORMATSIYALAR

Konformatsiya – bu molekuladagi atomlarning joylashuvidir. Ular molekuladagi atomlar yadrolarining bir-biriga nisbatan burilishi natijasida vujudga keladi. Bitta bo‘lakchanning ikkinchi bo‘lakchaga nisbatan burilishi natijasida bog‘lar uzilmaydi:



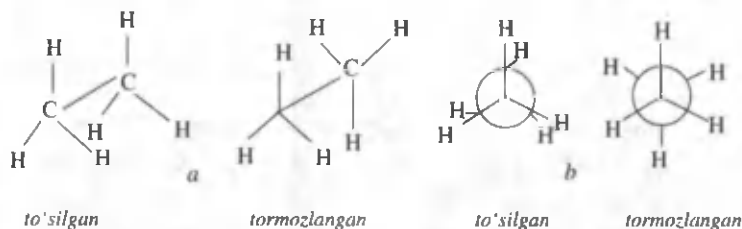
Konformatsiyaning asosiy tavsifi torsion burchakdir.

4.3.1. Asiklik birikmalar konformatsiyalari

Fazoda o‘rinbosarlari bir-biriga nisbatan yaqin joylashib maksimal energiyaga ega bo‘lgan konformatsiyalar to‘siq konformatsiyalar deyiladi.

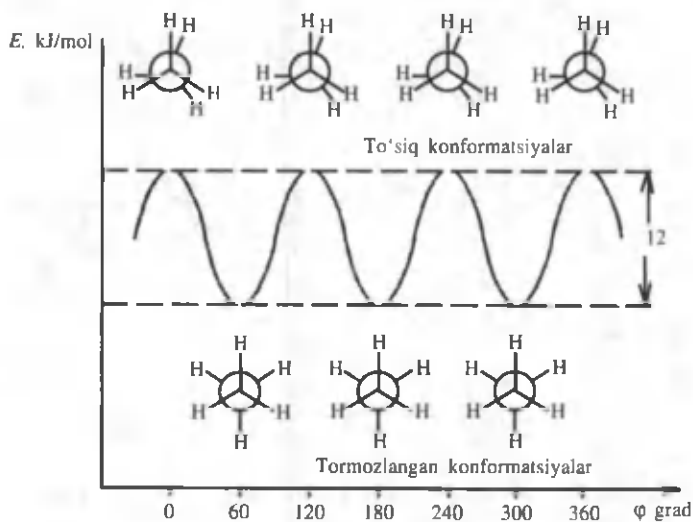
Fazoda o‘rinbosarlari bir-biriga nisbatan uzoqroq joylashgan hamda kam energiyaga ega bo‘lgan konformatsiyalar tormozlangan konformatsiyalar deyiladi. Yuqorida aytilganlarni etan molekulasi misolida ko‘rib chiqish mumkin. Etan molekulasidagi metil guruhlarining bemaolol aylana olishi tufayli unda son-sanoqsiz konformatsiyalar mavjud. Ikkita metil guruhining vodorod atomlari bir-birining ustida joylashgan bo‘lsa to‘siqlangan konformatsiya

ya deb ataladigan eng beqaror fazoviy holat namoyon bo'ladi (10-rasm, *a*). Bu konformatsiyaning beqarorligiga asosiy sabab, undagi bir-biridan qochishga intilayotgan vodorod atomlarining eng yaqin masofada joylashganligidir. Bu atomlarning bir-biridan qochishi tufayli etanning to'siq konformatsiyasi boshqa konformatsiyalarga, pirovardida eng barqaror konformatsiyaga o'tadi. Bunday holatda bitta metil guruhning vodorod atomi boshqa metil guruhining ikkita vodorod atomi o'rtasida turibdi deb faraz qilish mumkin (10-rasm, *b*). Barqaror konformatsiyada bitta metil guruhining vodorod atomlari boshqa metil guruhi vodorod atomlaridan eng uzoq masofada joylashgan bo'ladi.



10-rasm. Etan molekulasining to'silgan va tormozlangan konformatsiyalarni Nyumenning tasviriy formulalari bilan ifodalash: *a*—perspektiv formulalar, *b*—Nyumenning tasviriy formulalari.

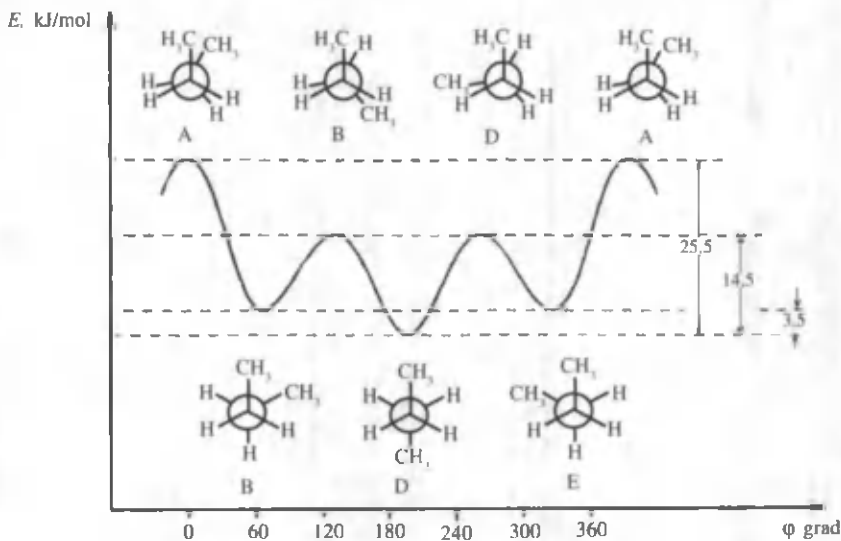
Metil guruhi erkin aylanayotganda etan molekulasida ko'p vaqt barqaror konformatsiyada turganligi uchun, bu konformatsiya tormozlangan konformatsiya deyiladi.



11-rasm. Etan molekulasida konformatsiyalarining aylanish energiyasi.

Termodinamik va spektroskopik usullar bilan to'silgan va tormozlangan konformatsiyalarning bir-biriga aylanish energiyasi topilgan, u 3 kkal/mol yoki 12 kJ/mol ga teng (11-rasm). Bu qiymat energiyaga nisbatan kichik bo'lganligi uchun xona haroratida ham "a" va "b" konformatsiyalar bir-biriga o'ta oladi. Shuning uchun bu izomerlarni alohida ajratib olib bo'lmaydi. 12 kJ/mol energiya aylanishning energetik to'sig'ini tashkil qiladi va u bog'lar ustma-ust turganda ular orasidagi elektronlarning o'zaro itarilishi bilan bog'liq. Ustma-ust turgan bog'larning o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'lgan kuchlanish torsion kuchlanish yoki Pitser kuchlanishi deb ataladi.

Murakkabroq tuzilgan birikmalarda katta hajmli o'rinbosarlarning o'zaro bir-biridan itarilishi sodir bo'ladi, bu esa sistema energiyasini oshiradi. O'rinbosarlar Van-der-Vaals radiuslarining yig'indisiga teng masofaga joylashganda vujudga keladigan kuchlanish Van-der-Vaals kuchlanish deb ataladi. Etan va propan molekulasidagi o'rinbosarlar (H va CH₃) hajmi kichik bo'lgani uchun ularda Van-der-Vaals kuchlanish yo'q deb qaraladi. Ammo bunday kuchlanish butanda paydo bo'ladi, chunki uning molekulasida ikkita CH₃ guruh bor. To'rt va undan ortiq uglerod atomiga ega bo'lgan uglevodorodlar va boshqa organik birikmalar faqat vodorod atomining xilma-xil fazoviy holatiga emas, balki uglerod zanjirining har xil shakliga bog'liq bo'lgan turli konformatsiyalarda bo'lishi mumkin. n-butan markaziy C—C bog'i atrofida 360° ga to'liq aylanganda, oltita asosiy konformatsiya vujudga keladi.



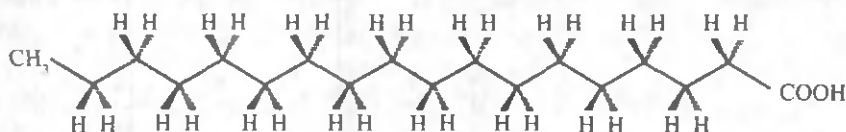
12-rasm. Butan konformatsiyalardagi potensial energiyaning o'zgarishi.

12-rasmda n-butan molekulasida bo'lishi mumkin bo'lgan asosiy holatlar va butan energiyasining burilish burchagi bilan bog'liqligi ifodalangan. Ko'rinib turibdiki, butan molekulasida energetik minimumlar ikkita. Demak, butan ikkita barqaror konformatsiyaga ega, bular tormozlangan yoki *anti*- (G) va burilgan yoki *gosh*- (B, E) konformatsiyalar deyiladi. Bu ikki barqaror holat konformatsion izomerlar bo'lib, ularning energiyalaridagi farqi 3,5 kJ/mol ga teng (12-rasm).

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

Rasmda keltirilgan konformatsiyalardan ikkita (A va B) to'silgan konformatsiyalardir. A konformatsiyada ikkita metil guruh, B, D konformatsiyalarda esa CH₃ va H bir-biriga nisbatan to'silgan holatda turibdi. Shuning uchun to'silgan konformatsiya A eng ko'p energiyaga ega.

Uzun uglerod zanjiriga ega bo'lgan molekular murakkab konformatsiyalarga ega. Bularning ichida termodinamik turg'un konformatsiya—bu egri-bugri konformatsiyadir. Bunday konformatsiyada torsion hamda Vander-Vaals kuchlanish bo'lmaydi, katta guruhdagi atomlar bir-biriga nisbatan antiperiplanar holatda joylashgan. Masalan, yuqori molekularli kislotalar qattiq va suyuq holatida ham egri-bugri konformatsiyada bo'ladi:



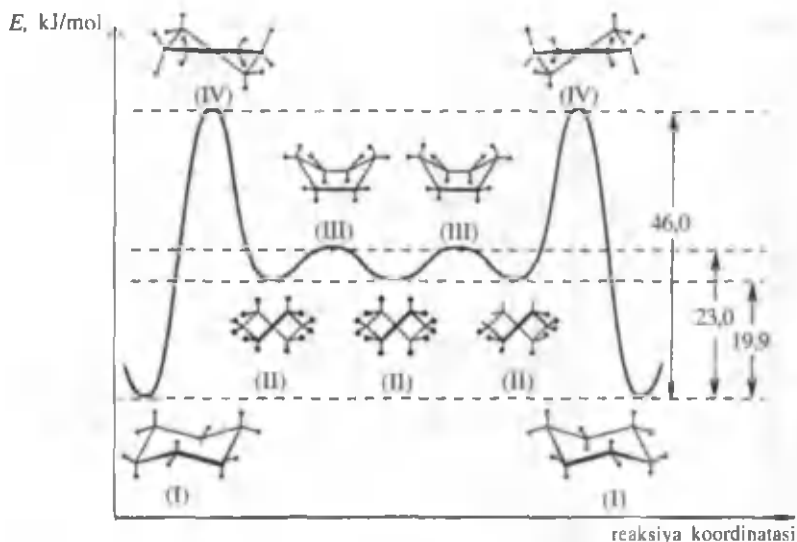
Stearin kislotaning egri-bugri konformatsiyasi

4.3.2. Halqali birikmalar konformatsiyasi

Tetraedrik uglerod atomini yoki geteroatomlarni saqlagan (uch atomdan tashqari) xalqalar tekis tuzilishga ega emas va ular turli xil konformatsiyalarda bo'lishi mumkin. Konformatsiyalarning bir-biriga o'tishi sinxron va kelishilgan holda boradi. Ko'proq siklogeksanning konformatsion o'tishlari aniqlangan.

Yopiq zanjirli birikmalarda halqa burchak va torsion kuchlanishi tufayli yassi bo'lib, bir tekislikda yotishi mumkin emas. Shuning uchun ham yopiq zanjirli halqali birikmalar uchta tekislikda yotadi.

Sakse va Mor nazariyasiga ko'ra siklogeksanning fazoviy konformerlari "o'tirgich", "qayiq" va "twist" shakllarida bo'ladi. Bunday shakllar biridan ikkinchisiga o'tib turadi.



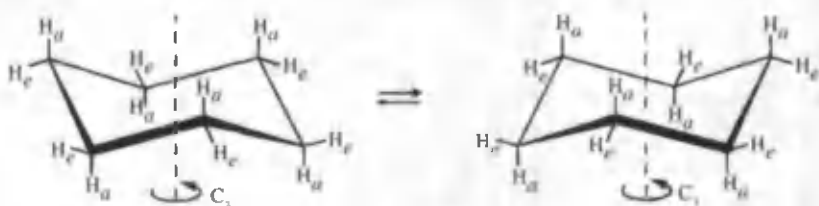
13-rasm. Siklogeksandagi konformatsiya energiyasi.

Siklogeksan konformatsiyalaridan eng turg'uni «o'tirgich» konformatsiya hisoblanadi (13-rasm).

Twist – konformatsiya (II) ham minimal energiyaga ega. Qolgan ikkita konformatsiya –«vanna» (III) va «yarim o'tirgich» (IV) maksimal energiyaga ega. Shuning uchun siklogeksan va uning ko'pgina hosilalari «o'tirgich» konformatsiyada bo'ladi.

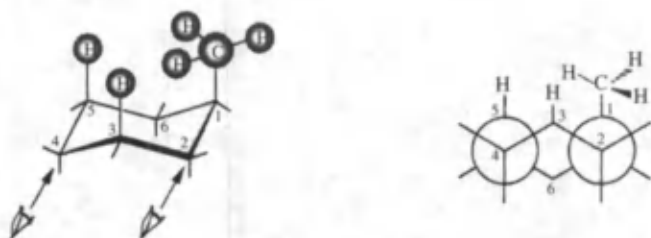
Siklogeksan molekulasidagi 12 ta C–H bog'ning oltitasi aksial (*a*) bo'lib, ular simmetriya o'qiga parallel joylashgan, qolgan oltitasi esa ekvatorial (*e*) bo'lib, ular $109,5^\circ$ burchak ostida joylashgan.

Konformatsion o'zgarishlar vaqtida aksial o'rinbosarlar ekvatorial bo'lib qoladi, ekvatorial esa aksial. Shu nuqtai nazardan siklogeksan-ning konformatsion o'zgarishlari inversiya deb ataladi:



Ekvatorial konformer termodinamik turg'un konformer hisoblanadi. Masalan, metil siklogeksan molekulasining 95% ekvatorial, 5% esa aksial konformatsiyada bo'ladi. Aksial konformatsiyaning turg'un emas-

ligiga sabab metil guruhi va aksial holatdagi vodorod atomlari orasida 1,3-diaksial ta'sir kuzatiladi, natijada metil guruhi va vodorod atomi bir-biridan itariladi:



Metilsiklogeksanning aksial konformatsiyasidagi kuchlanish

Monoalmashgan siklogeksandagi aksial-ekvatorial muvozanatdagi o'rinbosarlarning erkin energiyasi

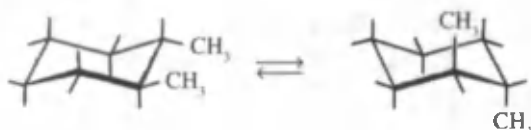
4.1-jadval

O'rinbosar	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	e- miqdori, %	O'rinbosar	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	e- miqdori, %
CH ₃	7,1	95	COOH	5,65	92
CH ₂ CH ₃	7,3	97	COOC ₂ H ₅	5,0	89
CH(CH ₃) ₂	9,0	98	NH ₂	5,0	89
CH ₂ C(CH ₃) ₃	8,3	97	NH ₃ ⁺	7,9	97
Siklogeksil	9,0	98	NO ₂	4,6	88
C ₆ H ₅	12,5	99,5	SH	3,8	83
C(CH ₃) ₃	23,1	-100	HgBr	0	50
CF ₃	8,8	98	F	0,6	57
OH	2,2*	65-82	Cl	1,8	62-70
	3,7**				
OCH ₃	2,5*	70-78	Br	1,6	66
	3,0**				
OCOCH ₃	2,5	70-78	I	1,8	65

* aprotin erituvchida

** protin erituvchida

Agar siklogeksan halqasida bittadan ortiq o'rinbosar bo'lsa, u holda o'rinbosarlarning halqadagi joyi va tuzilishi e'tiborga olinadi. Masalan, trans-1,2-dimetilsiklogeksan molekulasida ikkita o'rinbosar aksial yoki ekvatorial holatni egallashi mumkin: albatta bunday holatda diekvatorial holat qulay hisoblanadi. Sis izomeriyada metil guruhining biri aksial, ikkinchisi ekvatorial holatni egallaydi:

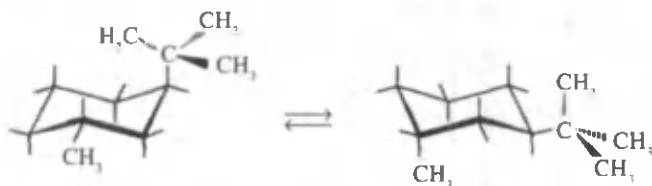


trans-1,2-dimetilsiklogeksan konformatsiyalari



sis-1,2-dimetilsiklogeksan konformatsiyalari

Agar o'rinbosarlar har xil bo'lsa, u holda katta o'rinbosar ekvatorial holatni egallaydi. Masalan, trans-1-uchlamchi-butil-3-metilsiklogeksanda uchlamchi butil radikali ekvatorial holatda bo'ladi:

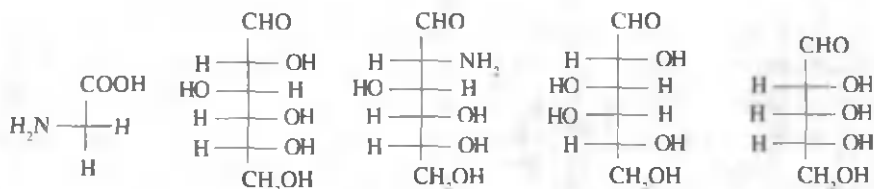


trans-1-uchlamchi-butil-3-metilsiklogeksan konformatsiyalari

4.4. BIRIKMALARNING FAZOVIIY TUZILISHI BILAN ULARNING BIOLOGIK FAOLLIGI ORASIDAGI BOG'LIQLIK

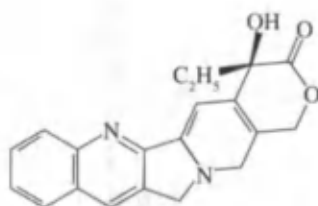
Molekulaning konformatsion va konfiguratsion tuzilishi ularning biologik faolligiga bog'liq. Tabiiy birikmalarning biologik faolligiga bir nechta misollar keltiramiz. Tirik organizmning asosiy tuzilish materiallari aminokislotalar va uglevodlardir.

Oqsillar – L-qatoridagi aminokislotalardan tuzilgan, D-qatoridagi aminokislotalarning polipeptidlarida bo'ladi. Turli polisaxaridlar va uglevodlarni saqlovchi biopolimerlar tarkibidagi uglevodorodlar qoldig'i D-qatorga kiradi:



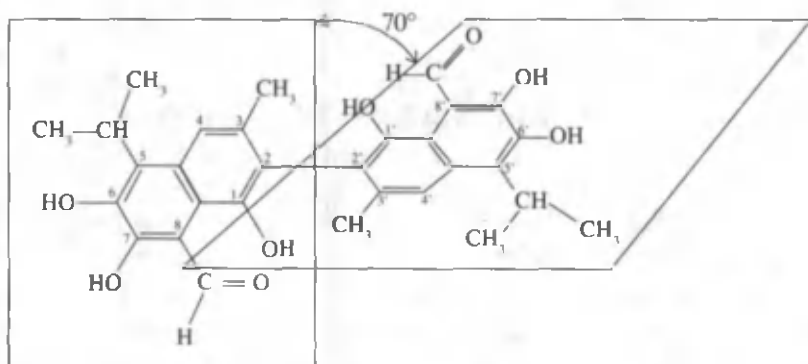
Aminokislota yoki uglevodorodlarning enantiomerlar juftidan faqat bittasi biologik faollikni namoyon qiladi.

Kamptotetsin alkaloidi, o'z tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomini saqlab enantiomerlar juftligi sifatida bo'ladi. Kamptotetsin oz miqdorda saraton kasalligini kamaytiradi, melan, karsinom va leykemiyaga qarshi faol. Uning ta'sir mexanizmi DNK ni, ribosomal va matrik RNK lar sintezini ingibirlaydi, lekin mitoxondrial RNK sinteziga ta'sir etmaydi. Faollikka tabiiy (S) – kamptotetsin ega, ratsemat S izomerga qaraganda ikki marta kam faol:



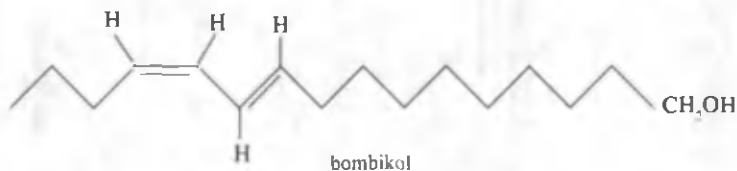
(S)-kamptotetsin

Gossipol- chigitdan ajratib olinadigan sariq pigment. Gossipol molekulasida 1,3, 1' va 3' holatlarda to'rtta o'rinbosar bo'lgani uchun naftalin o'rinbosarlar bo'lgan σ - bog' atrofida erkin burilish qiyinlashgan, shuning uchun gossipol individual enantiomer sifatida bo'lishi mumkin. Gossipol spermatogenezni o'ldiradi. Bunda gossipol spermada boradigan aerob va anaerob metabolit jarayonlarda ishtirok etuvchi ferment laktat dehidrogenazani ingibirlaydi. Faqat chapga buruvchi gossipol faol ekanligi aniqlangan, ratsematning 50% faol (+), gossipol esa faol emas.

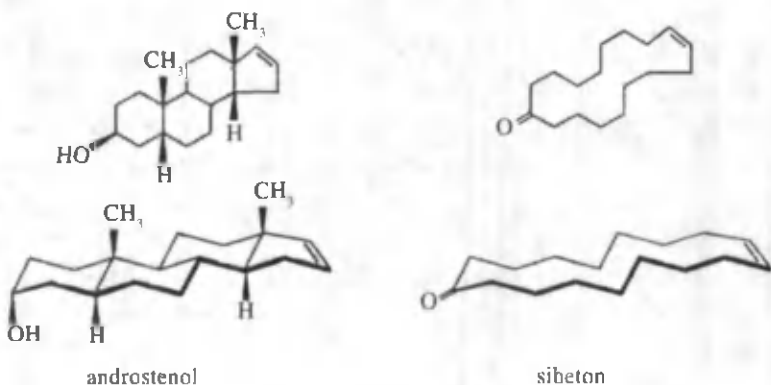


gossipol

Feromonlarning π -diastereomerlari turli biologik faollikni namoyon qiladi. Feromonlar – uchuvchan moddalar bo‘lib, ular yordamida ayrim hasharotlar bir-biriga turli axborotlar uzatadi. Bular orasida xatar hissiyotini uyg‘otadigan, urg‘ochilarga erkaklarni jalb qiladigan birikmalar mavjud. Masalan, bombikolning to‘rtta diastereomerlaridan eng ko‘p faollikka tabiiy izomer ega:



Moddalarning biologik faolligiga ularning konformatsion tuzilishi ta‘sir etadi. Masalan, bir-biriga o‘xshamagan makrosiklik keton sibeton va steroid androstenol bir xil hidga ega. Sibeton molekulasining konformatsiyasi androstenolga o‘xshash bo‘lgani uchun ular hidi ham o‘xshash bo‘ladi:



5 - b o b

ORGANIK BIRIKMALARNING KISLOTA VA ASOSLI XOSSALARI

Organik birikmalarning kislota va asosli xossalarini bilish muhim ahamiyatga ega, chunki bu xossalar organik birikmalarning ko‘p sonli fizik-kimyoviy va biologik xususiyatlarini belgilaydi. Organik birikmalarning kislotali va asosli xossalarini bilgan holda reaksiya yo‘nalishini oldindan aytish, kislotali va asosli katalizning mohiyatini tushunish, dorivor moddalarning bir-biriga mos kelishini aniqlash, xromatografiyada

sorbentlarni tanlab olish, ekstraksiya sharoitini aniqlash mumkin. Biroq organik birikmalarning kislotali va asosli xossalarini aniqlashga noorganik kimyodagi elektrolitik dissosilanish nazariyasini qo'llab bo'lmaydi. Organik birikmalarning kislotali va asoslilik haqida fikr yuritganda ikkita nazariya - Brensted nazariyasi va Lyuis nazariyasi eng katta ahamiyat kasb etadi.

5.1 BRENSTED KISLOTALARI

Organik kimyoda kislota va asoslarning bir necha ta'rifi bor. Brensted ta'rifi bo'yicha kislotalar asoslarga proton bera oladigan neytral molekula yoki ionlardir. Boshqacha qilib aytganda, kislotalar protonlar donoridir.

Odatda, kislotalik asos hisoblangan suvga nisbatan aniqlanadi. Kislotalik miqdoran protonning kislotadan asosga ko'chish reaksiyasining muvozanat konstantasi (K) bilan baholanadi:



Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi:

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

Suvning konsentratsiyasi o'zgarmas, $K \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ko'paytmasi kislotalik konstantasi deb ataladi va K_a bilan belgilanadi. Shunday qilib, kislotalik konstantasi K_a quyidagi tenglama bo'yicha topiladi:

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

K_a ning qiymati qancha katta bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi. Sirka kislota uchun $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Amaliyotda bunday kichik qiymatlarni qo'llash noqulay, shuning uchun ham amalda kislotalik konstantasining manfiy logarifmi $-\lg K_a = \text{p}K_a$ qo'llaniladi. Masalan, sirka kislota uchun $\text{p}K_a = 4,75$. $\text{p}K_a$ ning qiymati qancha kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi.

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

OH-kislotalar. Ularga karbon kislotalar, spirtlar, fenollar va oksioniy ionlari kiradi.



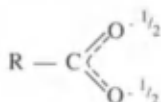
SH -kislotalar. Ularga tiollar, tiofenollar kiradi.

NH-kislotalar. Ularga alifatik va aromatik aminlar, kislota amidlari va imidlari hamda ammoniy ionlari kiradi.

CH -kislotalar. Ularga uglevodorodlar va ularning hosilalari kiradi.

Karbon kislotalardan tashqari, ko'pchilik organik birikmalar anchagina kuchsiz kislotali xossalarga ega ($\text{pK}_a > 15$) va ularni odatdagi indikatorlar yordamida aniqlab bo'lmaydi.

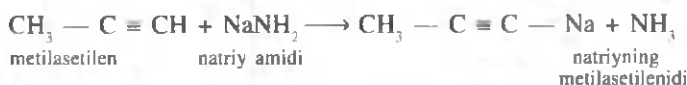
Kislotalar kuchi ular hosil qiladigan anionlar turg'unligi bilan belgilanadi. Anion qanchalik turg'un bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Anionning turg'unligi, o'z navbatida, manfiy zaryadning qaytadan taqsimlanish darajasi bilan aniqlanadi. Organik anionlar ichida eng turg'uni karbon kislota anioni - karboksilat - iondir.



Yuqorida ko'rib o'tilgan mezomer ta'sir tufayli bu anionda manfiy zaryad qayta taqsimlangan, ya'ni u ikkala kislorod atomlari orasida baravar taqsimlangan va ikkala uglerod-kislorod bog'ining uzunligi bir xil bo'lib qolgan. Shunday qilib, karbon kislotalar o'zidan protonni ajratib yetarli darajada turg'un, energetik jihatdan esa qulay shaklga, ya'ni karboksilat-ionga aylanadi. Karbon kislotalarning anchagina yuqori kislotalikka ega ekanligi shunga bog'liq.

Bir xil ochiq zanjirli yoki bir xil aromatik radikallar saqlagan Brensted kislotalari anionlarining turg'unligi va demak, ularning kislotaliligi kislotali markazdagi atomlarning elektromanfiyligi va qutblanuvchanligiga bog'liq. Davriy jadvalning davrlarida tartib raqamining oshib borishi bilan atomning elektromanfiyligi ham ortadi. Shuning uchun OH-kislotalar tegishli NH-kislotalarga nisbatan anchagina kuchli, chunki kislorod atomining elektromanfiyligi (3,5) azot atominiki (3,0) dan katta. Shunga o'xshash, uglerod atomining elektromanfiyligi kislorod va azot atomlarinikiga nisbatan kichik bo'lgani uchun CH-kislotalar hamma Brensted kislotalari ichida eng kuchsizidir. Shuni ham ta'kidlashimiz kerakki, to'yinmagan birikmalarda uglerod atomlari or-

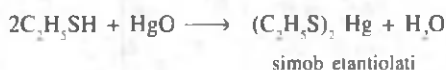
bitallari gibridlanishining o'zgarishi va elektromanfiylikning ko'payishi bilan bog'liq holda ularda CH-kislotalilik alkanlarga nisbatan oshadi. Chunonchi, asetilen va uning bir almashingan hosilalarining kislotaliligi ularga kuchli asos (Na, NaNH₂) lar ta'sir ettirilganda namoyon bo'ladi.



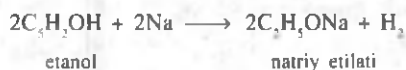
Davriy jadvalning guruhlarida tartib raqamining oshib borishi bilan atomlarning elektromanfiyligi kamayadi, ammo ularning qutblanuvchanligi ortadi. Bu esa anion turg'unligining oshishini va kislotalilikning ko'payishini ta'minlaydi.

Atomning qutblanuvchanligi - elektr maydoni ta'sirida atom tashqi elektron bulutining siljish darajasidir. Atomdagi elektronlar qanchalik ko'p bo'lib, ular yadrodan qanchalik uzoq joylashgan bo'lsa, bu atomning qutblanuvchanligi shunchalik katta bo'ladi.

Ma'lumki, Brensted kislotalari, masalan, spirtlar ROH va tiollar RSH kuchini qiyosiy baholash uchun ular anionlari RO⁻ va RS⁻ ning turg'unligi taqqoslanadi. Oltingugurtning elektromanfiyligi (2,5) kislorodniki (3,5) dan kichik, biroq oltingugurtning qutblanuvchanligi yuqori. Shu tufayli oltingugurt atomida manfiy zaryad ko'proq darajada qaytadan taqsimlangan va merkaptid-ion RS⁻ alkoksid ion RO⁻ ga nisbatan turg'unroq. Binobarin, tiollar spirtlarga qaraganda ko'proq kislotali xossaga ega. Shuning uchun ham tiollar ishqorlarning suvli eritmaları, oksidlar va gidroksidlar bilan tiolatlar yoki merkaptidlar hosil qiladi:



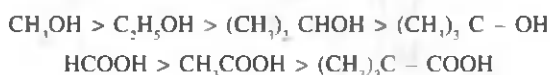
Xuddi shu sharoitda spirtlar, anchagina kuchsiz kislotalar sifatida, faqat ishqoriy metallar ta'sirida alkogolatlar hosil qiladi:



Shunday qilib, yuqorida ko'rib chiqilgan bir xil radikal saqlagan Brensted kislotalari kislotalik xossasining ortishi bo'yicha quyidagi tartibda joylashadi: SH-kislotalar <NH-kislotalar <OH-kislotalar <CH-kislotalar.

Kislotali markazdagi atom bir xil bo'lganda birikmalarning kislotali xossasiga shu markaz bilan bog'langan radikalning tuzilishi katta

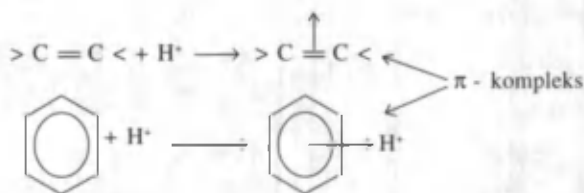
ta'sir ko'rsatadi. Masalan, ochiq zanjirli kislotalar va spirtlarda ularning birinchi gomologidan keyingi gomologlariga o'tganda uglevodod radikali uzunligi hamda uning tarmoqlanganligi oshishi kislotali xossaning kamayishiga olib keladi:



5.2. BRENSTED ASOSLARI

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

Brensted asoslari ikki guruh: π -asoslari va oniy asoslariga bo'linadi. π -asoslarga alkenlar, alkadiyenlar va arenlar kirib, ularda asosli markaz, ya'ni proton birikadigan joy π -bog'ning elektronlari bo'ladi. Ular juda kuchsiz asoslardir, chunki proton birikadigan elektronlar jufti erkin emas. Proton erkin p -orbitalining qo'sh bog'ini bog'lovchi π -MO yoki o'zaro ta'sirlashgan sistema tomonidan qisman qoplanishi juda qisqa yashovchi π -kompleks deb ataladigan zarrachaning hosil bo'lishiga olib keladi:



π -komplekslarda proton qo'sh bog'lar orqali bog'langan uglerod atomlaridan birortasi ham asosiy bog' bilan bog'lanmagan.

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

a) ammoniy asoslari (asosli markaz — $\ddot{\text{N}}$, = $\ddot{\text{N}}$ —, $\equiv \ddot{\text{N}}$)

Bu tur asoslarga ochiq zanjirli va aromatik qatorning birlamchi RNH_2 , ikkilamchi R_2NH va uchlamchi R_3N aminlari, azometinlar

R - CH = NR, nitrillar R - C \equiv N va geterohalqali azot saqlovchi birikmalar kiradi.


b) oksoniy asoslari (asosli markaz $-\ddot{O}-, =\ddot{O}$)

Bu tur asoslarga spirtlar R-OH, oddiy efilar

R - O - R, aldegidlar $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$,

ketonlar $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R$, karbon kislotalar $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH$ ularning funksional

hosilalari $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - X$ (X = OR, NH₂, galogenlar) va kislorod saqlovchi boshqa birikmalar kiradi.

d) sulfoniy asoslari (asosli markaz  - $\ddot{S}-$)

Bu tur asoslarga tiospirtlar RSH, tioefirlar RSR kiradi.

Kislotalilikni miqdoran baholashda pK_a qiymatidan foydalanilganidek, asoslilikni miqdoran baholash uchun pK_{BH⁺} qiymatidan foydalaniladi. pK_{BH⁺} qiymat qancha katta bo'lsa, asos shunchalik kuchli bo'ladi. Ko'pchilik Brensted asoslari - kuchsiz asoslardir.

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

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

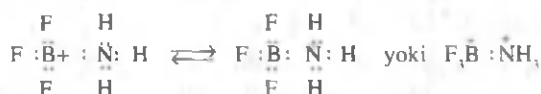
5.3. LYUIS KISLOTALARI VA ASOSLARI

J.Lyuis kislota va asoslarning atomning tashqi elektron qobiqlari tuzilishiga asoslangan umumiy nazariyani taklif etdi. Lyuis nazariyasi bo'yicha birikmalarining kislotali va asosli xossalari ularning bog' hosil qilish uchun elektronlar juftini qabul qilish yoki berish qobiliyati bilan aniqlanadi.

Lyuis nazariyasiga ko'ra, asos- bu o'zida kamida bitta erkin elektron juftini tutgan va ularni sherigiga berib kovalent bog' hosil qila oladigan atom, molekula yoki aniondir. Kislota esa bo'sh orbitalga ega bo'lgan va elektronlar juftini qabul qilib kovalent bog' hosil qila oladigan atom, molekula yoki kationdir. Shunday qilib, kislota elektronlar juftining akseptori, asos esa donori hisoblanadi. Lyuis kislotalariga misol qilib davriy sistemadagi ikkinchi va uchinchi guruh elementlarining galogenidlari (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 va boshqalar) ni, metall kationlarini, protonni ko'rsatish mumkin. Proton ham kislota hisoblanadi, chunki unda elektronlar yetishmaydi.

Lyuis asoslariga aminlar $-\text{RNH}_2$, spirtlar R-OH , oddiy efirlar R-O-R , tiollar R-SH , tioefirlar R-S-R , π -bog' yoki o'zaro ta'sirlashgan π -bog'lar sistemasini saqlagan birikmalar kiradi. Hamma Lyuis asoslari nukleofil reagentlardir.

Lyuis kislota bilan asosining o'zaro ta'sirlanishiga misol qilib, ammiak bilan BF_3 orasidagi reaksiyani ko'rsatish mumkin.



BF_3 da borning tashqi elektron qavatida faqat oltita elektron mavjud. U oktetni to'ldirish uchun yana bitta elektronlar juftini qabul qiladi. Bu elektronlar juftini ammiak beradi. Natijada yangi kovalent bog' - donor-akseptor bog' hosil bo'ladi. Shunga ko'ra BF_3 - kislota, ammiak esa asos hisoblanadi.

Shuni ham ta'kidlash kerakki, Lyuis asoslari Brensted asoslariga o'xshash: har ikkalasi ham elektronlar juftining donovidir. Farqi shundaki, Brensted asoslari elektronlar juftini proton bilan bog' hosil qilish uchun beradi va shunday qilib, Lyuis asoslarining ayrim bir holi hisoblanadi. Lekin Lyuis bo'yicha kislotalilik yangi va keng ma'noni bildiradi. Brensted nazariyasi bo'yicha faqat protonli kislotalar qamrab olinsa, Lyuis nazariyasi bo'yicha erkin orbitalga ega bo'lgan hojlagan birikma kislota hisoblanadi.

Lyuis nazariyasining muhim ahamiyati shundaki, hojlagan organik birikmani kislota-asosli kompleks tarzida ko'rsatish mumkin. Masalan, etilyodidni etilkation C_2H_5^+ (Lyuis kislota va yodid-ion Lyuis asosi) dan tashkil topgan kompleks sifatida ko'rsatish mumkin. Binobarin, etilyodidning ko'pgina reaksiyalarini yodid-ionning boshqa Lyuis asoslari

(OH⁻, CN⁻, OR⁻, NH₂⁻) ga yoki etilkationning boshqa Lyuis kislotalari (Na⁺, K⁺, NH⁺) ga almashinishi deb tasnif qilish mumkin. Lyuis nazariyasining amalda rivojlanishi qattiq va yumshoq kislota hamda asoslar - QYuKA nuqtai nazarining vujudga kelishiga olib keldi.

5.4. QATTIQ VA YUMSHOQ KISLOTA HAMDA ASOSLAR

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




Yumshoq asoslar – elektromanfiyligi kam, qutblanuvchanligi yuqori, xiyilagina oson oksidlanadigan donor zarrachalar. Ular o'z valent elektronlarini bo'sh ushlab turadi, chunki ularning elektronlari atom yadrosidan uzoqlashgan. Bu yerda elektronlar donori sifatida uglerod, oltingugurt va yod atomlari bo'ladi.

Qattiq kislotalar – akseptor atomlarning o'lchami kichik va binobarin, musbat zaryadi yuqori, elektromanfiyligi katta va qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyuis kislotalari.

Yumshoq kislotalar - musbat zaryadi kam, elektromanfiyligi katta bo'lmagan va qutblanuvchanligi yuqori katta o'lchamli akseptor atomlar tutgan Lyuis kislotalari.

Qattiq va yumshoq kislota hamda asoslar

5.1-jadval

Asoslar		Kislotalar	
Qattiq	Yumshoq	Qattiq	Yumshoq
H ₂ O, HO ⁻ , ROH	RSR, RSH, RS ⁻	H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ₂ ²⁺
RO ⁻ , NH ₃ , NH ₂ ⁻	H ⁻ , I ⁻	Mg ²⁺ , Ca ²⁺	J ₂
RNH ₂ , RNH ⁻	R ₂ C=CR ₂	Mn ²⁺ , Al ³⁺	
ROR, RCOO ⁻		AlCl ₃ , RC≡O	
Cl ⁻ , F ⁻			
O'rtamiyonalar			
Br ⁻ , C ₆ H ₅ NH ₂		Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺	

II qism

UGLEVODORODLAR

6 - b o b

ALKANLAR, SIKLOALKANLAR

Uglevodorodlar – tarkibi jihatdan eng sodda tuzilgan organik birikmalar. Ular molekulasi faqat ikkita element - uglerod va vodoroddan tuzilgan bo'lib, C_nH_m umumiy formulaga ega. Ular uglerod skeletining tuzilishi va uglerod atomlari orasidagi bog'larning tabiati bilan farqlanadi.

Uglerod skeletining tuzilishiga ko'ra ular ochiq zanjirli va yopiq zanjirli uglevodorodlarga bo'linadi. C halqali uglevodorodlar o'z navbatida karbon halqali (sikloalkanlar) va aromatik uglevodorodlarga ajratiladi.

Uglerod atomlari orasidagi bog'larning tabiatiga bog'liq holda ochiq zanjirli uglevodorodlar to'yingan (alkanlar) va to'yinmagan (alkenlar, alkinlar, alkadiyenlar) uglevodorodlarga bo'linadi. Yuqorida aytilganlarni quyidagicha ifodalash mumkin:

Uglevodorodlar tasnifi

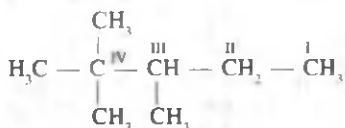


6.1 UMUMIY TAVSIF

Alkanlar alifatik uglevodorodlar bo'lib, ular molekulasida uglerod atomlari o'zaro hamda vodorodlar bilan oddiy bog'lar (σ -bog'lar) orqali bog'langan. Alkanlarning birinchi vakili metan (CH_4) bo'lib, keyingi vakili (etan) undan $-\text{CH}_2$ guruhga farq qiladi. Alkanlarning har bir vakili o'zidan oldingi va keyingi vakilidan $-\text{CH}_2$ guruh bilan farq qilib, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ formulaga ega. Kimyoviy xossalari jihatdan o'xshash bo'lib, molekularining tarkibi jihatdan bir-biridan bir yoki bir necha $-\text{CH}_2$ guruh bilan farqlanuvchi birikmalar qatori **g o m o l o g i k q a t o r** deyiladi. Bunday qatordagi moddalar esa **g o m o l o g l a r** deb ataladi.

Alkanlar izomeriyasi uglevodorod tuzilishining tarmoqlangan yoki tarmoqlanmaganligiga bog'liq. Tarmoqlanmagan to'g'ri zanjirli birikmalar **n o r m a l b i r i k m a l a r** deyiladi va **n** - harfi bilan belgilanadi. Tarkibi bir xil bo'lib, tuzilishi har xil bo'lgan birikmalar **i z o m e r l a r** deb ataladi. Alkanlarda uglerod atomlari soni ortib borishi bilan ular izomerlarining soni ham ortib boradi. Masalan, geksanning 5 ta, heptanning 9 ta, oktanning 18 ta, nonanning 35 ta izomeri bor.

Uglerod atomining turlari va uglevodorod radikallari. Organik birikmalar, jumladan alkanlar molekulasidagi har bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi (CI), ikkilamchi (CII), uchlamchi (CIII) va to'rtlamchi (CIV) uglerod atomlariga bo'linadi. Agar uglerod atomi o'zidan boshqa faqat bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa ikkilamchi, uchta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa uchlamchi va nihoyat to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa to'rtlamchi uglerod atomi deyiladi. Masalan:



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

Bo'sh valentlik qaysi bir uglerod atomida turishiga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi radikallar bo'ladi. Bjr valentli radikallar umumiy holda alkillar deb ataladi va qisqacha AIR bilan belgilanadi.

Sikloalkanlar – uglerod va vodoroddan tashkil topgan, molekulasida uglerod atomlari o'zaro σ -bog'lar orqali bog'langan halqali uglevodorodlar. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n} . O'rinbosar tutmagan sikloalkanlar bir necha metilen (CH_2) guruhidan iborat halqalarga ega bo'ladi, shuning uchun polimetilen uglevodorodlar ham deyiladi. Sikloalkanlarning alohida vakillarini atash uchun shuncha uglerod saqlagan alkan nomining oldiga "siklo" so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan, eng oddiy sikloalkan - C_3H_6 siklopropan, C_4H_8 - siklobutan deb ataladi va hokazo.

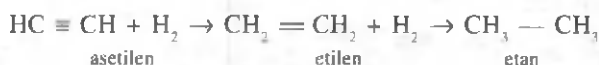
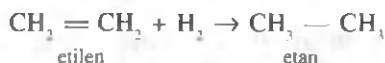
Halqa hosil bo'lishida ishtirok etadigan uglerod atomlarining soniga qarab sikloalkanlar kichik halqali sikloalkanlar (C_3 - C_4), oddiy halqali sikloalkanlar (C_5 - C_7), o'rta halqali sikloalkanlar (C_8 - C_{11}) va katta halqali sikloalkanlarga (C_{12} va undan yuqori) bo'linadi. Ulardan kichik va oddiy halqali sikloalkanlar amaliy ahamiyatga ega.

Alkanlar va sikloalkanlarning tabiatda uchrashi va olinish usullari. Alkanlar tabiatda keng tarqalgan. Ularning quyi vakillari yer qobig'idan chiqadigan tabiiy gazlarning asosiy tarkihiy qismini tashkil qiladi. Neft ham alkanlarning asosiy tabiiy manbai hisoblanadi.

Sikloalkanlar tabiatda alkanlarga nisbatan kam tarqalgan. Tabiatda, asosan, Kavkaz nefti tarkibida ko'p miqdorda besh va olti a'zoli sikloalkanlar hamda ularning gomologlari uchraydi. Alkanlar va sikloalkanlarning alohida vakillarini tabiiy manbalardan sof holda ajratib olish ko'p mehnat talab qiladigan qiyin ish. Shuning uchun ularni olishning ko'pgina sun'iy usullari ham ishlab chiqilgan.

6.2. ALKANLARNI OLISH USULLARI

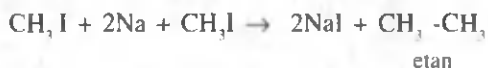
1. Alkanlarni to'yinmagan uglevodorodlardan gidrogenlash usuli bilan olish.



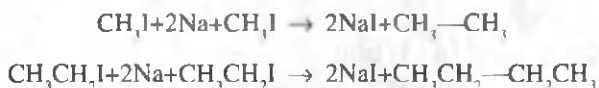
Ushbu gidrogenlash reaksiyasi katalizator ishtirokida boradi. Katalizator sifatida Fokin (palladiy, platina), Sabate va Sanderan (nikel va

harorat), Reniy (nikel va aluminiy qotishmasi) katalizatorlari ishlatiladi.

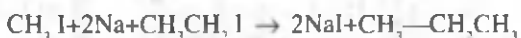
2. Monogalogenli hosilalarga natriy metalli ta'sir ettirib alkanlar olish (Vyurs reaksiyasi). Bu usul klassik usul bo'lib, birinchi marta fransuz olimi Vyurs tomonidan taklif etilgan. Reaksiya yodalkillar bilan oson boradi:



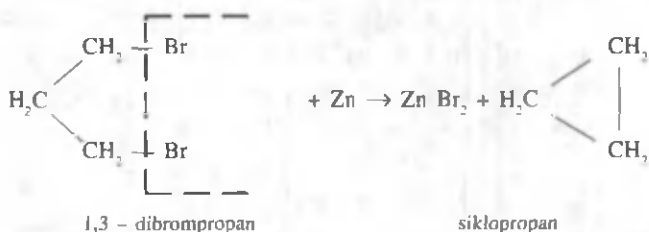
Agar reaksiyaga ikki xil galogenli hosila (masalan, CH_3I va $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$) kiritilsa, u holda asosiy mahsulot bilan birga qo'shimcha mahsulotlar ham hosil bo'ladi. Asosiy mahsulot hosil bo'lishiga olib keladigan reaksiya tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



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

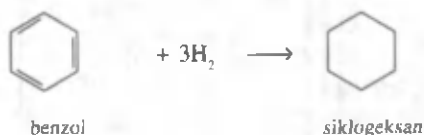


3. Alkanlarning digalogenli hosilalaridan sikloalkanlar olish. Har xil uglerod atomlarida galogen saqlagan digalogenli hosilalarga spirtli eritmada rux kukuni ta'sir ettirilsa, sikloalkanlar hosil bo'ladi:



Bu usul kichik halqali sikloalkanlarni olish uchun qulay, lekin oddiy halqali sikloalkanlar bu usulda qiyinchilik bilan hosil bo'ladi.

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



Bu usulda ham katalizator sifatida nikel, platina yoki palladiy qo'llanadi.

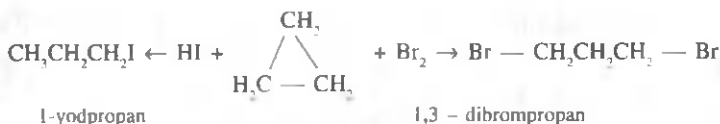
6.3. FIZIK XOSSALARI

Alkanlarning gomologik qatorida uglerod atomlarining soni o'zgarishi bilan ularning fizik xossalari ham o'zgaradi. Molekulasi tarkibida uglerod atomlari soni 1 dan 5 gacha bo'lgan alkanlar odatdagi sharoitda gaz holidagi moddalar, uglerod atomlarining soni 5 dan 16 gacha bo'lganlari – suyuqliklar, uglerod atomlarining soni 16 va undan yuqori bo'lgan alkanlar esa qattiq moddalardir (izomerlardan tashqari). Gomologik qatorda uglerod atomlari sonining ortishi bilan normal zanjirli alkanlarning suyuqlanish va qaynash haroratlari oshib boradi. Tarmoqlangan zanjirli izomerlarning qaynash haroratlari normal zanjirli izomerlarning qaynash haroratlaridan pastroq bo'ladi.

Siklopropan va siklobutan oddiy sharoitda – gaz, siklopentan-siklooktan - suyuqlik va nihoyat, yuqori molekulyar vakillari - qattiq moddalardir. Suyuq sikloalkanlar suvda erimaydi, ko'pgina qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Sikloalkanlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari tegishli alkanlarnikidan yuqori bo'ladi.

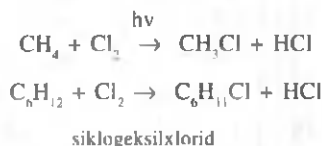
6.4. KIMYOVIY XOSSALARI

Alkanlar va sikloalkanlarda faqat sp^3 - gibridlangan uglerod atomlari bo'ladi. Bu birikmalar uchun qutblanmagan C – C σ -bog'lar va deyarli qutblanmagan C–H bog'lari xos. Uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'lar yetarli darajada mustahkam bo'lib, elektrofil yoki nukleofil reagentlar ta'sirida geterolitik parchalanishga uchramaydi. Shu tufayli alkanlar va sikloalkanlar ko'pchilik geterolitik reaksiyalarga nisbatan inert birikmalardir. Ular uchun faqat C – H bog'ining uzilishi bilan boradigan radikal o'rin olish (S_R) reaksiyalari xosdir. Radikal reaksiyalarda yuqori energiyali, kuchli reaksiya qobiliyatli radikal zarrachalar ishtirok etadi. Shunday qilib, alkanlar va oddiy, o'rta hamda katta halqali sikloalkanlar uchun radikal o'rin olish reaksiyalari xosdir. Kichik halqali sikloalkanlar ichki kuchlanishga ega bo'lgani uchun, alkanlar va oddiy sikloalkanlardan farqli ravishda, to'yinmagan birikmalarni eslatadi va osontlik bilan birikish reaksiyalariga kirishadi. Chunonchi, siklopropan uy haroratida-yoq galogenlarni va vodorodgalogenidlarni biriktirib oladi. Bunda reaksiyalar halqaning uzilishi bilan boradi:

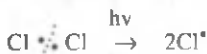


6.4.1. Galogenlanish reaksiyasi

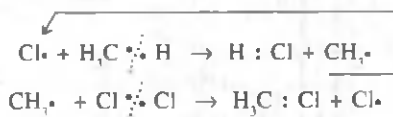
Alkanlar va sikloalkanlar yorug'lik nuri ta'sirida galogenlar bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, metanga xlor ta'sir ettirilganda metilxlorid, siklogeksanga xlor ta'sir ettirilganda esa siklogeksilxlorid hosil bo'ladi:



Reaksiya davom ettirilsa metan va siklogeksanning qolgan vodorod atomlari ham birin-ketin xlor atomlariga o'rin almashinadi. Metanni xlorlash reaksiyasining mexanizmi Nobel mukofoti laureati N. N. Semenov tomonidan o'rganilgan. Bunga ko'ra yorug'lik energiyasi ta'sir ettirilganda neytral xlor molekulasini radikallarga parchalanadi:



Juftlashmagan elektron tutgan xlorning erkin radikali, boshqa erkin radikallardek, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachadir. Yangi kimyoviy bog' hosil qilish uchun xlor radikali boshqa atom va molekular bilan to'qnashishi kerak. Xlor radikali metan molekulasiga ta'sir etib, uning molekulasidagi bir atom vodorod bilan vodorod xlorid molekulasini hosil qiladi va erkin metil radikalini ajratib chiqaradi:



Metil radikali esa ikkinchi molekula xlorga ta'sir etib metilxloridni hosil qiladi va xlor radikalini ajratib chiqaradi. Hosil bo'lgan xlor radikali yana metan molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi va hokazo. Bu reaksiya radikal zanjirli reaksiya deyiladi.

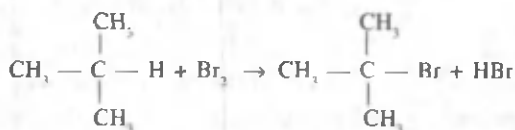
Yuqoridagi zanjirli reaksiyada metil radikali SH_3 markaziy o'rinni egallaydi. Metil radikali eng sodda tuzilgan organik radikal bo'lib, reaksiya qobiliyati juda kuchli. Undagi uglerod atomi sp^2 - gibridlan-

gan holatda bo'lib, juftlashmagan elektron gibridlashmagan 2p- orbit-
alda joylashadi.

Organik erkin radikallarning yuqori reaksiya qobiliyati ularning
tashqi elektron qavatlarini turg'un o'ktetgacha to'ldirishga intilishi bi-
lan tushuntiriladi.

Teng qiymatli bo'lmagan vodorod atomlari saqlagan alkanlar
galogenlanganda galogenga almashingan mahsulotlar aralashmasi hosil
bo'ladi. Bu mahsulotlar miqdorining o'zaro nisbati reaksiya sharoitiga
va substrat hamda reagentning tabiatiga bog'liq. Shu narsa aniqlan-
ganki, birinchi navbatda uchlamchi, keyin ikkilamchi va nihoyat birlam-
chi uglerodlardagi vodorodlar galogenga almashinadi. Bu tegishli
C - H bog'lar uzilish energiyasining qiymati bilan bog'liq. Uchlamchi
C - H bog'ning uzilish energiyasi 381 kJ/mol ga, ikkilamchi C - H
bog'niki 393,5 kJ/mol ga, birlamchi C - H bog'niki esa 406 kJ/mol ga
teng. Shuning uchun uchlamchi radikallar ikkilamchi, ikkilamchi radikal-
lar esa birlamchi radikallarga nisbatan oson hosil bo'ladi.

Radikal reaksiyalarning yo'nalishini belgilaydigan boshqa omillar-
ga radikal reagentning tabiati va harorat kiradi. Chunonchi, xlor radikali
yuqori haroratda haddan tashqari faol bo'lib, u xohlagan C - H bog'ning
vodorodini tortib oladi. Shuning uchun izobutan xlorlanganda birlam-
chi - izobutil xlorid, uchlamchi - butil xlorid va polixlorli mahsulot-
lar aralashmasi hosil bo'ladi. Vaholanki, brom radikali nisbatan past
haroratda vodorod atomiga tanlab almashinadi va shuning uchun izo-
butanni bromlashda qariyb faqat uchlamchi - butil bromid hosil
bo'ladi:

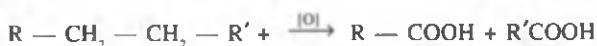


Reaksiyaning molekuladagi mumkin bo'lgan bir necha reaksiya
markazlardan biri bo'yicha osonroq borishi r e g i o s e l e k t i v l i k
deb ataladi.

Agar hosil bo'ladigan organik radikaldagi juftlashmagan elektron-
ning qo'shni p-elektronlar bilan qayta taqsimlanishi oqibatida ayni
radikal turg'unlashsa, bunday birikmalardagi C - H bog'ning uzilishi
ayniqsa oson sodir bo'ladi. Allil va benzil radikallari shunga nisbatan
turg'un radikallardir:

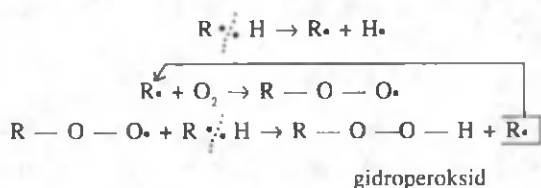
Yuqorida aytib o'tilganidek, alkanlar va sikloalkanlarda nitrolash va sulfolash reaksiyalari ham radikal o'rin olish mexanizmi bilan boradi.

Alkanlar va sikloalkanlarga oksidlovchilar ta'siri. Alkanlar oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, odatdagi sharoitda havo kislorodi, hatto KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lar ta'sirida ham deyarli oksidlanmaydi. Yuqori haroratda esa kuchli oksidlovchilar ta'sirida uglerod zanjiri uzilib, asosan karbon kislotalar va oksidlanishning oxirgi mahsuloti – CO_2 hosil bo'ladi:

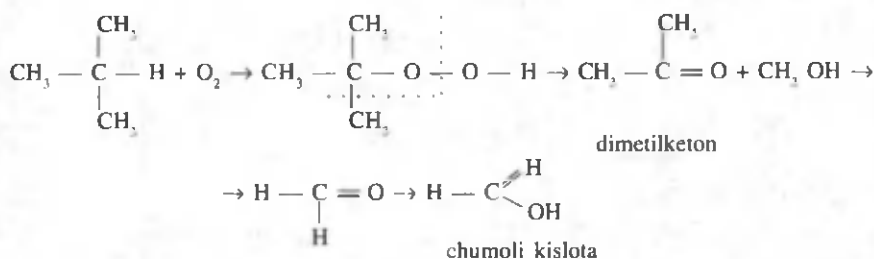


Bu usul katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, neftdan yuqori molekuli yog' kislotalar olishda qo'llaniladi.

Quyida alkanlar juda qiyin oksidlanadi. Shuning uchun oksidlanish jarayoni, odatda, molekular kislorod ta'sirida turli katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi. Oksidlanish radikal mexanizm bo'yicha boradi. Alkanlar oksidlanganda avval organik gidroperoksidlar hosil bo'ladi. So'ngra gidroperoksidlarning yuqori haroratda parchalanishidan radikallar paydo bo'lib, ular uglevodorodlar molekulasidagi vodorod atomlari bilan birikadi va natijada turli xil organik birikmalarga aylanadi.



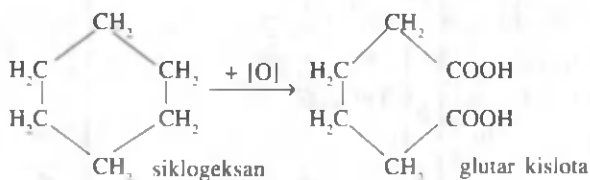
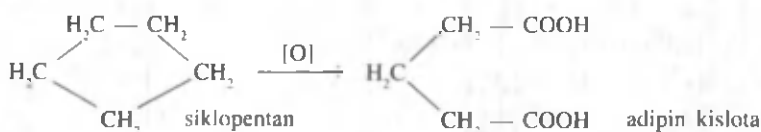
Gidroperoksidning parchalanishi reaksiya sharoitiga va molekulaning tuzilishiga bog'liq. Masalan, izobutaning oksidlanish reaksiyasi quyidagicha boradi:



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

Sikloalkanlarning oksidlanishi siklning tuzilishi va oksidlovchining xususiyatiga qarab turli yo'nalishda boradi. Siklopropan va uning hosilari xona haroratida, neytral va ishqoriy muhitlarda kaliy permanganat eritmasi ta'sirida sekin oksidlanadi. Siklobutan esa bu sharoitda deyarli oksidlanmaydi.

Kuchli oksidlovchilar (nitrat kislota, katalizator ishtirokida havo kislorodi) ta'sirida qizdirilganda siklopentan va siklogeksan oksidlanadi. Bunda halqa uzilib, molekulasidagi uglerod atomlari soni oksidlangan sikloalkan uglerod atomlari soniga teng bo'lgan ikki asosli karbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:

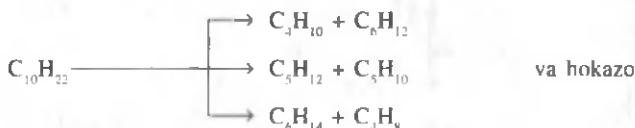


6.4.4. Alkenlar krekingi

Agar alkanlar $450 - 550^\circ$ da qizdirilsa, ularning yirik molekulari nisbatan kichik - to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar molekulasiga parchalanadi:



Bu o'zgarishni kreking jarayoni deyiladi.



Parchalanishdan hosil bo'lgan moddalarning tarkibi reaksiya uchun olingan alkanlarning tabiatiga, kreking jarayonining haroratiga, bosimiga va vaqtiga bog'liq.

Texnikada uglevodorodlarni $550-650^\circ$ da parchalash usulidan ham keng foydalanilmoqda. Bu jarayon **p i r o l i z** deyiladi. Pirolizda

parchalanish yana ham chuqurlashadi va to'yingan, to'yinmagan hamda aromatik uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Hozirgi vaqtda alkanlarning parchalanishidan hosil bo'lgan moddalar kimyo sanoatida xomashyo sifatida ishlatilmoqda, shu sababli kreking va piroliz usuli sanoatda keng qo'llanilmoqda.

6.5. BIOLOGIK AHAMIYATGA EGA BO'LGAN UGLEVODORODLAR VA ULARNING HOSILALARI

M e t a n organizmda sellulozaning mikroorganizmlar ta'sirida parchalanishidan hosil bo'ladi va ichakdagi gazlar tarkibida uchraydi. Tabiiy gaz tarkibida ko'p miqdorda (98 % gacha) metan bor va u yoqilg'i hamda kimyoviy xomashyo sifatida keng qo'llaniladi.

V a z e l i n m o y i (Oleum vazelini) dorishunoslikda qo'llaniladigan preparat bo'lib, molekulasi tarkibida 15 tagacha uglerod atomlarini tutgan alkanlarni saqlaydi.

V a z e l i n (Vaselinum) tibbiyotda qo'llaniladigan preparat bo'lib, surtma dorilar tayyorlashda asos sifatida ishlatiladi. U o'z molekulasida 12 tadan 25 tagacha uglerod atomi saqlagan suyuq va qattiq alkanlar aralashmasidan iborat.

S i k l o p r o p a n – kuchli og'riq qoldiruvchi modda, behush qiladigan ta'sir ko'rsatadi, shu tufayli jarrohlikda ishlatiladi.

P a r a f i n (Paraffinum solidum) qattiq alkanlar aralashmasi (C19 - C36) dan iborat bo'lib, tibbiyotda (parafin fizioterapiyasi) ishlatiladi.

O z o k e r i t, t o g' m u m i – yuqori alkanlarning tabiiy aralashmasi. Ozokerit tog' jinslaridan ajratib olib, tozalangandan so'ng tibbiyotda parafin kabi fizioterapiyada ishlatiladi. Bundan tashqari, parafinga nisbatan yuqori suyuqlanish haroratiga ega bo'lganligi uchun nevrit va asab kasalliklarini davolashda keng qo'llaniladi.

Organizmga issiqlik bilan ta'sir etish usuli yaxshi naf beradi. Issiqlik saqlovchi modda sifatida Sirdaryo viloyatining Baliqli ko'lidan keltiriladigan shifobaxsh loydan foydalanish mumkin. Bu loy issiqlik saqlashidan tashqari, o'ziga xos kimyoviy tarkibga ega, u tarkibida uglerod atomlari soni 30 dan ziyod bo'lgan uglevodorodlarni saqlaydi. Bu usuldan nevrologiya, nevrit, radikulit, osteoxondroz, prostatit, ginekologik kasalliklar, artroz va boshqalarni davolashda keng foydalaniladi.

7 - b o b ALKENLAR

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

Molekulasida bitta qo'shbog' saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar **a l k e n l a r** deyiladi. Ular kimyoviy xossalari o'xshash va tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Alkenlar C_nH_{2n} umumiy formulaga ega bo'lib, birinchi vakili etilen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dir.

Molekulasida bitta uch bog' saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar **a l k i n l a r** deb ataladi. Ular ham kimyoviy xossalari o'xshash va tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Alkinlar $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ umumiy formulaga ega bo'lib, birinchi vakili asetilen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ dir.

Molekulasida ikkita qo'shbog' saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar **a l k a d i e n l a r** deyiladi. Qo'shbog'larining joylashishiga qarab alkadiyenlar quyidagi uch turga bo'linadi:

1. Kumulativ qo'shbog'li diyenlar. Bu tur diyenlarda ikkala qo'shbog' ham bitta uglerod atomiga birikkan bo'ladi. Ularning birinchi vakili allen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ deb atalgani uchun, ko'pincha, kumulativ qo'shbog'li diyenlar allen uglevodorodlar deb ataladi.

2. Konyugirlangan diyenlar yoki oralatma qo'shbog'li diyenlar. Bu tur diyenlarda ikkita qo'shbog' orasida bitta oddiy bog' joylashgan bo'ladi. Ularning birinchi vakili divinil $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ dir.

3. Ajratilgan qo'shbog'li diyenlar. Bu tur diyenlarda ikkita qo'shbog' ikki va undan ortiq oddiy bog' bilan ajratilgan bo'ladi:



7.1. UMUMIY TAVSIF

Alken va alkinlarni rasional nomlar majmuida atash uchun alkenlar etilenning, alkinlar esa asetilenning hosilasi deb qaraladi. Masalan, metiletiletilen deb atalsa,



tuzilishli alkin metilizopropilasetilen deb yuritiladi. Bu to'yinmagan uglevodorodlarning o'rinbosarli nomlar majmuida alkanlar singari ataladi, faqat alkanlardagi **an** qo'shimcha alkenlarni atashda **en** qo'shimchaga, alkinlarni atashda esa **in** qo'shimchaga almashtiriladi. Molekuladagi uglerod zanjiri qo'shbog' yoki uch bog' yaqin turgan tomondan raqamlar bilan belgilanadi va qo'shbog' yoki uch bog'ning o'rni raqam bilan ko'rsatiladi. Zanjir tarmoqlangan bo'lsa, qo'shbog' yoki uch bog' saqlagan eng uzun zanjir asosiy zanjir deb olinadi. So'ngra asosiy zanjirga birikkan radikallarning holati ko'rsatilib nomlanadi va nihoyat zanjirdagi qo'shbog' yoki uch bog'ning o'rni raqam bilan asosiy zanjir nomidan oldin yoziladi. Shunga ko'ra yuqoridagi metiletilen o'rinbosarli nomlar majmuida 2-penten, metilizopropilasetilen esa 4-metil-2-pentin deb ataladi.

O'rinbosarli nomlar majmui bilan atalganda alkadiyenlar ham alkanlarning hosilasi deb qaraladi, qo'shbog'larning o'rni qo'shbog' turgan uglerod atomining raqami bilan ko'rsatiladi va alkanlar nomi oxiridagi an o'miga *diyen* qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan, $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ 1,2-propadiyen; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ esa 1,3-butadiyen deb ataladi. Ba'zan alkadiyenlar ratsional nomlar majmuida ataladi. Masalan, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ratsional nomlar majmuida divinil, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ diallil deb yuritiladi.

To'yinmagan uglevodorodlar izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga, zanjirdagi qo'shbog' yoki uch bog'ning holatiga hamda atom yoki atomlar guruhining fazoda π -bog' tekisligiga nisbatan qanday joylashganligiga (π -diastereomeriya) bog'liq.

7.2. OLINISH USULLARI

To'yinmagan uglevodorodlar tabiatda kam uchraydi. Alkenlar tabiiy gazlarda, neftning ba'zi turlarida oz miqdorda bo'ladi. Faqat Kanada nefti tarkibida alkenlar miqdori nisbatan ko'p. Kanada nefti tarkibida ma'lum miqdorda C_6 dan C_{13} gacha uglerod saqlagan alken molekullari bo'lishi aniqlangan.

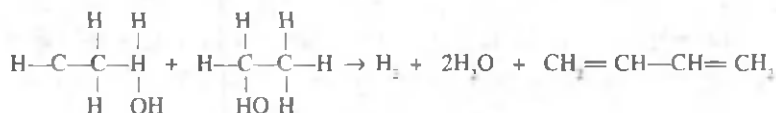
To'yinmagan uglevodorodlar, aksariyat, sun'iy usullar bilan hosil qilinadi.

1. Alkanlarni krekinglash usuli bilan alkenlar olishni alkanlarning kimyoviy xossalarini bayon etishda ko'rib o'tgan edik.

5. Kalsiy karbiddan asetilen olish. Kalsiy karbid suv ta'sirida shiddatli parchalanadi, natijada gaz - asetilen ajralib chiqadi:



6. 1,3-butadiyenni S. V. Lebedev usuli bilan spirtidan olish. Bu usulda etil spirtning bug'lari qizdirilgan katalizator ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$) ustidan o'tkaziladi. Bunda sodir bo'ladigan reaksiyalarni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



7.3. FIZIK XOSSALARI

Alkenlarning dastlabki uch vakili – eten, propen va butenlar odatdagi sharoitda gaz, C_5H_{10} dan boshlab $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ gacha suyuqlik, undan yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Alkenlar izomerlaridan sis-izomerlari trans - izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Alkenlar suvda kam eriydi, benzol, efir, xloroform singari qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Gomologik qatorda alkenlarning qaynash harorati va zichligi ortib boradi.

Alkinlar vakillaridan etin, propin va butin -I oddiy sharoitda gaz moddalardir. C_5H_8 dan $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ gacha bo'lgani suyuqlik, o'n olti va undan ortiq uglerod atomi saqlagan alkinlar esa qattiq moddalardir. Alkinlarning qaynash va suyuqlanish haroratlarining o'zgarish qonuniyatlari xuddi alkan va alkenlar gomologik qatorlarining o'zgarishiga o'xshashdir.

Alkadiyenlarning dastlabki vakillari - 1,2-propadiyen, 1,2-butadiyen, 1,3-butadiyen oddiy sharoitda gaz moddalardir. Keyingi vakillari – 2- metil-1,3-butadiyen, 1,2-pentadiyen, 1,3-pentadiyen, 1,4-pentadiyen, 2,3-pentadiyen, 1,5-geksadiyen suyuqliklardir.

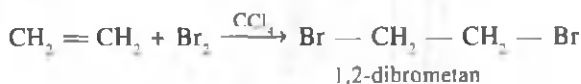
7.4. KIMYOVIY XOSSALARI

To'yinmagan uglevodorodlar o'z molekulasida qo'shbog' yoki uch bog' tutgani uchun ular birikish reaksiyalariga oson kirishadi. Qo'shbog'ning hosil bo'lishi va uning turli o'zgarishlarga uchrashi inson va hayvon organizmida sodir bo'ladigan ko'pgina biokimyoviy

jarayonlar uchun xosdir. Shu tufayli ushbu bobda ko'pchilik reaksiyalar qo'shbog'li birikmalar misolida ko'rib chiqiladi. Bunday birikmalarining molekularida π -elektronlar hisobiga manfiy zaryadli anchagina keng soha bor. Shuning uchun bu molekular nukleofillardir, binobarin ular elektrofil reagentlarning hujumi uchun qulaydir. Demak, to'yinmagan uglevodorodlar uchun birikish reaksiyalari xosdir. Undan tashqari, to'yinmagan uglevodorodlar oksidlanish va polimerlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

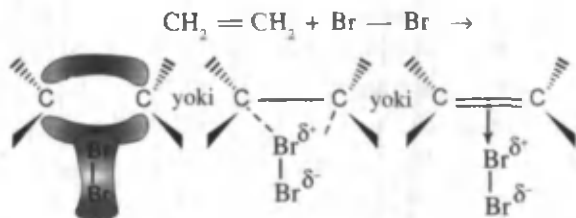
7.4.1. Birikish reaksiyalari

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



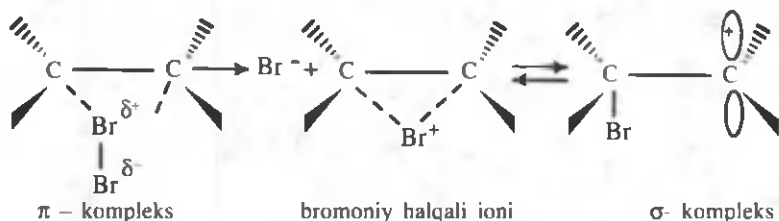
Vodorod bromid ajralib chiqmasdan bromli suvning rangsizlanishi qo'shbog' uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya elektrofil birikish A_E kabi kechadi. Reaksiya davomida galogen molekulasidagi bog' geterolitik parchalanishga uchraydi. Bu reaksiya bir necha bosqichda boradi:

a) π -kompleksning hosil bo'lishi. Galogen π -bog'ga yaqinlashganda galogenning qutbsiz molekulasini qutblanadi va faol elektrofil zarrachaga aylanadi. Keyin qisman musbat zaryadga ega bo'lib qolgan galogen atomi π -bog'ga hujum qiladi. Bunda turg'un bo'lmagan π -kompleks hosil bo'ladi:



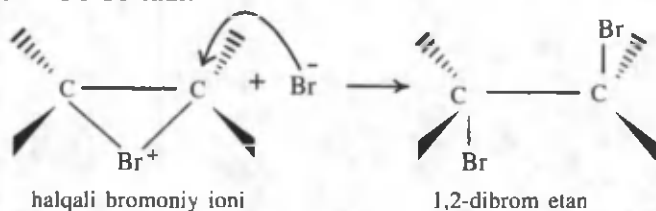
π - kompleks (tasvirlashning turli usullari)

b) π - kompleksning σ - kompleksga aylanishi. Bunda galogen atomlari orasidagi bog' geterolitik uzilib, galogenoniy ioni hosil bo'ladi. Halqali galogenoniy ioni σ - kompleks deb ataladigan karbkation bilan muvozanatda bo'ladi:

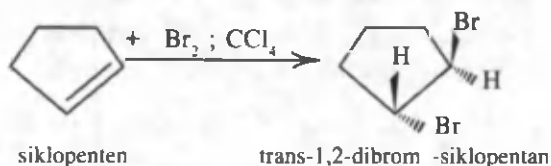


K a r b k a t i o n l a r – musbat zaryadlangan uglerod atomida valent elektronlar sekstetini saqlagan beqaror intermedialardir.

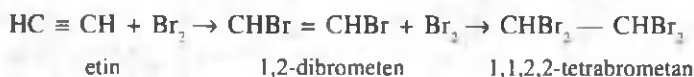
d) Galogenoniy ioniga nukleofil hujum. Endi ajralib chiqqan galogenid-ion (bizning misolimizda brom anioni) galogenoniy ioniga galogenga qarama-qarshi tomondan hujum qiladi. Natijada trans-birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



Siklopenten bromlanganda trans-1,2-dibromsiklopentan hosil bo'ladi:



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



2. To'yinmagan uglevodorodlarga vodorod galogenid, suv, sulfat kislotaning birikishi. Vodorod galogenid, suv, sulfat kislotaga anchagina yumshoq sharoitda to'yinmagan uglevodorodlarga birikadi. Vodo-

rod galogenid birikkanda alkanlar va sikloalkanlarning galogenli hosilalari olinadi:

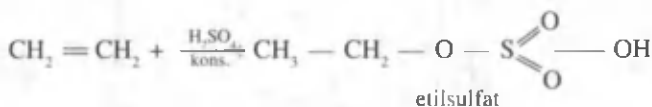


etilbromid

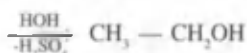


siklogeksilbromid

Alkenlarga konsentrlangan sulfat kislota birikkanda avval sulfat kislolaning nordon efiri hosil bo'ladi. So'ngra murakkab efir gidrolizlanib spirtga aylanadi:



etilsulfat



etanol

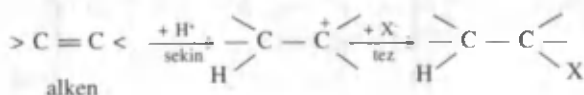
Suv to'yinmagan uglevodorodlarga katalizatsiz birikmaydi. Qo'shbog' yoki uch bog' bo'yicha gidratlash kuchli kislotalar - sulfat, ortofosfat va boshqa kislotalar katalizatorligida juda oson kechadi.

Bu reaksiya spirtlar olish usullaridan biridir:

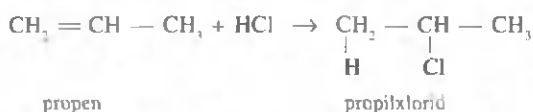


Yuqorida ko'rib o'tilgan reaksiyalar geterolitik elektrofil mexanizm bo'yicha kechadi. Agar vodorod galogenid, sulfat kislota va suvni umumiy holda XH deb belgilasak, unda yuqoridagi reagentlarda elektrofil zarracha sifatida eng oddiy elektrofil - 1 proton H^+ bo'ladi. Yuqoridagi reaksiyalar mexanizmini quyidagicha ikki bosqichda ifodalash mumkin:

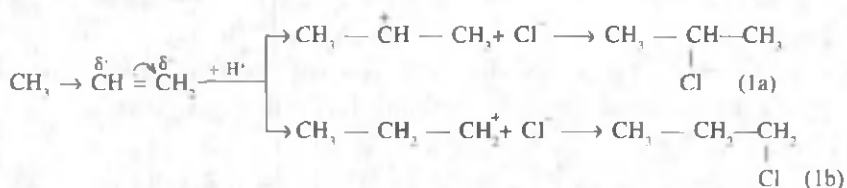
a) proton H^+ ning to'yinmagan uglevodorod (bizning misolimizda alken)ga hujum qilishi va karbkation hosil bo'lishi. Bu jarayon sekin boradi va reaksiya tezligini belgilaydi; b) olingan karbkationga anion X- ning nukleofil hujumi va oxirgi mahsulot hosil bo'lishi :



Agar to'yinmagan uglevodorod nosimmetrik bo'lsa, XH tipidagi reagent (suv, vodorod galogenid, sulfat kislota) larning birikishi V. V. Markovnikov qoidasiga (1869-y.) bo'ysunadi. Bu qoidaga ko'ra, XH to'yinmagan birikmalar bilan reaksiyaga kirishganda vodorod atomi qo'shbog' yoki uch bog' bilan bog'langan, o'zida eng ko'p vodorod atomi saqlagan uglerod atomiga birikadi. Masalan:



V.V.Markovnikov qoidasini elektron nuqtai nazaridan quyidagicha tushuntirish mumkin. Ma'lumki, metil guruh va boshqa radikallar musbat induksion effekt +I ga ega. Shu tufayli propen molekulasidagi qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomlari orasida elektron zichlik ko'payadi va π -elektronlar qutblanadi. Bu metilen guruh $=\text{CH}_2$ uglerodida qisman manfiy, metil guruh $-\text{CH}_3$ uglerodida esa qisman musbat zaryad hosil bo'lishiga olib keladi:



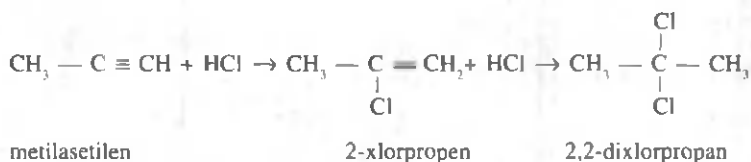
Propenning reaksiyaga kirishmagan molekulasida elektron zichlikning ana shunday taqsimlanishi statik omil deyiladi. Shunday qilib, statik omil elektrofil hujumning oxirgi metilen guruhga yo'nalishini osonlashtiradi (1a reaksiya). Bu reaksiyada ikkilamchi karbkation I hosil bo'ladi.

Propen molekulasidagi metil guruhning musbat induksion ta'siri natijasida metil guruh $-\text{CH}_3$ uglerodi ham oz bo'lsa-da manfiy zaryadga ega bo'lib qolgan. Shuning uchun elektrofil zarracha H^+ metil guruh $-\text{CH}_3$ uglerodiga qisman birikadi. Bunda birlamchi karbkation II hosil bo'ladi (1b reaksiya).

Bu ikki karbkationlarning turg'unligi ulardagi musbat zaryadning qisman qayta taqsimlanish imkoniyati bilan belgilanadi. Agar I karbkationning musbat zaryadi ikkita metil radikalining +I - effekti bilan neytrallansa, II karbkationning musbat zaryadi faqat bitta etil radikalning +I - effekti bilan neytrallanadi. Shuning uchun I karbkation II

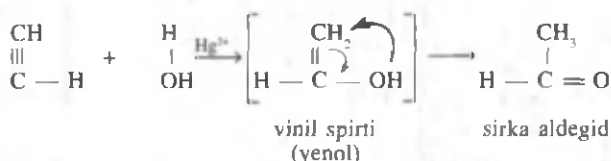
karbkationga nisbatan barqaror, uning hosil bo'lishi oson va tez amalga oshadi. Oraliq karbkationlarning ana shunday nisbiy turg'unligi dinamik omil deyiladi. Binobarin, dinamik omil ham reaksiyaning, asosan, la yo'nalishda borishini tasdiqlaydi. Shu sababli karbkationlar galogen anionini biriktirib, tegishli galoidli alkillarga aylanganda 2-xlorpropan 90%, 1-xlorpropan esa faqat 10% miqdorida hosil bo'ladi.

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



Bu reaksiyalar mexanizmi alkenlarning tegishli reaksiyalariga o'xshashdir.

Suvning birikish reaksiyasi ustida alohida to'xtalib o'tamiz. Bu reaksiyani 1881-yilda rus olimi Kucherov kashf etganligi uchun reaksiya uning nomi bilan ataladi. Reaksiya suyultirilgan sulfat kislotada muhitida ikki valentli simob tuzlarining katalitik ta'sirida boradi:

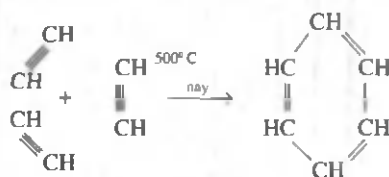


Agar asetilen gomologlari gidratlansa, ketonlar hosil bo'ladi. Qo'shbo'g' tutgan uglerod atomidagi gidroksil guruh turg'un emas, bunday molekular vinil spirt misolida ko'rsatilganidek qayta guruhlanaadi (Eltekov qoidasi).

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

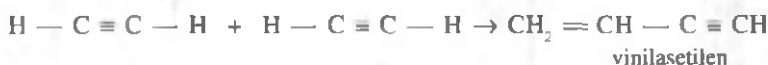
Oralatma qo'shbo'g'li diyenlarda birikish reaksiyasining o'ziga xos borishi. Oralatma qo'shbo'g'li diyenlarga, masalan, 1,3-butadiyenga galogen ta'sir ettirsak, u asosan uglerod zanjirining chekkalaridagi

Alkinlar ham polimerlanish reaksiyalariga oson kirishadi. Sharoitga qarab halqali polimerlanish yoki ochiq zanjirli polimerlanish sodir bo'ladi. Halqali polimerlanishni 1860-yili fransuz olimi Bertlo asetilen bilan o'tkazib benzol olishga muvaffaq bo'ladi:

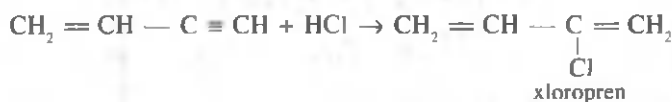


Asetilendan benzol hosil qilish reaksiyasini keyinchalik Zelinskiy va Kazanskiy chuqur o'rgandi va 75 % gacha benzol hosil qilishga erishildi.

Ingliz olimi Nyulend va uning shogirdlari ochiq zanjirli polimerlanishni o'rganib, ikki molekula asetilendan vinilasetilen hosil qildilar. Buning uchun asetilen 800°C da mis (II)-xlorid va ammoniy xloridning xlorid kislotadagi eritmasidan o'tkaziladi:

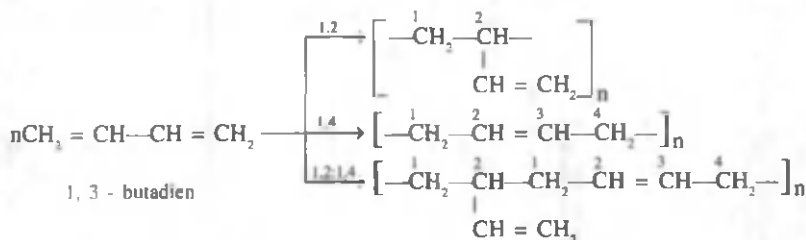


Bu reaksiya katta amaliy ahamiyatga ega, chunki vinilasetilenga vodorod xlorid ta'sir ettirilganda xloropren hosil bo'ladi:



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

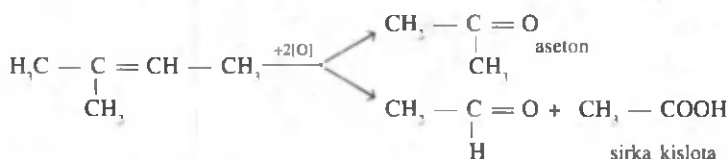
Aralashma qo'shbo'g'li diyenlar ham oson polimerlanadi. Masalan, 1,3-butadiyen natriy metalli ta'sirida polimerlanib, kauchukka aylanadi. Polimerlanish jarayonida 1,3-butadiyen molekulari bir-biri bilan 1,2- yoki 1,4-holatlarda birikadi, shuningdek bitta molekula 1,2-, boshqasi 1,4-holatda reaksiyaga kirishishi mumkin:



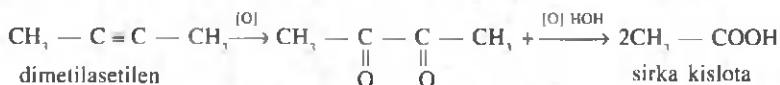
7.4.3. Oksidlanish reaksiyalari

Alkenlar nisbatan oson oksidlanadi. Oksidlanishning yoʻnalishi va hosil boʻladigan mahsulotlarning tabiati alkenning tuzilishiga, oksidlovchining turiga va reaksiya sharoitiga bogʻliq. Masalan, sovuqda alkenlarga kaliy permanganatning suvdagi yoki ishqordagi eritmasi taʼsir ettirilganda glikollar hosil boʻladi (E. E. Vagner reaksiyasi).

Alkenlar shiddatli oksidlanganda (nitrat kislota, kaliy permanganat va sulfat kislota, kaliy bixromat va sulfat kislota) uglerod-uglerod qoʻshbogʻi batamom uziladi va kislota hamda ketonlar hosil boʻladi:



Bu reaksiya katta nazariy ahamiyatga ham ega. Reaksiya mahsulotlarini tuzilishini oʻrganib, qoʻshbogʻning molekuladagi holatini aniqlash mumkin. Alkinlar oddiy oksidlovchilar taʼsiriga alkenlarga nisbatan turgʻun. Ular kuchli oksidlovchilar taʼsirida oksidlanganda zanjir uch bogʻ bor joydan uziladi va karbon kislotalar hosil boʻladi:



7.5. AYRIM VAKILLARI

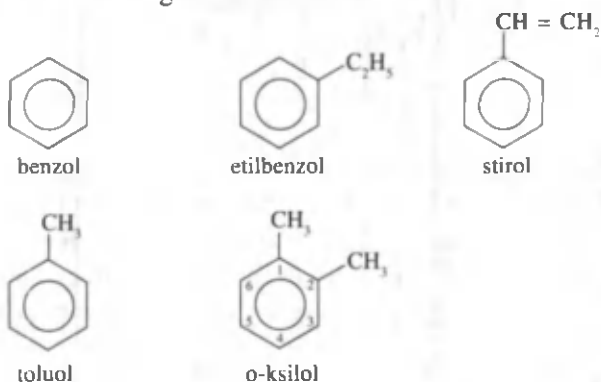
Modda molekulasiga qoʻshbogʻning kiritilishi uning fiziologik taʼsirini kuchaytirishi yoki jiddiy oʻzgartirishi mumkin. Masalan, xloroform va etilxloridga nisbatan trixloretilen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ koʻproq behush qiluvchi taʼsirga ega, morfin molekulasidagi metil guruh oʻrniga allil guruh kiritilganda esa taʼsiri jihatidan morfinga qarama-qarshi modda olinadi.

Etilen va propilen polietilen va polipropilenni olish uchun xom-ashyodir. Izopren polimeri – tabiiy kauchuk. Izoprenli zveno - tabiatda eng koʻp tarqalgan tuzilish qismlardan biridir (terpenlar). Asetilen - kuchli bexush qiluvchi taʼsirga ega, ammo u havo bilan portlovchi aralashma hosil qilishi tufayli shu maqsadda ishlatilmaydi. Sanoatda u sirka aldegid, kauchuk, tolalar sintezida qoʻllanadi. Siklopenten halqasi baʼzi bir biologik faol birikmalar–oʻsimliklarning oʻsishini tezlashtiruvchi moddalar (auksinlar) molekulasining asosida yotadi.

8 - b o b

AROMATIK UGLEVODORODLAR (Arenlar)

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



8.1. UMUMIY TAVSIF

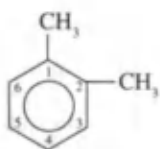
Rasional nomlashda avval benzol halqasidagi vodorodga almashingan radikallar atalib, so'ngra "benzol" so'zi qo'shib qo'yiladi. Chunonchi, ulevodorod $C_6H_5 - CH_3$ metilbenzol, ulevodorod $C_6H_4(CH_3) (C_2H_5)$ metil etilbenzol deb ataladi va hokazo.

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

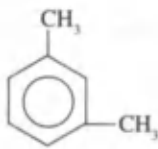
Bundan tashqari, amalda keng qo'llaniladigan ba'zi bir benzol gomologlari empirik nom bilan ataladi. Masalan, metilbenzol $C_6H_5-CH_3$ toluol, dimetilbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$ esa ksilol deb ataladi. Aromatik ulevodorodlar radikali Ar (aril) deb belgilanadi.

Aromatik ulevodorodlar va aromatik birikmalarning boshqa sinflarida ko'pincha ikki va undan ortiq o'rinbosarlarning bir-biriga nisba-

tan joylanishi bilan bog'liq bo'lgan izomeriya uchraydi. Dialmashingan benzol hosilalari uchta izomerga ega. O'rinbosarlarning bir-biriga nisbatan joylanishi shu benzol hosilasi nomi oldiga orto-, meta- yoki para- old qo'shimchasi qo'yish bilan ko'rsatiladi:



orto-dimetilbenzol
(o-dimetilbenzol)



meta-dimetilbenzol
(m-dimetilbenzol)



para-dimetilbenzol
(p-dimetilbenzol)

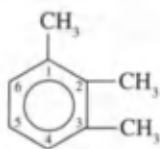
Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuida o-dimetilbenzol 1,2-dimetilbenzol, m-dimetilbenzol 1,3-dimetilbenzol va p-dimetilbenzol 1,4-dimetilbenzol deb ataladi.

Bir xil o'rinbosarlar saqlagan uch almashingan benzol molekulasida ham o'rinbosarlar uch xil holatda joylashishi mumkin:

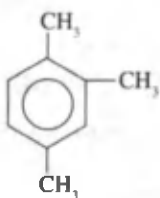
1) o'rinbosarlar uchta yonma-yon turgan uglerod atomlarida bo'lgan izomer qator (p) yoki visinal (v) yoki 1,2, 3-izomer deyiladi.

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

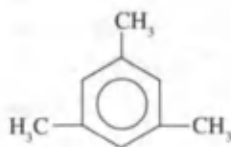
3) uchala o'rinbosar bir-biriga nisbatan meta-holatda joylashgan izomer simmetrik (simm. yoki s), yoki 1,3, 5-izomer deyiladi:



qator
trimetilbenzol



nosimmetrik
trimetilbenzol

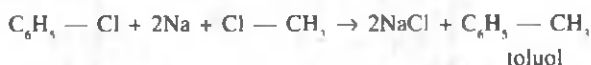


simmetrik
trimetilbenzol

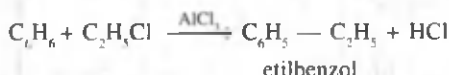
8.2. OLINISH USULLARI

Aromatik uglevodorodlar, asosan, toshko'mirmi quruq haydash bilan olinadi. Neft ham aromatik uglevodorodlarning asosiy manbalaridan biri hisoblanadi.

1. Aromatik uglevodorodlarni aromatik va yog' qatori galogenli hosilalaridan olish. Fittig tomonidan taklif etilgan bu usul Vyurs usuliga o'xshash bo'lib, unda natriy metali yordamida aromatik va yog' qatori galogenli hosilalaridan galogen tortib olinadi, natijada qolgan radikal-lar o'zaro birikadi:



2. Fridel - Krafts sintezi. Bu usulda aromatik uglevodorodlar va yog' qatori galogenli hosilalari katalizator ishtirokida reaksiyaga kiritiladi. Katalizator sifatida suvsiz $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ va boshqalar ishlatiladi. Bu reaksiyada aromatik uglevodorod va yog' qatori galogenli hosilasidan vodorod galogenid ajralib chiqadi, qolgan radikallar esa o'zaro birikadi:



3. Aromatik uglevodorodlarni aromatik kislotalaridan olish. Aromatik kislotaning quruq tuzlari natronli ohak bilan qizdirilganda parchalanib ketib, aromatik uglevodorod hosil bo'ladi:



8.3. FIZIK XOSSALARI

Aromatik uglevodorodlar o'ziga xos hidga ega bo'lgan suyuqliklar yoki qattiq moddalardir, ular suvdan yengil, suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Arenlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari ularning tuzilishiga kuchli bog'liq (8.1-jadval).

Benzol qatori aromatik birikmalari

8.1-jadval

Formulasi	Trivial nomi	O'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha nomi	Suyuqlanish harorati °C	Qaynash harorati °C
C_6H_6	Benzol	Benzol	+5.5	80
$C_6H_5 - CH_3$	Toluol	Metilbenzol	-95	111
$C_6H_4(CH_3)_2$	o-Ksilol	1,2-Dimetilbenzol	-48	139
	m-Ksilol	1,3-Dimetilbenzol	-25	144
	p-Ksilol	1,4-Dimetilbenzol	13	138
	Etilbenzol	Etilbenzol	-95	136
$C_6H_5 - C_2H_5$	Propilbenzol	n-Propilbenzol	-99.5	159
$C_6H_5 - CH(CH_3)_2$	Kumol	Izopropilbenzol	-96	152
$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$	p-Timol	1-Metil- 4-izopropilbenzol	-67	177

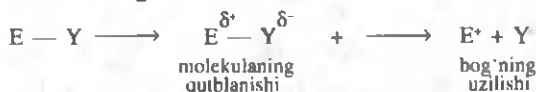
8.4. KIMYOVIY XOSSALARI

Aromatik uglevodorodlarning asosiy xossasi ularning elektrofil o'rin olish reaksiyasi S_E ga moyilligidir. Bundan tashqari, arenlar yana aromatiklikning yo'qolishi bilan boradigan birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishsa ham bu reaksiyalar sust boradi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga turg'undur.

8.4.1. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari S_E

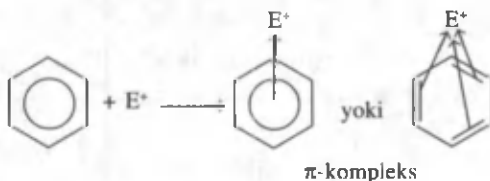
Benzol halqasining har ikki tomonida π -elektron zichlikning mavjudligi tufayli arenlar nukleofillar bo'lib, elektrofil reagentlarning hujumi uchun qulaydir. Shuning uchun arenlar elektrofil o'rin olish reaksiyalariga - galogenlanish, nitrolanish, sulfolanish, alkilalanish va asilalanish reaksiyalariga oson kirishadi. Quyida biz shu reaksiyalarning umumiy mexanizmi bilan tanishib, so'ngra ularning har biri uchun reaksiya tenglamalarini yozamiz.

a) Elektrofil zarrachaning hosil bo'lishi:

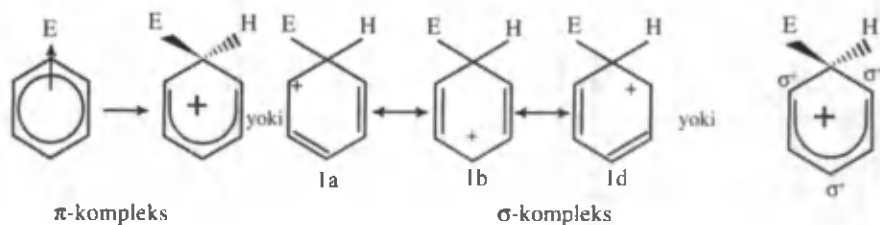


Elektrofil zarracha sifatida qutblangan molekula $E^{\delta+} - Y^{\delta-}$ ning elektron yetishmaydigan qismi yoki to'liq musbat zaryadli E^+ ishtirok etadi. Elektrofil zarracha E^+ bog'ning geterolitik parchalanishidan hosil bo'ladi.

b) π -kompleksning hosil bo'lishi. Elektrofil zarracha aromatik substratga hujum qiladi, bunda turg'un bo'lmagan π -kompleks hosil bo'ladi: π -kompleksda elektrofil zarracha bir vaqtning o'zida aromatik sistemaning hamma π -elektronlari bilan bog'langan bo'ladi:



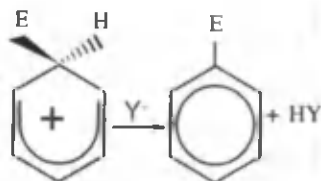
d) π -kompleksning σ -kompleksga aylanishi. Reaksiyaning bu bosqichida elektrofil zarracha kovalent bog' hosil qilish uchun oltita π -elektronli sistemadan ikkita π -elektronni tortib oladi va benzol halqasidagi uglerodlarning biri bilan σ -bog' hosil qiladi:



Hosil bo'lgan σ -kompleks endi aromatik tuzilishga ega bo'lmagan beqaror kationdir. Undagi to'rtta π -elektron halqadagi oltita uglerod-dan beshtasining beshta orbitalida joylashgan, oltinchi uglerod atomi esa to'yingan holatga o'tgan (sp^2 -gibridlangan holatdan sp^3 -gibridlangan holatga o'tgan) σ -kompleksni aniq ko'rinishda 1a, 1b, 1d formulalar bilan ifodalash mumkin. Bu formulalardan ko'rinib turibdiki, elektrofil zarracha E ga nisbatan orto- va para -holatlarda elektron zichlik eng kam bo'lar ekan. Buni umumiy tarzda 1 formula bilan ifodalash mumkin.

Hozirgi vaqtda ba'zi σ -komplekslarni sof holda ajratib olishga muvaffaq bo'lindi.

g) σ -kompleksdan protonning ajralishi. Bu bosqichda σ -kompleks protonni yo'qotib, barqaror benzol hosilasiga aylanadi:

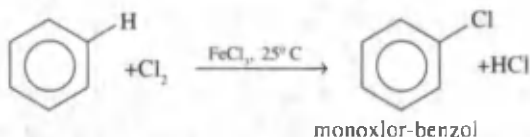


Ajralib chiqqan proton nukleofil zarracha bilan bog'lanadi.

Almashingan benzolning barqaror tuzilishi hosil bo'lishida σ -kompleksning beshta uglerod atomlarida joylashgan to'rtta π -elektronlari C-H bog'idan vodorod ajralishi hisobiga hosil bo'lgan ikkita elektron bilan birikadi va elektronlar sekstetini hosil qiladi.

8.4.2. Galogenlanish reaksiyasi

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



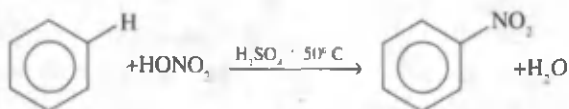
Elektrofil reagent sifatida galogenning Lyuis kislotasi bilan hosil qilgan kompleksi yoki galogen kationi ishtirok etadi.



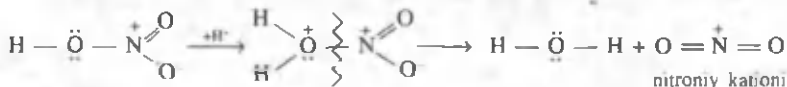
Reaksiya AlCl_3 katalizatorligida olib borilsa, ikki, uch va hatto hamma vodorod atomlari almashinishi mumkin.

8.4.3. Nitrolash reaksiyasi

Benzol halqasidagi vodorod atomlarini nitrat kislotaga qoldig'iga almashtirish nitrolovchi aralashma (1 qism konsentrlangan nitrat va 2 qism konsentrlangan sulfat kislotaga) ta'sirida amalga oshiriladi:



Nitrolovchi aralashmada nitrat kislotaga o'zidan kuchliroq sulfat kislotaga nisbatan asos vazifasini o'taydi. Shuning uchun u protonlanib, keyin N-O bog'i bo'yicha parchalanganda nitroniy kationi NO_2^+ hosil bo'ladi:

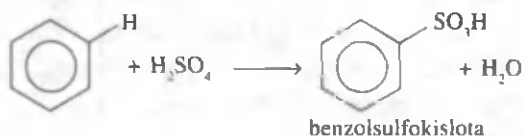


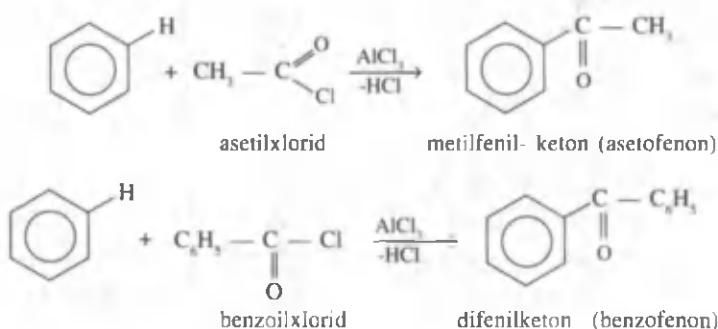
Nitroniy kationi bu reaksiyada elektrofil zarracha vazifasini o'taydi. Bu kation yana asetilnitrat $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ hamda azot (V)-oksid N_2O_5 dan hosil bo'lishi mumkin.

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

8.4.4. Sulfolash reaksiyasi

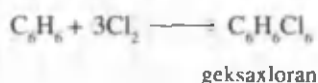
Benzolni sulfolash massa ulushi 65% dan yuqori bo'lgan sulfat kislotaga bilan amalga oshiriladi:





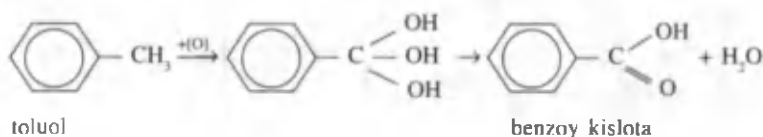
Bu reaksiyalarda elektrofil zarracha sifatida asilxloridning Lyuis kislotasi bilan hosil qilgan kompleksi yoki erkin karbkationlar ishtirok etadi.

2. Birikish reaksiyalari yoki aromatik xossaning yo'qolishi bilan boradigan reaksiyalar. Oddiy sharoitda aromatik uglevodorodlar birikish reaksiyalariga kirishmaydi. Biroq alohida sharoitda aromatik uglevodorodlar birikish reaksiyasiga kirishishi mumkin. Masalan, kvarts lampa yorug'ligida kislorodsiz sharoitda benzoldan xlor o'tkazilsa, u benzolga birikadi va geksaxlorosiklogeksan yoki geksaxloran hosil bo'ladi:



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

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

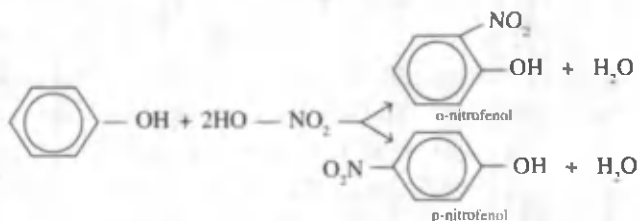


Odam uchun toluolning benzolga nisbatan kam zaharliliigi toluolning organizmda oson oksidlanib benzoy kislotaga aylanishi bilan tushuntiriladi.

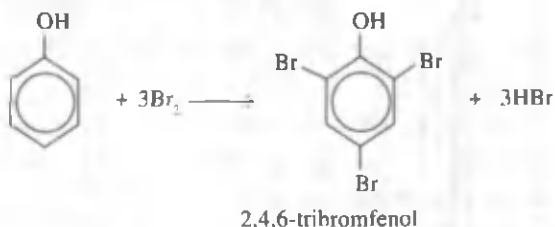
8.5. BENZOL HALQASIDAGI YO'NALTIRISH QOIDALARI

Ma'lumki, benzol galogenlanganda, nitrolanganda, sulfolanganda, alkillinganda, asillinganda faqat bitta monoalmashingan mahsulot hosil bo'ladi, chunki benzoldagi oltita uglerodning hammasi teng qiymatlidir. Monoalmashingan benzol hosilalari S_E reaksiyalarga kirishsa, orto-, meta- va para-almashingan izomerlar hosil bo'ladi. Bu izomerlarning o'zaro nisbati, shuningdek, monoalmashingan benzolning benzolga nisbatan reaksiya qobiliyati halqadagi mavjud o'rinbosarning tabiatiga bog'liq. O'rinbosarlar tabiatiga ko'ra ikki turga bo'linadi.

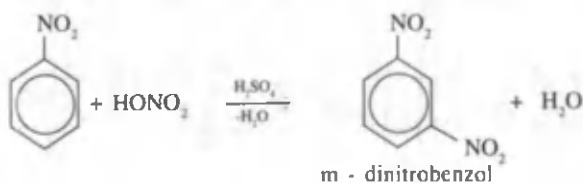
1. I tur o'rinbosarlar (yo'naltiruvchilar). I tur o'rinbosarlar elektronodonor o'rinbosarlar bo'lib, kelayotgan guruhni orto- va para-holatlarga yo'naltiradi:



I tur o'rinbosarlar S_{II} reaksiyalarning borishini yengillashtiradi. Masalan, benzoldan farqli ravishda fenol uy haroratida katalizator ishtirokisiz ham bromli suv bilan bromlanadi. Bunda yuqori unum bilan 2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi:



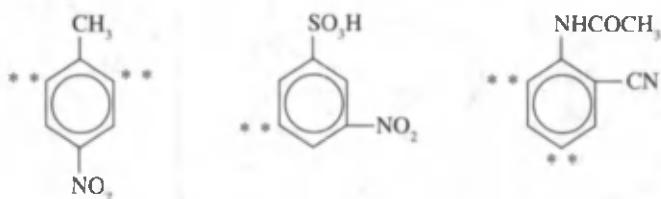
2. II tur o'rinbosarlar (yo'naltiruvchilar). II tur o'rinbosarlari elektronoakseptor o'rinbosarlar deyilib, kirib kelayotgan guruhni meta-holatga yo'naltiradi:



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

O'rinbosarlarning reaksiya tezligiga ta'sirida ba'zi mustasnolar bor, chunonchi galogenlar I tur o'rinbosarlar kabi kirib kelayotgan elektrofil o'rinbosarni orto- va para-holatlarga yo'naltirsa-da, benzol halqasidagi vodorodlarning harakatchanligini kamaytiradi, ya'ni elektrofil o'rinbosarlarning halqaga kirishini qiyinlashtiradi. Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Ma'lumki, elektrofil o'rin olish reaksiyasining borishiga mezomer ta'sirdan tashqari, induksion ta'sir ham ta'sir ko'rsatadi. Induksion ta'sir o'z yo'nalishi bo'yicha mezomer ta'sirni kuchaytirishi yoki, aksincha, kamaytirishi mumkin. Galoidbenzoldagi galogen manfiy induksion ta'sirga ega bo'lgani uchun o'rin olish reaksiyasining borish tezligini kamaytiradi, ya'ni galoidbenzol molekulasida induksion ta'sir mezomer ta'sirni kamaytiradi.

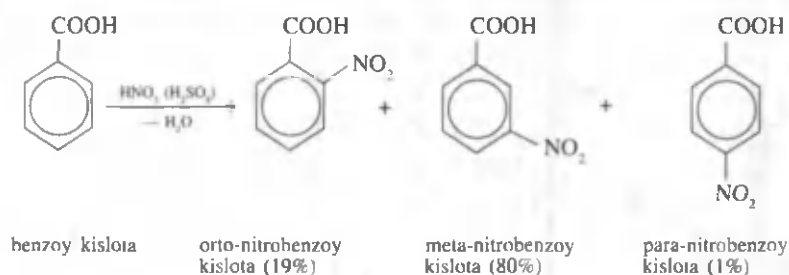
Dialmashigan benzollarda halqaga kirib kelayotgan uchinchi guruhning qaysi holatni egallashi halqadagi mavjud har ikkala o'rinbosarning tabiatiga bog'liq. Masalan, quyidagi moddalarda halqadagi mavjud har ikkala o'rinbosarning yo'naltirish ta'siri bir-birini kuchaytiradi. Bunday yo'naltirish muvofiqlashgan yo'naltirish deyiladi:



Bu formulalarda o'rinbosarning qaysi holatlarga kirishi yulduzchalar bilan ko'rsatilgan.

Agar halqadagi o'rinbosarning biri ikkinchisining yo'naltirish ta'sirini kamaytirsa, bunday yo'naltirish muvofiqlashmagan yo'naltirish deyiladi. Bu holda reaksiya natijasida bir necha mahsulotdan iborat murakkab aralashma hosil bo'lib, bu aralashmada I tur o'rinbosarning yo'naltirishi bo'yicha hosil bo'lgan mahsulotlar ko'proq bo'ladi. Shuni aytishimiz kerakki, benzol halqasidagi yo'naltirish qoidalari qonun tabiatiga ega emas, amalda reaksiya natijasida hamma izomerlar ham ozmi ko'pmi hosil bo'ladi, faqat qoidaga binoan hosil bo'ladigan izomerining miqdori boshqa izomerlar miqdoriga qaraganda ancha ko'p bo'ladi. Masalan, benzoy kislota nitrolanganda nitroguruh asosan meta-holatga

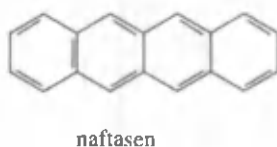
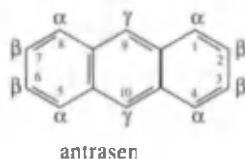
o'tishi bilan bir qatorda boshqa holatlarga ham boradi. Aniq tekshirishlar bu reaksiyada 80% m-nitrobenzoy kislota, 19 % o-nitrobenzoy kislota va 1 % p-nitrobenzoy kislota hosil bo'lishini ko'rsatdi:



Biror izomerning hosil bo'lishiga harorat, katalizator ham ta'sir etadi.

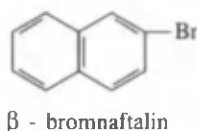
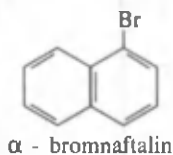
8.6. AROMATIK KO'P HALQALI KONDENSIRLANGAN UGLEVODORODLAR

Bu guruh birikmalarda benzol halqalari bir-biri bilan shunday bog'langanki, ularda ba'zi uglerod atomlari umumiy hisoblanadi. Nafalin, antrasen, fenantren va naftasen shular jumlasidandir.



Ko'p halqali kondensirlangan uglevodorodlar toshko'mir smolasida anchagina miqdorda bo'ladi va undan ajratib olinadi. Bu birikmalarda π -elektronlar zichligi benzoldagidek bir tekis taqsimlanmagan. Shuning uchun ularning termodinamik turg'unligi kamroq. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari bu birikmalarda benzolga nisbatan yumshoqroq sharoitda kechadi. Bundan tashqari, aromatik ko'p halqali kondensirlangan uglevodorodlar birikish va oksidlanish reaksiyalariga benzolga qaraganda osonroq kirishadi.

Naftalin $C_{10}H_8$ ikkita kondensirlangan benzol halqasidan tashkil topgan bo'lib, uning molekulasida har ikkala benzol halqasiga tegishli bo'lgan ikkita uglerod atomi mavjud. Naftalin molekulasidagi uglerod atomlari atrofida π -elektronlar zichligining tekis taqsimlanmagani shu uglerod atomlaridagi vodorodlarning xossalari namoyon bo'ladi. Shunga ko'ra, naftalin molekulasida o'zaro teng qiymatli to'rtta α va β -holatlar mavjud. Umumiy uglerod atomlari bilan bevosita bog'langan to'rtta uglerod atomlari α bilan, qolgan to'rtta uglerod atomlari esa β bilan belgilanadi. α va β -holatlardagi uglerod atomlarida π -elektronlar zichligi turlicha bo'lgani uchun bitta o'rinbosari bor naftalin hosilalarining ikki xil izomeri bo'ladi. Masalan, monobromnaftalin quyidagi ikki izomer ko'rinishida mavjud:



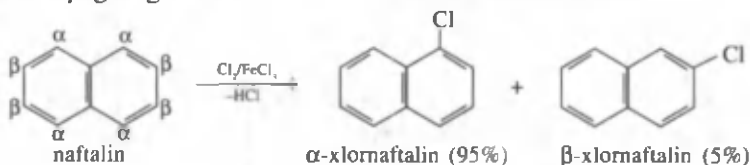
Ba'zan naftalin molekulasidagi uglerod atomlarining holati 1 dan 8 gacha bo'lgan raqamlar bilan belgilanadi. 1,4,5,8 - holatlar mutlaqo bir xil bo'lib, ular α -holatlarga mos keladi. Shuningdek, 2, 3, 6, 7 - holatlar ham teng qiymatli bo'lib, β -holatlarga mos keladi. Naftalin toshko'mir smolasi tarkibida 8–10 % bo'ladi va undan ajratib olinadi.

Fizik xossalari. Naftalin o'ziga xos hidli, yaltiroq oq kristall modda. Uchuvchan va oson sublimatlanadi, $80^{\circ}C$ da suyuqlanadi. Suvda erimaydi, issiq spirt, efir va benzolda eriydi.

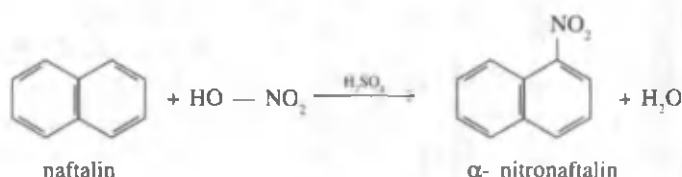
Kimyoviy xossalari. Naftalin xuddi benzol singari aromatik tabiatga ega, ya'ni uning uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalari S_E xosdir. Bundan tashqari, u birikish va oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

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

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

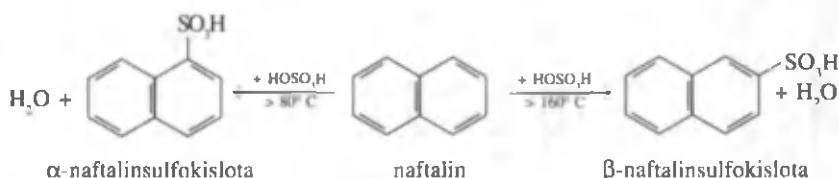


2. Naftalinni nitrolashda ham asosiy mahsulot sifatida α -nitronaftalin hosil bo'ladi:



β -nitronaftalin bir necha oraliq mahsulotlar orqali bilvosita yo'l bilan olinadi. α va β -nitronaftalinlar sariq kristall moddalardir.

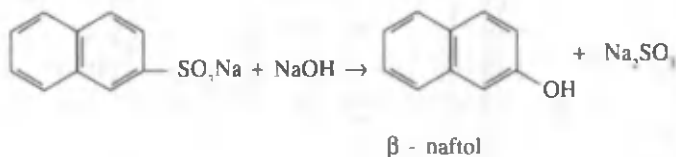
3. Naftalinni sulfolash reaksiyasi haroratga qarab har xil yo'nalishda borishi mumkin. 80°C da faqat α -naftalinsulfokislota, 160°C da esa, asosan, β -naftalinsulfokislota hosil bo'ladi:



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

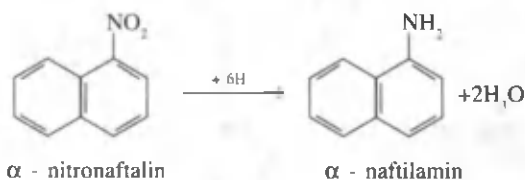
β -naftalinsulfokislota boshqa bir qancha β -almashingan naftalin hosilalarini olishda dastlabki mahsulot sifatida katta ahamiyatga ega.

4. Naftalin molekulasidagi vodorodlarni gidroksilga hevosita almashtirib bo'lmaydi. Buning uchun avval naftalindan α - va β -naftalinsulfokislotalar olinib, so'ngra ularning natriyli tuzlari NaOH bilan qizdiriladi. Bunda sulfoguruh gidroksil guruhga almashinadi va tegishli naftollar hosil bo'ladi:



Naftollar suvda yomon eriydigan kristall moddalardir, kimyoviy xossalari jihatidan fenollarga o'xshaydi.

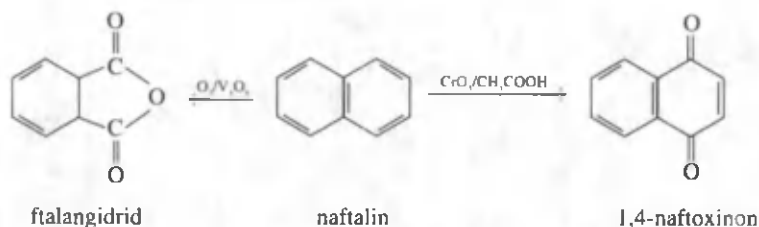
5. Naftalin molekulasidagi vodorod atomlarini aminoguruhga almashtirilsa, naftilaminlar hosil bo'ladi (naftalin qoldig'i - $C_{10}H_7$, naftil deb yuritiladi). α -naftilamin α -nitronaftalinni qaytarib olinadi:



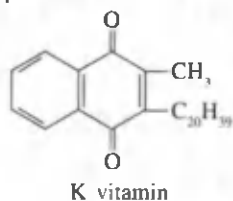
β -naftilaminni ham β -nitronaftalinni qaytarib olish mumkin, ammo β -nitronaftalin qimmatroq modda. Shuning uchun β -naftilamin β -naftolga ammoniy biosulfid qo'shib avtoklavda $150^{\circ}C$ da qizdirish yo'li bilan olinadi. α - va β -naftilaminlar - kristall moddalardir.

Naftalinning oksidlanishi

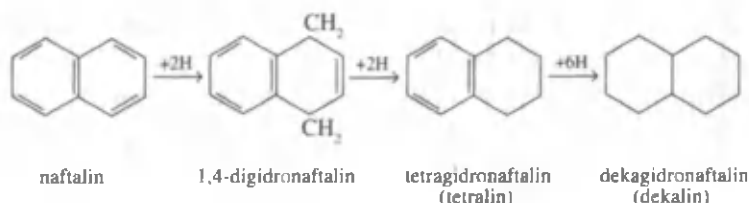
Naftalin oksidlanganda sharoitga qarab yoki ftal angidrid, yoxud 1,4-naftoxinon hosil bo'ladi:



1,4-naftoxinon sariq ignasimon kristallar ko'rinishida bo'lib, uchuvchan, o'tkir qitiqlovchi hidga ega. 1,4-naftoxinon halqasi K vitamin molekulasining asosi hisoblanadi. K vitamin kimyoviy jihatdan 2-metil-3-ftil-1,4-naftoxinondir:

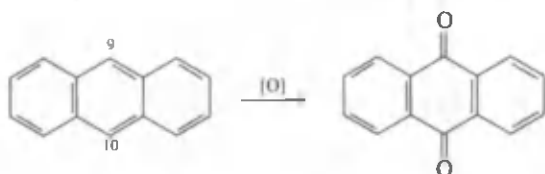


Naftalinga vodorodning birikishi. Naftalin benzolga nisbatan oson gidrogenlanadi. Bunda gidrogenlanish sharoitiga qarab digidronaftalin, tetragidronaftalin (tetralin) va dekagidronaftalin (dekalin) hosil bo'ladi:

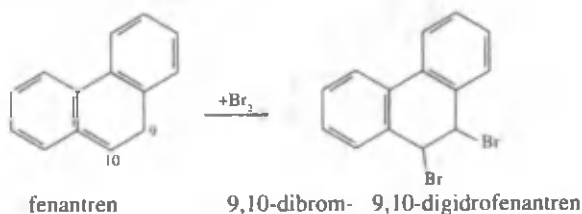


Antrasen va fenantren o'zaro izomer birikmalar bo'lib, umumiy $C_{14}H_{10}$ molekular formula bilan ifodalanadi. Antrasen va fenantren hosillarini nomlash uchun vodorod tutgan uglerod atomlari ilgari ko'rib o'tilgan formulalarda ko'rsatilganidek, tartibli raqamlanadi yoki harflar bilan belgilanadi. Antrasendagi 1,4,5,8-holatlar α -holatlar; 2,3,6,7- β -holatlar va 9,10-holatlar yoki I-mezo-holatlar deb ataladi.

Antrasen – 217°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, u issiq benzolda eriydi, spirt va efirda qiyin eriydi, suvda esa erimaydi. Antrasen naftalinga nisbatan oson oksidlanadi. Ayniqsa 9,10-holatlardagi vodorodlar harakatchan. Shu tufayli antrasenga nitrat kislota ta'sir ettirilganda u oksidlanib antraxinonga aylanadi:

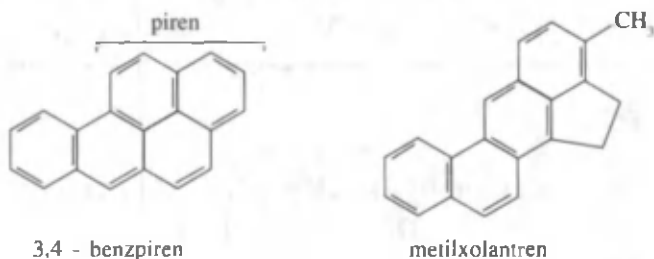


Fenantren – 101°C da suyuqlanadigan kristall modda. Fenantrenning 1-4 va 5-8 uglerod atomlarini tutgan chetki halqalari benzolga o'xshash aromatik tabiatga ega. O'rta halqaning 9 va 10-uglerod atomlari orasidagi qo'shbog' deyarli rasmiy qo'shbog' tabiatiga ega. Shuning uchun fenantren 9 va 10-holatlarda to'yinmaganlikni namoyon qiladi, bromni oson birlashtirib oladi, oson oksidlanadi va hokazo.



Fenantren halqasi fiziologik ta'sir qilish xususiyatiga ega bo'lgan bir qancha birikmalar asosini tashkil qiladi. Qisman gidrogenlangan

fenantren halqasi morfin, kofein kabi alkaloidlar, yurak glikozidlari, jinsiy gormonlar va ba'zi vitaminlar molekulasining asosida yotadi. Naftasen halqasi tetrasiklin qatori antibiotiklarining asosini tashkil etadi. Ba'zi bir ko'p halqali kondensirlangan arenlar kanserogen ta'sirga ega. Ular o'sma kasalligining kelib chiqishi va oldini olish bilan bog'liq holda keng miqyosda o'rganilmoqda. Bu moddalar jumlasiga tamaki tutunida aniqlangan 3,4-benzpiren va xolesterindan hosil bo'lishi mumkin bo'lgan metilxolantren kiradi:



8.7. AYRIM VAKILLARI

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

Simol tuzilishi jihatdan terpenlarga yaqin bo'lib, ba'zi o'simliklarning efir moylarida uchraydi. Sirol qimmatbaho polimerlarni ishlab chiqarishda dastlabki modda sifatida keng ishlatiladi

β -naftol tibbiyotda ichak kasalliklarini davolashda dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi. K vitamin tibbiyotda antigemorragik modda sifatida qo'llanadi. α - va β -naftilaminlar bo'yoq moddalar tayyorlashda ko'p miqdorda ishlatiladi. Antraxinon halqasi sanoat miqyosida alizarin bo'yoq'ini olishda dastlabki modda hisoblanadi.

III qism

ORGANIK BIRIKMALARNING MUHIM SINFLARI. GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

9 - b o b UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

9.1. UMUMIY TAVSIF

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogen atomlariga almashinishidan hosil bo'ladigan organik birikmalar uglevodorodlarning galogenli hosilalari deb ataladi. Bunday hosilalar uglevodorod qoldig'ining tabiatiga qarab ochiq zanjirli, alisiklik va aromatik galogenli hosilalarga bo'linadi.

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

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

1. Birinchi tur galogen – qo'shbog' tutgan uglerod atomiga birikkan to'yinmagan monogalogenli hosilalar. Alkenlar monogalogenli hosilalarining bu turi vinilgalogenidlar deb ataladi: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Hal}$

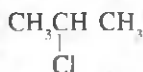
2. Ikkinchi tur galogen – oddiy bog' tutgan uglerod atomiga birikkan to'yinmagan monogalogenli hosilalar. Alkenlar monogalogenli hosilalarining bu turi alilgalogenidlar deb ataladi: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hal}$

9.2. TUZILISHI, IZOMERIYASI VA NOMLAR MAJMU'I

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



1-xloropropan

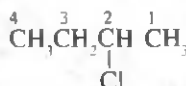


2-xloropropan

Butanning ikkita izomeridan esa to'rtta monogalogenli hosila olinadi, ya'ni:



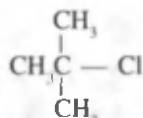
birlamchi butil xlorid (RFN)
1-xlorbutan (XO'N)



ikkilamchi butil xlorid (RFN)
2-xlorbutan (XO'N)



izobutilxlorid (RFN)
2-metil-1-xloropropan (XO'N)



Uchlamchi butilxlorid (RFN)
2-metil-2-xloropropan (XO'N)

Bu misollardan ko'rinib turibdiki, monogalogenli hosilalar izomeriyasi galogenning holatiga va uglerod qovurg'asi izomeriyasiga bog'liq.

Galogenli hosilalarni atashda radikal-funksional nomlash (RFN) va xalqaro o'rinbosarli nomlash (XO'N) lardan foydalaniladi. RFN ga muvofiq galoidakillar nomi, yuqorida ko'rsatilganidek, tegishli bir valentli uglevodorod radikallari nomiga ftorid, xlorid, bromid va yodid so'zlarini qo'shib hosil qilinadi.

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

1) galogenning aromatik halqa uglerodi bilan bevosita bog'lanishidan hosil bo'lgan hosilalari – a r i l g a l o g e n i d l a r;

2) galogenning aromatik halqa yon zanjiriga bog'lanishidan hosil bo'lgan hosilalari – a r i l a k i l g a l o g e n i d l a r. Ularni RFN ga muvofiq nomlash ochiq zanjirli galogenli hosilalarni nomlashga o'xshash, masalan: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{Cl}$ benzil xlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{Br}$ benzil bromid deb ataladi, chunki $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 -$ benzil radikali deyiladi. Arilgalogenidlarni atashda ular benzolning almashingan hosilalari deb qaraladi.

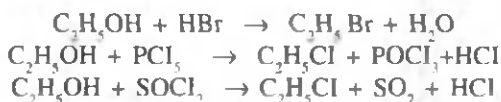
Shunga muvofiq ochiq zanjirli monogalogenli hosilalarni nomlash uchun dastlab galogen atomi tutgan uzun zanjir topiladi, uzun zanjir galogenga yaqin tomondan tartibli raqamlanadi, galogen atomi bog'langan uglerodning zanjirdagi tartib raqami ko'rsatiladi, so'ngra galogen va nihoyat uglevodorodning nomi yoziladi. Agar galogenli hosila to'yinmagan bo'lsa, u holda qo'shbog' yoki uch bog'ning ham o'rni ko'rsatiladi.

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

9.3. OLINISH USULLARI

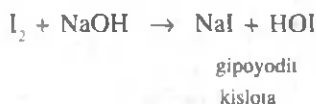
1. Alkanlarga galogenlarni bevosita ta'sir ettirib olish. Bu reaksiyani alkanlarning kimyoviy xossalarini o'rganishda ko'rib o'tgan edik.

2. Spirtlardan olish. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalari ta'sir ettirilganda galoid-alkillar hosil bo'ladi:

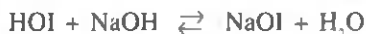


3. To'yinmagan uglevodorodlarga vodorod galogenidning birikishi.

4. Yodoforning olinishi. U spirtga yoki asetonga ishqoriy muhitda yod ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya bir necha bosqichda boradi. Birinchi bosqich – kuchli oksidlovchi hisoblangan gipoyodit kislota-ni hosil bo'lishi:



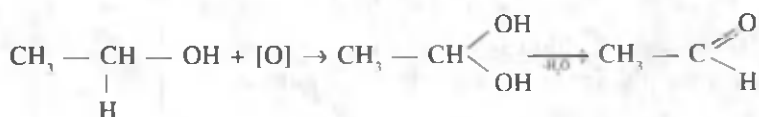
Gipoyodit kislota ishqor bilan neytrallanadi, ammo ro'y beradigan gidroliz natijasida eritmada gipoyodit kislota tuzi hamda erkin gipoyodit kislota mavjud bo'ladi:



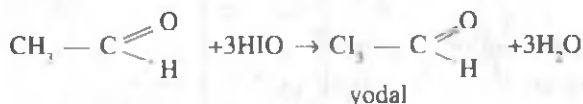
Natriy gipoyodit oson oksidlanadigan moddalar ishtirokida o'z kislorodini osonlikcha beradi:



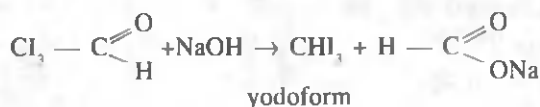
Ikkinchi bosqich – etil spirtning oksidlanib sirka aldegidga o'tishi:



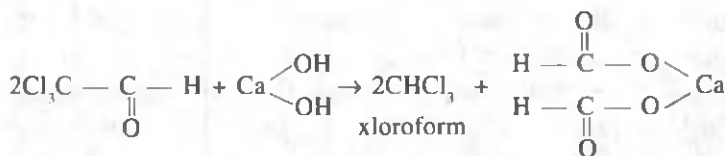
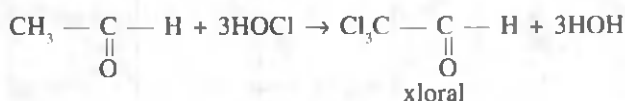
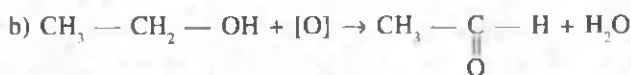
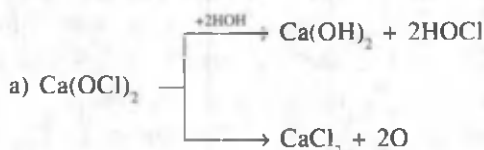
Uchinchi bosqich – aldegidni yodlash. Sirka aldegidning metil guruh vodorodlari ancha harakatchan, ular galogen atomlariga oson almashinadi:



To'rtinchi bosqich - yodaldan yodoform hosil bo'lishi:



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



6. Aromatik galogenli xosilalarni olish. Galogen halqada joylashgan galogenli hosilalarni olish bilan arenlarning kimyoviy xossalari o'rganish jarayonida tanishgan edik. Galogen aromatik xalqaning yon zanjirida joylashgan galogenli hosilalarni olish ochiq zanjirli monogalogenli hosilalarni olish kabidir.

9.4. FIZIK XOSSALARI

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

Monogalogenli hosilalar (xlor - va bromalkillar) mis sim yuzasida yashil hoshiyali alanga hosil qilib yonadi. Aromatik galogenli hosilalar og'ir suyuqliklar yoxud kristall moddalardir. Alkilgalogenidlar shilliq pardalarni qitiqlaydigan va ko'zdan yosh oqizadigan hidga ega, arilgalogenidlar esa kuchsiz hidli birikmalardir.

9.5. KIMYOVIY XOSSALARI

Alkilgalogenidlar, allilgalogenidlar, aralkilgalogenidlar reaksiyaga yaxshi kirishadigan organik birikmalardir. Bu ular (galogen sp^3 -gibridlangan uglerod bilan bog'langan birikmalar) molekulasining qutblanligi bilan tushuntiriladi. Masalan, metil-galogenid CH_3 - Hal molekulasida to'rta kovalent bog' bo'lib, undagi uglerod-galogen kovalent bog'lanish qolgan uchta uglerod-vodorod bog'lanishdan farq qiladi.

Uglerod-galogen bog'lanishdagi umumiy juft elektronlar zichligi elektronga moyil bo'lgan galogenga tomon ko'proq siljigan. Bu siljish galogen atomida qisman manfiy zaryad, uglerod atomida esa qisman musbat zaryad hosil bo'lishiga, ya'ni molekulaning qutblanishiga olib keladi: $\rightarrow C^{\delta+} - Hal^{\delta-}$

Shuning uchun bu birikmalar nukleofil o'rin olish reaksiyalarida substrat vazifasini o'taydi.

Uglevodorodlar galogenli hosilalarining reaksiyaga kirishish qobiliyati galogenning tabiatiga ham bog'liq. Ftor-xlor-brom-yod qatorida galogenning qo'zg'aluvchanligi ortib boradi. Shu sababli uglerod-yod bog'lanish boshqa uglerod-galogen bog'lanishga nisbatan oson qutblanadi. Shuning uchun nukleofil o'rin olish reaksiyalarida yodli hosilalar eng faol, ftorli hosilalar esa juda sustdir.

Shunday qilib, alkilgalogenidlar, allilgalogenidlar, aralkilgalogenidlar molekulasida galogen xarakatchan va ular uchun nukleofil o‘rin olish (C_N) reaksiyalari xosdir. Bundan tashqari, alkilgalogenidlar ajralish reaksiyalariga, allilgalogenidlar esa birikish (A) reaksiyalariga ham kirishadi.

Quyida sp^3 -gibridlangan uglerod atomiga bog‘langan galogenli hosilalarda boradigan nukleofil o‘rin olish reaksiyalari bilan tanishib chiqamiz.

9.5.1. Nukleofil o‘rin olish reaksiyalari

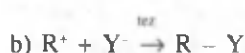
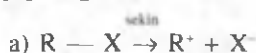
Yuqorida ko‘rsatib o‘tilganidek, alkilgalogenidlardagi galogen atomi bilan bog‘langan uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega, shuning uchun u nukleofil o‘rin olish reaksiyalarida zarrachalar hujumi uchun qulaydir. Alkilgalogenidlarning nukleofil o‘rin olish reaksiyalari bir-biridan farq qiladigan ikki xil mexanizm bo‘yicha boradi:

1) SN_2 mexanizm – nukleofil bimolekular o‘rin olish bo‘lib, bir bosqichda kechadi. Hozirgi vaqtda metilgalogenidlar, birlamchi alkilgalogenidlar o‘z galogenlarini shu mexanizm bo‘yicha o‘rin almashtirishi aniqlangan. Bunda reaksiya turg‘un bo‘lmagan oraliq mahsulot yoki faol kompleksning hosil bo‘lishi bilan boradi:



Bu bir bosqichli reaksiyaning tezligi ikkala reagent (Y^- va $R - X$) ning konsentrasiyasiga bog‘liq. Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ikkita zarracha (Y^- va $R - X$) reaksiyaga kirishganligi uchun “bimolekular” degan ibora ishlatiladi.

2) SN_1 mexanizm – nukleofil monomolekular o‘rin olish bo‘lib, ikki bosqichda boradi. Uchlamchi alkilgalogenidlar va allilgalogenidlar o‘z galogenlarini shu mexanizm bo‘yicha almashtiradi. Bunda reaksiya quyidagi ko‘rinishda boradi:



Sekin boradigan birinchi bosqich o‘rin olish reaksiyasining tezligini belgilaydi. Bu bosqichda faqat bitta molekula (erituvchining molekulari hisobga olinmaydi) qatnashganligi uchun u “monomolekular” reaksiya deyiladi.

Ikkilamchi alkilgalogenidlar o‘z galogenlarini bir vaqtning o‘zida ikkala mexanizm bo‘yicha almashtirishi mumkin. Yuqorida keltirilgan

o'rin olish reaksiyalarining SN_1 va SN_2 mexanizmlarini alkilgalojenid-
larning gidrolizlanish reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz.

1. Alkilgalojenidlarning gidrolizlanish reaksiyasi.

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



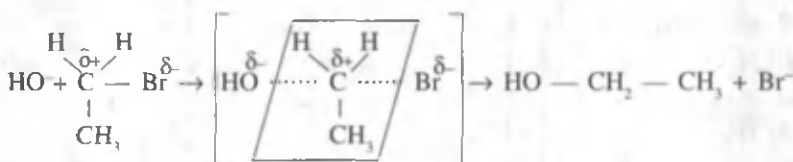
b) ishqor ta'sir ettirsak reaksiya yengil boradi, chunki ishqor galojenli hosila bilan reaksiyaga kirishib, ayni vaqtda ajralib chiqayotgan kislotani ham bog'laydi:



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



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

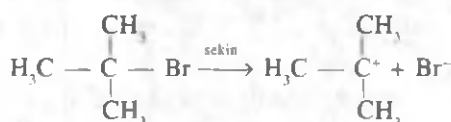


Oraliq mahsulotda uglerod qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham bog'langan. Unda C - OH kovalent bog'i hali to'liq hosil bo'lmagan, C - Br bog' esa butunlay uzilgan emas. Markaziy uglerodning reaksiyaga kirishmagan uchta bog'i orasidagi burchaklar 120° ga teng va ular bir tekislikda yotadi. Molekulaga kirib kelayotgan gidroksil, markaziy uglerod va molekuladan ajralib chiqayotgan brom atomlari bir chiziqda yotadi va bu chiziq yuqoridagi tekislikka perpendikular joylashadi. Demak, oraliq mahsulotda markaziy uglerod sp^2 -gibridlangan atom tabiatiga ega bo'ladi. Oxirgi bosqichda OH- yaqin kelib haqiqiy C - OH kovalent bog'ni hosil qiladi. Markaziy uglerod bilan brom o'rtasidagi bog' esa butunlay uzilib etil spirti hosil bo'ladi. Bu bir

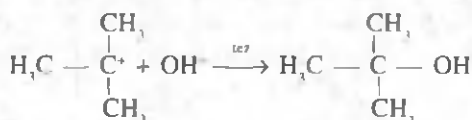
bosqichli reaksiyaning tezligi ham ishqorning, ham etil bromidning konsentrasiyasiga bog'liq.

Uchlamchi alkilgalogenidlar gidrolizi SN_2 mexanizmi bo'yicha bor-maydi. Bunga sabab shuki, uchlamchi alkilgalogenidlardagi uchta hajmli alkil guruhlar molekulaning galogenga qarama-qarshi tomonini to'sib, OH-ning yaqinlashib hujum qilishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun uchlamchi alkilgalogenidlarning gidrolizi SN_1 mexanizm bo'yicha ikki bosqichda boradi.

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



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

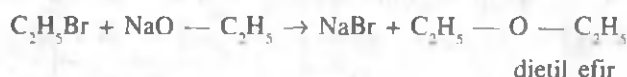


Bu reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi butil bromidning konsentrasiyasiga bog'liq bo'lib, ishqor konsentrasiyasiga bog'liq emas.

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

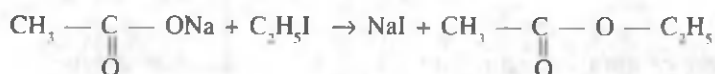


3. Alkilgalogenidlarga alkogolyatlar ta'sir ettirilsa, oddiy efirlar hosil bo'ladi:



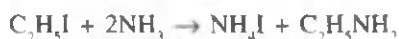
Bu reaksiya alkogolizatsiya deb yuritiladi.

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



Bu reaksiya asetolizatsiya deb ataladi.

5. Alkilgalogenidlar ammiak bilan reaksiyaga kirishib, aminlarga aylanadi:



Bu reaksiya ammonoliz reaksiyasi deb ataladi.

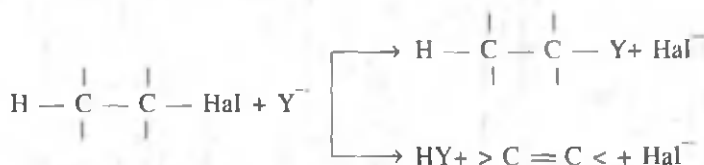
6. Alkilgalogenidlar bilan sianid kisloata tuzlari reaksiyaga kirishsa, nitril hosil bo'ladi:



Avval aytib o'tilganidek, alkilgalogenidlar nukleofil o'rin olish reaksiyalari bilan bir qatorda ajralish (E) reaksiyalariga ham kirishadi.

9.5.2. Ajralish reaksiyalari

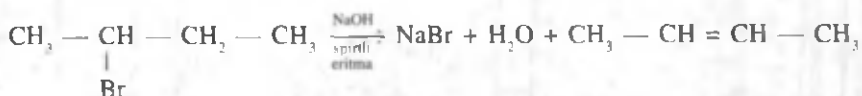
Agar har bir ta'sir qilayotgan nukleofil reagent bir vaqtning o'zida asos ham ekanligi etiborga olinsa, galogenga nisbatan β -vodorod atomlari saqlagan alkilgalogenidlarda nukleofil o'rin olish reaksiyalari bilan bir qatorda ajralish reaksiyalari ham sodir bo'lishi mumkin:



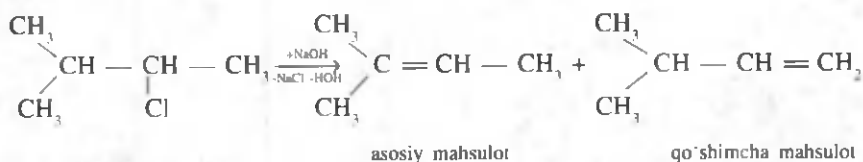
Bu yerda Hal - galogen, Y - nukleofil reagent.

Ma'lum sharoitda ajralish reaksiyasi asosiy reaksiyaga aylanadi. Bunga galogenli hosilalarning degidrogalogenlanishi va degalogenlanishi misol bo'la oladi.

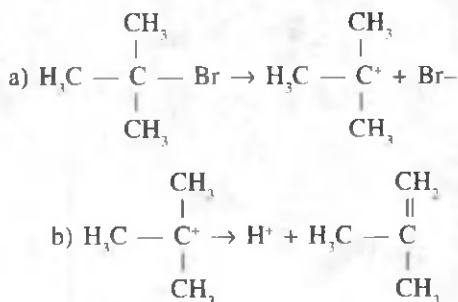
Alkilgalogenidlarni degidrogalogenlash kuchli asoslar - ishqorning spirtli eritmasi yoki ishqoriy metallning alkogolyati ta'sirida o'tkaziladi. Masalan:



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

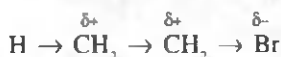


Ajralish reaksiyalari ham monomolekular E_1 hamda bimolekular E_2 mexanizm bo'yicha borishi mumkin. Monomolekular E_1 reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning tezligini belgilovchi va sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta molekula qatnashadi va uning ionlanishidan karboniy ion hosil bo'ladi. Tez boradigan ikkinchi bosqichda esa karboniy ion protonni ajratib alkenga aylanadi:

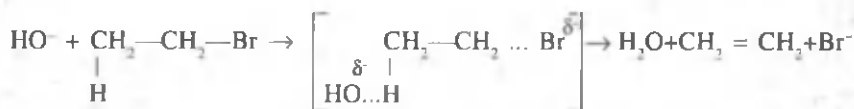


E_1 va SN_1 reaksiyalar uchun karboniy kationining hosil bo'lish bosqichi umumiydir. SN_1 reaksiyalaridagi singari E_1 reaksiyalarda ham reaksiyaning tezligi faqat alkilgalogenidning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, asos konsentratsiyasiga bog'liq emas. Uchlamchi alkilgalogenidlardan vodorod galogenid E_1 mexanizm bo'yicha ajraladi.

Nukleofil bimolekular o'rin olish reaksiyasi SN_2 bilan bir qatorda bimolekular E_2 reaksiyasi ham sodir bo'ladi. Yuqori harorat va kuchli asos bo'lgan nukleofil reagent ajralish reaksiyasi sodir bo'lishiga imkon beradi. Agar nukleofil reagent sifatida kuchli asoslar olinsa, u holda bu nukleofil faqat galogen bilan birikkan uglerod atomiga hujum qilib qolmay, balki galogenning -1- ta'siri tufayli qisman musbat zaryadga ega bo'lib qolgan qo'shni uglerod atomi vodorodga ham hujum qiladi:

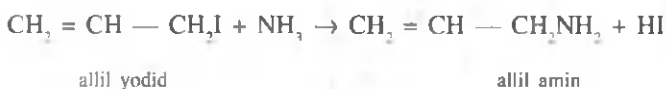
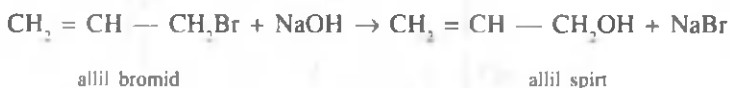


E_2 reaksiya oraliq mahsulotning hosil bo'lishi orqali bir bosqichda boradi. E_2 reaksiyaga misol qilib ishqoriy metall alkogolyati ta'sirida qizdirish bilan etilbromiddan etilen olishni ko'rsatish mumkin:



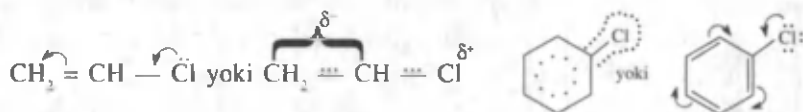
Shunday qilib, to'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalarida bir vaqtning o'zida SN_1 va E_2 yoki SN_1 reaksiyalari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalarning, asosan, qaysi yo'nalishda borishi nukleofil reagentning asoslik darajasiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liq.

Allilgalogenidlarda galogen atomi alkilgalogenidlardagi kabi qo'zg'aluvchan, shuning uchun ular nukleofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi, masalan:



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

Arilgalogenid va vinilgalogenidlarning kimyoviy xossalari allilgalogenidlar hamda alkilgalogenidlarning kimyoviy xosalaridan jiddiy farq qiladi. Halqa yoki qo'shbog' tutgan uglerod bilan birikkan galogen mustahkam bog'langan bo'lib, harakatchan emas. Arilgalogenidlardagi galogenning mustahkamligi galogen atomi erkin elektronlar juftining halqaning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashishi asosida tushuntirilsa, vinilgalogenidlardagi galogenning mustahkamligi galogen atomi erkin elektronlar juftining qo'shbog'ning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlanishi asosida tushuntiriladi:



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

9.6. GALOGENLI HOSILALARNING TIBBIY-BIOLOGIK AHAMIYATI VA XALQ XO'JALIGIDA ISHLATILISHI

Etilxlorid qaynaganda katta miqdorda issiqlik yutiladi. Agar odam tanasining biror qismiga etilxlorid purkalsa, u tezda bug'lanib ketadi va tananing shu qismi muzlaydi. Shuning uchun etilxlorid tibbiyotda kichikroq operatsiyalarda og'riq qoldiruvchi modda sifatida ishlatiladi. Etilxlorid sanoatda tetraetil qo'rg'oshin tayyorlash uchun ishlatiladi. Tetraetil qo'rg'oshin benzinning oktan sonini oshirish uchun qo'llanadi. Xloroform ozroq hidlanganda kishini xushsizlantiradi, kuchli bexush qiluvchi ta'sirga ega. U ingalyasion narkoz uchun qo'llanadi, ammo biroz zaharli.

Yodoform tibbiyotda antiseptik modda sifatida qo'llanadi. U sepi-ladigan dori sifatida yoki surtma moy tarzida qo'llanadi.

Ftorotan tibbiyotda umumiy behush qiluvchi modda sifatida keng qo'llanadi. Xloroformga nisbatan ancha zaharsiz va hushsizlanish tez-da tarqaladi.

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

Odatda, xlorning aromatik halqaga kiritilishi birikmalarning zahar-liligini oshiradi, galogeni aromatik halqaning yon zanjiriga kiritilishi esa ko'zdan yosh oqishiga olib kelishi aniqlangan. Ftororganik birik-malar boshqa galogenli birikmalardan o'zining xossalari bilan farq qiladi. Shuning uchun ular ustida qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Hozirgi vaqtda ftororganik birikmalar asosida umumiy anesteziya uchun qo'llaniladigan moddalar, yangi trunkvilizatorlar, nerv sistemasi stimulyatorlari, kuchli shamollashga qarshi dorilar, o'smalarga qarshi yangi dorivor vositalar ishlab chiqarilmoqda. Perftoruglerodlar asosida sun'iy qon ishlab chiqarilish tibbiyotda juda katta yutuq bo'ldi. Perftoruglerodlarning sun'iy qon ishlab chiqarish uchun ishlatilishi ular-ning kimyoviy va fizik xossalariga asoslangan. Ular kimyoviy faol emas, hatto bu jihatdan inert gazlardan ham yuqori. Perftoruglerodlar barcha mikroorganizmlarga nisbatan biologik inert bo'lib, odam orga-nizmida metabolizmga uchramaydi.

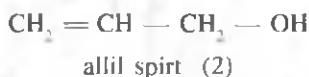
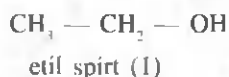
Tibbiyotda ftororganik birikmalardan behush qiluvchi modda si-fatida ftorotandan tashqari metoksifluran ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$), fluroksen ($\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$), enfluran ($\text{CHF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHClF}$) ham ishlatiladi.

10 - b o b

BIR ATOMLI SPIRTLAR

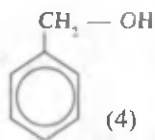
10.1. UMUMIY TAVSIF

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



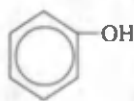
(3)

siklogeksanol

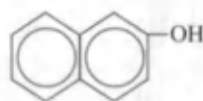


(4)

benzil spirt



fenol



β -naftol

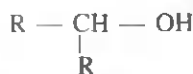
Gidroksil guruhning qaysi uglevodorod qoldig'i bilan bog'langaniga qarab spirtlar to'yingan (1), to'yinmagan (2), alisiklik (3) va aromatik (4) spirtlarga bo'linadi.

Spirtlar va fenollar gidroksil guruhlarining soniga qarab bir atomli va ko'p atomli spirtlar va fenollarga bo'linadi.

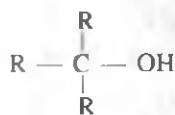
Ochiq zanjirli uglevodorod molekulasidagi istalgan bir vodorod atomini gidroksil guruhga almashtirib hosil qilinadigan organik birikmalar ochiq zanjirli bir atomli spirtlar deb ataladi. Ochiq zanjirli, bir atomli spirtlarning umumiy formulasi R - OH bo'lib, ular radikalning tabiatiga qarab to'yingan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



birlamchi spirt



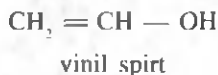
ikkilamchi spirt



uchlamchi spirt

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

1. Birinchi tur to'ynmagan bir atomli spirtlarda gidroksil guruh qo'shbog' tutgan uglerod atomiga birikkan bo'ladi. Bu tur to'ynmagan bir atomli spirtlar vinil spirti turi deb ataladi:



2. Ikkinchi tur to'ynmagan bir atomli spirtlarda gidroksil guruh qo'shbog' tutmagan uglerod atomiga birikkan bo'ladi. Ular allil spirti turi deb ataladi: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$

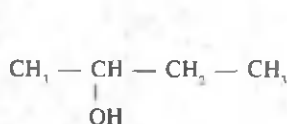
To'ynmagan asetilen qatori bir atomli spirtlarga misol qilib propargil spirtni ko'rsatish mumkin: $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$

Agar alisiklik uglevodorodlardagi bitta vodorod atomi gidroksilga almashingan bo'lsa, hunday birikmalar alisiklik bir atomli spirtlar deyiladi. Bunga yuqorida formulasi keltirilgan siklogeksanol misol bo'la oladi.

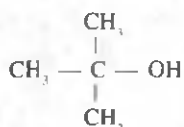
Benzol gomologlarining yon zanjiridagi vodorod atomining gidroksil guruhga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar aromatik spirtlar deb ataladi. Misol qilib yuqorida formulasi keltirilgan benzil spirtni ko'rsatish mumkin.

10.2. NOMLAR MAJMU'I VA IZOMERIYASI

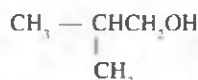
To'yingan bir atomli spirtlarni radikal - funksional nomlar majmui (RFN) bo'yicha atash xuddi to'yingan galogenli hosilalarni atash kabidir. Ularni xalqaro o'rinbosarli nomlar (XO'N) majmui bo'yicha atashda tegishli to'yingan uglevodorodlarning to'liq nomiga - **ol** qo'shimchasi qo'shiladi. Agar spirt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



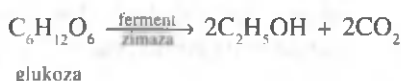
Ikkilamchi butil spirt (RFN) Butanol
2-(XO'N)-Metiletilkarbinol (RN)



Uchlamchi butil spirt (RFN)
2-metil-2-propanol (XO'N)

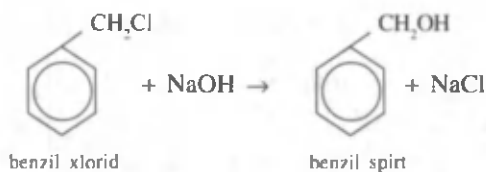
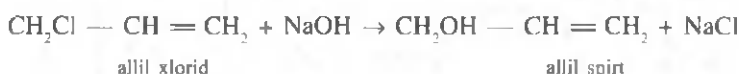


Izobutil spirt (RFN) 2-metil-
1-propanol (XO'N)
Izopropilkarbinol (RN)



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

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



10.4. FIZIK XOSSALARI

Normal zanjirli birlamchi spirtlarning dastlabki vakillari (C11 gacha) oddiy sharoitda suyuqlik bo'lib, undan keyingilari (C12 dan boshlab) qattiq jismlardir. Normal zanjirli spirtlar tarmoqlangan zanjirli spirtlarga nisbatan ancha yuqori haroratda qaynaydi.

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

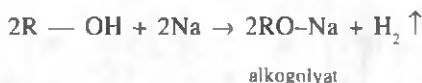
10.5. KIMIYOVIY XOSSALARI

Spirt molekulasidagi kislorod atomi elektronga eng ko'p moyil. Shuning uchun kislorod va vodorod orasidagi elektronlar jufti kislorod atomi tomon siljigan, ya'ni O - H bog'i qutblangan bo'ladi.

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

10.5.1. Gidroksildagi vodorod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar

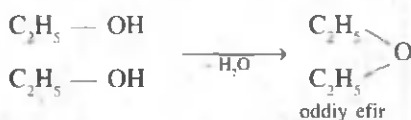
1. Gidroksildagi vodorod atomining natriy metaliga almashinishi natijasida alkogolyatlar hosil bo'ladi:



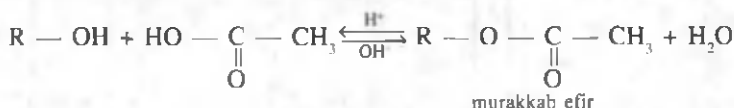
Alkogolyatlarning hosil bo'lish reaksiyalarida spirtlar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Spirtlar suvga nisbatan ancha kuchsiz kislotalardir, shuning uchun ham suv spirtlarni alkogolyatlardan siqib chiqaradi:



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



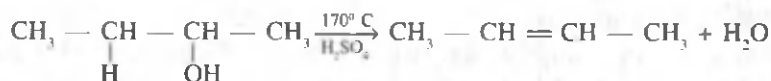
3. Gidroksildagi vodorod atomining kislota qoldig'iga almashinishi natijasida murakkab efir hosil bo'ladi:



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

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





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

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

10.6. BIOLOGIK AHAMIYATLI SPIRTLAR VA ULARNING HOSILALARI

Metil spirt – 64,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Yaxshilab tozalangan metil spirt vino spirtining hidiga o'xshash hidga, texnik metil spirt esa o'ziga xos yoqimsiz hidga ega. Metil spirt – kuchli zaharli modda, u ichilsa kishini ko'r qilib qo'yadi, ko'proq miqdorda esa o'limga olib keladi. Tekshirishlar ovqat hazm qilish yo'lida metil spirt dan formaldegid va chumoli kislota hosil bo'lishini ko'rsatdi. Metil spirt ko'pgina sanoat miqyosidagi organik sintezlarda keng ishlatiladi.

Etil spirt rangsiz, kuydiruvchi mazali, o'tkir hidli, 78°C da qaynaydigan suyuqlik. Etil spirt oz miqdorda kishini mast qiladi, ko'p miqdorda esa behushlikka o'xshash holatga olib keladi. Tozalangan etil spirt dorishunoslikda nastoykalar tayyorlashda hamda dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Allil spirt sanoatda gliserinning sintezida oraliq mahsulot hisoblanadi.

Propargil spirt – 115°C da qaynaydigan qo'lansa hidli rangsiz suyuqlik. Biorganik va biologik kimyo kafedrasining xodimlari tomonidan propargil spirtning ko'p sonli hosilalari sintez qilingan. Hozirgi vaqtda ulardan ba'zilari mikroblarga, viruslarga, yallig'lanishga, aritmiyaga, shuningdek, sil va o'sma kasalliklariga qarshi ta'sir ko'rsatishi aniqlangan.

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

10.7. KO'P ATOMLI SPIRTLAR

Molekulasida ikki va undan ortiq gidroksil guruh saqlagan organik birikmalar ko'p atomli spirtlar deyiladi. Gidroksil guruhlarning soniga

ko'ra ular ikki atomli, uch atomli va hokazo spirtlarga bo'linadi. Ko'p atomli spirtlardan biz ikki va uch atomli spirtlar bilan tanishib chiqamiz.

N o m l a r m a j m u i. I z o m e r i y a s i. Ko'p atomli spirtlarning izomeriyasi uglerod qovurg'asining tuzilishiga, gidroksil guruhlarning holatiga hamda ular skeletining fazoviy joylashishiga bog'liq.

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

Xalqaro o'rinbosarli nomlar (XO'N) majmuiga muvofiq ikki atomli spirtlar umumiy nom bilan diollar, uch atomli spirtlar esa triollar deb ataladi. Ularning alohida vakillarini atash uchun tegishli alkanlarning to'liq nomiga "diol" yoki "triol" qo'shimchasi qo'shiladi, gidroksilning holati esa raqamlar bilan ko'rsatiladi. Masalan, yuqorida formulasi keltirilgan etilenglikol $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ etandiol; 1,2-propilenglikol $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ esa 1,2-propandiol deb ataladi. Uch atomli spirtlarning birinchi vakili $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 1,2,3-propantriol, $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ esa 1,2, 3-butantriol deb ataladi.

Olinish usullari. Ko'p atomli spirtlarni tegishli galogenli hosilalarini gidrolizlab olish mumkin. Bundan tashqari, etilenglikolni, etilenni yumshoq sharoitda oksidlab, gliserinni esa yog'larni gidrolizlab hosil qilish mumkin.

10.8. FIZIK XOSSALARI

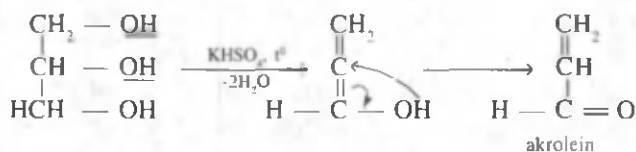
Ikki va uch atomli spirtlar suvda yaxshi eriydigan quyuq suyuqliklar bo'lib, ta'mi shirin. Molekulaga ikkinchi va uchinchi gidroksilning kirishi ularning xossasiga ta'sir ko'rsatadi. Chunonchi, diollar bir atomli spirtlarga nisbatan yuqoriroq haroratda qaynaydi, bu esa, o'z navbatida, molekulada qo'shimcha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

Etilenglikol rangsiz, shirin, quyuq suyuqlik, u 197°C da qaynaydi. Suv va spirt bilan yaxshi aralashadi.

Gliserin 290°C da qaynaydigan quyuq, shirin ta'mli, gigroskopik suyuqlik, suv va spirt bilan har qanday miqdorda aralashadi, efir va xloroformda erimaydi.

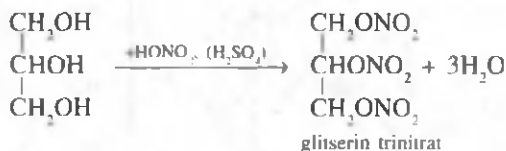
b) etilenglikol molekulararo suvsizlanishga uchratilganda halqali birikma dioksan hosil bo'lad. Dioksan 1906-yili A. E. Favorskiy tomonidan sintezlangan. U rangsiz, tiniq suyuqlik bo'lib, 101° C da qaynaydi. Erituvchi sifatida keng ishlatiladi.

Glitserinning degidratlanish reaksiyasi natijasida qo'lansa hidli, burun va ko'zni yallig'lantiradigan α , β -to'yinmagan aldegid - akrolein hosil bo'lad. Bu reaksiya glitseringa suvni kuchli tortib oluvchi birikmalar ta'sir ettirilganda ro'y beradi:



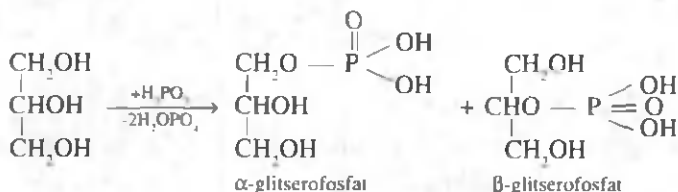
10.9.3. Efirlarning hosil bo'lish reaksiyasi

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

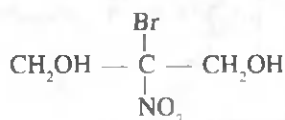


Glitserin trinitrat og'ir, moysimon, shirin suyuqlik bo'lib, dinamit tayyorlashda ishlatiladi. U zaharli, ammo oz miqdorda yurak qon tomirlarini kengaytirish xususiyatiga ega. Shuning uchun qimmatbaho tibbiyot vositasi hisoblanib, 1% li spirtli eritma va tabletka holda qo'llaniladi. Dorishunoslikda glitserin surtma moylar va pastalar tayyorlashda ishlatiladi. Glitserin, shuningdek, oziq-ovqat sanoatida, vino, likyor va limonadlar tayyorlashda qo'llanadi.

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

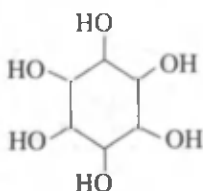


Glitserofosfatlar fosfolipidlar tarkibiga kiradi, ular tibbiyotda sog'liqni mustahkamlovchi vosita bo'lib xizmat qiladi. Ikki atomli spirt hosillaridan bronopol (2-brom-2-nitro-1,3-propandiol) antibakterial ta'sir ko'rsatadi.



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

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



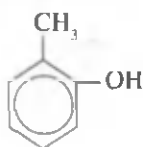
Mezoinozit hayvonlar organizmida (jigar, buyrak, miya, muskul va boshqalar), shuningdek, qator o'simliklar (dukkaklilar, qo'ziqorin va boshqalar) hamda ba'zi mikroorganizmlar tarkibida uchraydi. Ta'mi shirin, B vitaminlar guruhiga kiradi.

Tabiatda mezoinozitning oddiy va murakkab efirlari ham keng tarqalgan. Shulardan biri fitin. U inozitgeksafosfor kislotalarning kalsiy va magniy bilan hosil qilgan tuzidan iborat. Organizmda fosfor yetishmasligi bilan bog'liq bo'lgan kasalliklarda nerv faoliyatini yaxshilash uchun ishlatiladi.

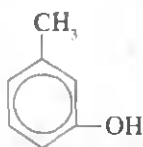
10.10. FENOLLAR

Benzol halqada bir yoki bir nechta vodorod atomlari gidroksi guruhi bilan almashgan birikmalarga fenollar deyiladi. Ular gidroksil guruhlarining soniga ko'ra bir, ikki va ko'p atomli bo'lishi mumkin.

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



o-krezol

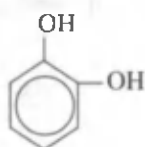


m-krezol

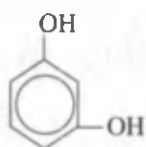


p-krezol

Ikki atomli fenollarda ikkita gidroksil guruh bir-biriga nisbatan orto-, meta- va para- holatlarda joylashishi mumkin. Shunga ko'ra uchta ikki atomli fenollar mavjud: o-dioksibenzol yoki pirokatexin, m-dioksibenzol yoki rezorsin va p-dioksibenzol yoki gidroxinon:



pirokatexin



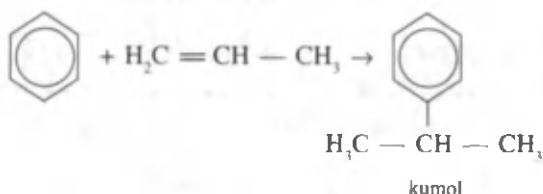
rezorsin



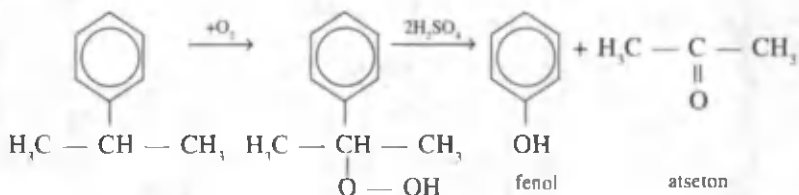
gidroxinon

10.11. OLINISH USULLARI

Bir atomli fenollar toshko'mir smolasidan, aromatik sulfokislotalardan, diazoniyl tuzlaridan olinishi mumkin. Shuningdek, fenol kumol usuli bilan ham hosil qilinadi. Misol tariqasida fenolni kumol usuli bilan olishni keltiramiz. Bu usulda dastlab kreking jarayonida hosil bo'ladigan propilen bilan benzol AlCl_3 katalizatori ishtirokida o'zaro ta'sirlashadi. Bunda kumol hosil bo'ladi:

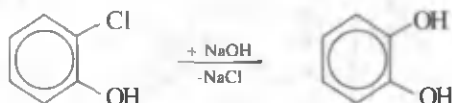


Olingan kumol havo kislorodi bilan oksidlanadi. Bunda hosil bo'lgan kumol gidroperoksidni sulfat kislota bilan parchalab, fenol va aseton olinadi:

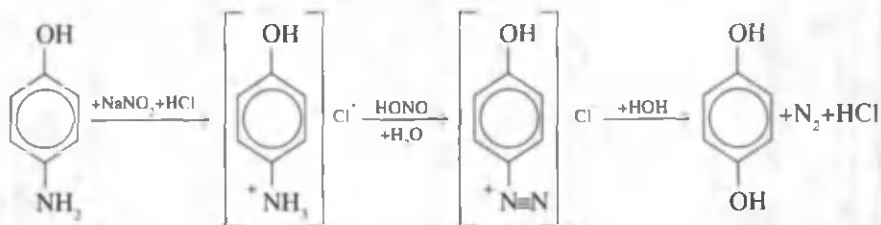


Ikki atomli fenollar quyidagi usullar bilan hosil qilinadi.

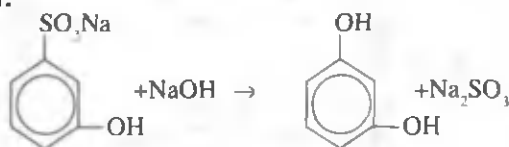
1. Galoid yoki aminofenollardan olish. Buning uchun galoidfenol, masalan, xlorfenol yuqori haroratda katalizator (mis tuzlari) ishtirokida ishqorlar bilan reaksiyaga kiritiladi.



Aminofenol avval diazotlash reaksiyasiga kiritilib, so'ngra hosil bo'lgan diazoniy tuzi parchalanadi:



2. Disulfokislotalar yoki fenolsulfokislotalarning tuzlarini ishqor bilan qizdirish:

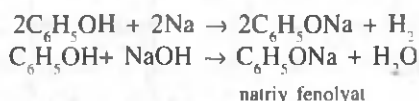


10.12. FIZIK XOSSALARI

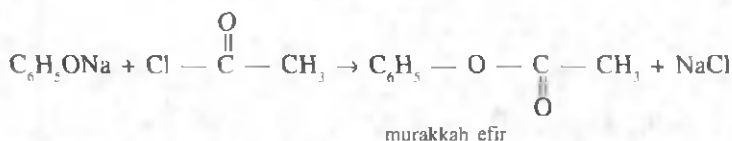
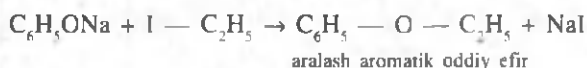
Fenollar o'ziga xos hidli, past haroratda suyuqlanadigan qattiq moddalardir, suvda yomon eriydi, spirtida, efirda, benzolda deyarli hamma fenollar yaxshi eriydi, teriga tushsa kuydiradi.

10.13. KIMYOVIY XOSSALARI

Bir atomli fenollar qisman kislotali xossaga ega bo'lganligi tufayli faqat natriy metalli bilan emas, balki ishqor bilan ham reaksiyaga kirishib fenolyat hosil qiladi:



Fenollar, aniqrog'i fenolyatlar ochiq zanjirli va aromatik galogenli hosilalar bilan (mis kukuni katalizatorligida) oddiy, kislotaga xlorangidridlari yoki angidridlari bilan esa murakkab efirlar hosil qiladi:



Bundan tashqari, fenollar aromatik halqa hisobiga elektrofil o'rin olish (S_E) reaksiyalariga kirishadi. Bir atomli fenollar temir (III) - xlorid eritmasi bilan ko'k-binafsha rangga bo'yaladi.

Ikki atomli fenollar bir atomli fenollarning xossalariga o'xshash, ular ham fenolyatlar, oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi, temir (III)-xlorid bilan bo'yaladi, halqadagi vodorod atomlarining o'rni almashinadi va hokazo. Biroq, halqada ikkita gidroksilning mavjudligi ikki atomli fenollarning xossalarida aks etadi va ular bir atomli fenollardan bir oz farq qiladi. Chunonchi, ikki atomli fenollar bir atomli fenollarga nisbatan suvda ancha oson eriydi. Bir atomli fenollar nisbatan oson oksidlanadi, ikki atomli fenollar yana ham oson oksidlanadi. Ba'zi ikki atomli fenollar, masalan gidroksinon, oson oksidlanishi tufayli fotografiyada ochiltirgich sifatida ishlatiladi. Ikki atomli fenollarning zaharliliigi bir atomli fenollarnikidan kam. Har xil ikki atomli fenollar temir (III)-xlorid bilan o'ziga xos rangga bo'yaladi va shu bilan bir-biridan farq qiladi.

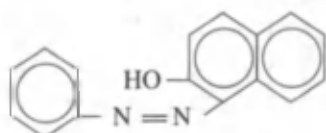
10.14. BIOLOGIK AHAMIYATGA EGA FENOLLAR VA ULARNING HOSILALARI

Fenol yoki karbol kislotaga kuchli antiseptik modda, tibbiyotda shu maqsadda ishlatiladi, hozir esa bu maqsadda kam qo'llaniladi, chunki u juda zaharli. Uning 0,5-3,0% li eritmaları jarrohlik asboblari

dezinfeksiyalash uchun ishlatiladi. Fenol sanoatda plastik massalar, dori-darmonlar (salisil kislota va uning hosilalari), bo'yoqlar, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda keng ko'lamda ishlatiladi.

Krezollar fenolga nisbatan kuchliroq bakterisid ta'sirga ega. Krezollar suvda juda yomon eriganligi uchun ularning sovunli eritmaları lizol nomi bilan dezinfeksiyalovchi vosita sifatida qo'llanadi.

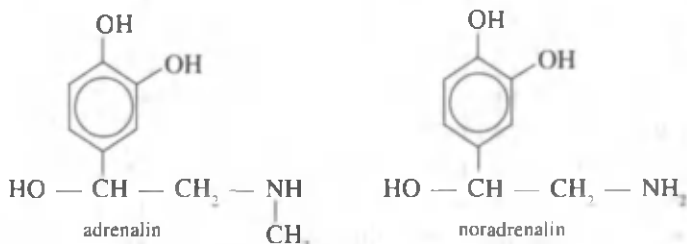
Timol ko'pchilik efir moylari tarkibida bo'ladi, u gijjaga qarshi vosita hamda antiseptik modda sifatida ishlatiladi.



β -naftol –lab bo'yog'i 2-fenilazo-2-naftol tarkibiga kiradi va parfyumeriyada keng ishlatiladi.

Pirokatexin kristall modda bo'lib, 105°C da suyuqlanadi. U oshlovchi moddalar va smolalar tarkibiga kiradi. Pirokatexinning tabiiy hosilalaridan adrenalin, noradrenalin, evgenol va izoevgenol katta ahamiyatga ega.

Adrenalin yoki metilaminoetanolpirokatexin buyrak usti bezlarida hosil bo'ladi va qon tomirlarni toraytiradigan xususiyatga ega gormon hisoblanadi. U ko'pincha qon to'xtatuvchi vosita sifatida qo'llanadi.



Tabiiy adrenalin zaharli kristall modda, optik faol: $[a]_D = -50,50$. Adrenalin yurak faoliyatini, uglevodlar almashinuvini boshqarishda ishtirok etadi.

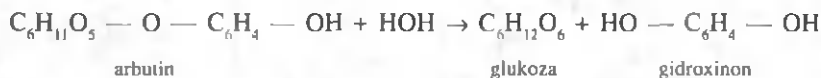
Noradrenalin yoki aminoetanolpirokatexin tuzilishi jihatdan azotdagi metil guruhning yo'qligi bilan adrenalindan farq qiladi. Noradrenalin arterial bosimni adrenalninga nisbatan ham oshiradi. Adrenalin va noradrenalin katexolaminlar deb ataluvchi moddalarning vakillari bo'lib, ular ishtirokida simpatik nervlarning uchlariga nerv impulslari o'tkaziladi. Shuning uchun bu moddalar faqat qon bosimiga emas,

balki hayot faoliyatining boshqa ko'p tomonlariga ham ta'sir qiladi. Rezorsin kristall modda bo'lib, tabiatda topilmagan.

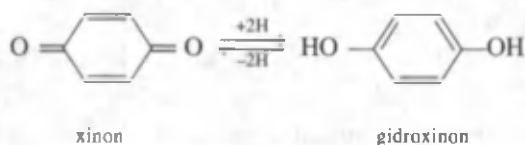
U ikki atomli fenollarning bayon qilingan olinish usullaridan biri bilan hosil qilinadi. Rezorsin temir (III)-xlorid bilan binafsha rangga bo'yaladi.

U anchagina oson oksidlanadi, ammo pirokatexinga nisbatan oksidlanishga barqarorroq. Masalan, pirokatexin kumush oksidini erkin metallgacha sovuqdayoq qaytargan holda, rezorsin faqat qizdirgandagina qaytaradi.

Gidroxinon 170°C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, ba'zi bir o'simliklarda, masalan dorivor o'simlik Uvae ursi tarkibida arbutin glikozidi holida uchraydi. Arbutin gidroliz qilinganda glukoza va gidroxinonga parchalanadi:

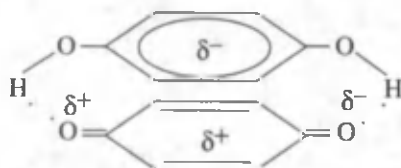


Sanoatda gidroxinon xinonni qaytarish yo'li bilan olinadi:



Gidroxinon FeCl₃ eritmasi ta'sirida dastlab to'q-yashil rangga bo'yalib, so'ngra sariq rangga o'tadi. Bunda FeCl₃ oksidlovchi sifatida ta'sir qilib, gidroxinonni sariq rangli xinonga aylantiradi (yuqoridagi reaksiyaning qaytar yo'nalishi).

Oraliq to'q yashil rang xingidron deb ataladigan mahsulotning hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Xingidron, o'z navbatida, gidroxinon bilan xinonning birikish mahsulotidir:

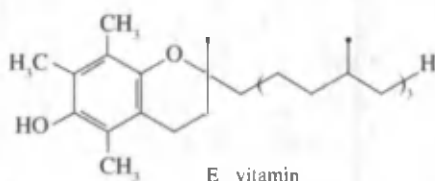


Hosil bo'lgan modda kompleks birikma bo'lib, undagi molekular vodород bog'lanish hisobiga birikkan: gidroxinon halqasida elektron

bulutining zichligi ortsa, xinon halqasida kamayadi. Birikmalarning bunday tuzilishi “sendvichsimon” tuzilish deb yuritiladi.

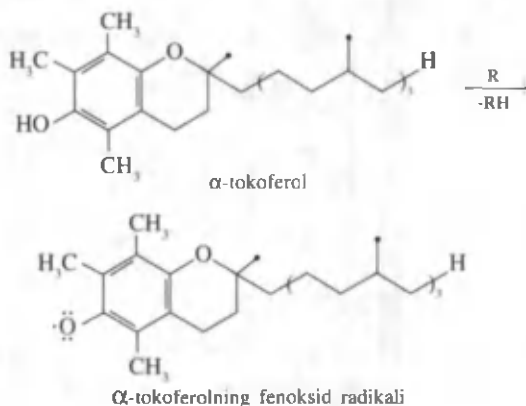
Gidroxinon boshqa ikki atomli fenollarga nisbatan juda oson oksidlanadi, kumush tuzlarini sovuqda tez qaytaradi.

Tokoferollar, ya'ni E guruh vitaminlar ham fenollar hosilasi hisoblanadi va o'simliklar moyida uchraydi. Bu guruh moddalardan eng muhimi E vitamindir. U α -tokoferol deb ham ataladi. Uni kimyoviy tuzilishi jihatdan ikki atomli fenol – gidroxinonning hosilasi deb qarash mumkin. α -tokoferol molekulasida izoprenoidli yon zanjir bir vaqtning o'zida gidroxinon gidroksillaridan birining kislorodi hamda benzol halqasidagi qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan:



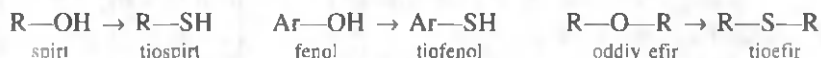
Benzol halqasining qolgan vodorod atomlari metil guruhlariga almashingan. β , γ - yoki σ -tokoferollarda bu guruhlar qisman yoki umuman bo'lmaydi.

Tokoferollar vazifasi hozirgacha to'liq aniqlanmagan. Ular, to'yinmagan lipidlarga nisbatan antioksidant bo'lib hizmat qiladi. Tokoferollarning organizmdagi oksidlanishga qarshi funksiyasi ularning hujayralarda paydo bo'ladigan faol erkin radikallarni bog'lash qobiliyati bilan bog'liq. Bunda tokoferollar nisbatan turg'un bo'lgan fenoksid radikallariga aylanadi. Masalan, α -tokoferol erkin radikalni bog'lab, fenoksid radikalga aylanadi:



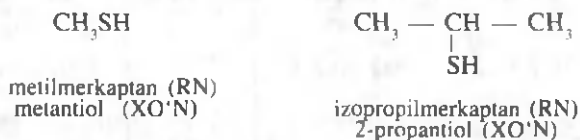
Tiollar va ularning hosilalari

Tiollar va merkaptanlar tegishli spirt va fenollarning oltingugurt saqlovchi analoglari bo'lsa, sulfidlar yoki tioefirlar oddiy efirlarning oltingugurt saqlagan analoglaridir:

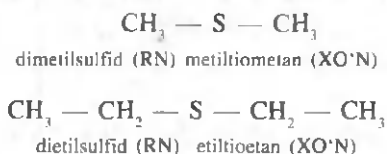


10.15. TUZILISHI VA NOMLAR MAJMU'I

Tiospirtlarni rasional nomlar majmu'iga ko'ra atash uchun shu tiospirt molekulasidagi radikal nomiga merkaptan so'zi qo'shiladi. Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha nomlashda esa tegishli to'yingan uglevodorod nomiga tiol qo'shimchasini qo'shib aytiladi va uglerod zanjiridagi tiol guruhning holati ko'rsatiladi. Masalan:



Tioefirlarni rasional nomlar (RN) majmui bo'yicha atash uchun ular molekulasidagi radikal nomiga sulfid so'zi qo'shiladi. Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha atashda esa birinchi radikalning nomi tio so'zi orqali ikkinchi radikalga to'g'ri keladigan to'yingan uglevodorod nomiga qo'shib o'qiladi. Masalan:



10.16. OLINISH USULLARI

Tiospirtlar va tioefirlar turli usullar bilan olinadi. Quyida ularning ba'zi olinish usullari bilan tanishib chiqamiz.

1. Alkanlarning galogenli hosilalariga kaliy yoki natriy gidrosulfid ta'sir ettirilganda tiospirtlar hosil bo'ladi:

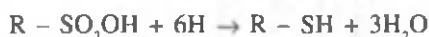


Bu usul tiospirtlar olishning umumiy usuli hisoblanadi.

2. Alkanlarning galogenli hosilalariga kaliy yoki natriy gidrosulfid ta'sir ettirilganda tioefirlar hosil bo'ladi:



3. Alkilsulfokislotalar yoki ularning xlorangidridlari qaytarilganda tiospirtlar hosil bo'ladi:



4. Merkaptidlar bilan galogenli hosilalarning o'zaro ta'siri natijasida tioefirlar olinadi:



Bu jarayon tioefirlar olishning umumiy usuli bo'lib, molekulasida hir xil yoki turli xil radikallar tutgan tioefirlar olishga imkon beradi.

10.17. FIZIK XOSSALARI

Tiospirtlar gazsimon, suyuq va qattiq bo'lib, juda qo'lansa hidli. Tiospirtlarning qaynash harorati tegishli spirtlarnikidan ancha past. Buning sababi tiospirtlarning molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilishga moyilligining kamligidir.

Tiospirtlar suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Tioefirlar ham suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, suvda yomon, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi. Ko'pchilik tioefirlar tegishli oddiy efirlarga nisbatan ancha yuqori haroratda qaynaydi. Masalan, dietilefir 35°C da, dietilsulfid 92°C da qaynaydi.

10.18. KIMYOVIY XOSSALARI

10.18.1. Merkaptidlar hosil bo'lishi

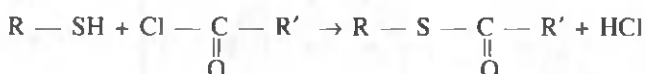
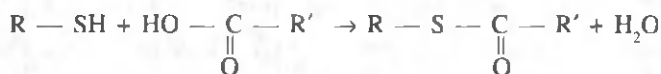
Tiospirtlarning kislotali xossalari spirtlarga nisbatan yuqori bo'lib, kuchsiz kislotalarga yaqinlashadi. Shu boisdan tiospirtlar faqat ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqorlar bilan ham reaksiyaga kirishib merkaptidlar yoki tiolyatlar deb ataladigan tuzsimon birikmalar hosil qiladi, masalan:



Ishqoriy metall merkaptidi alkilansa, tioefirlar hosil bo'radi (tioefirlarning olinish usullariga qarang).

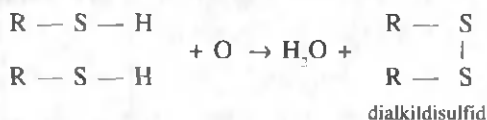
10.18.2. Tioefirlar hosil bo'lishi

Merkaptanlarga karbon kislotalar yoki ularning xlorangidridlari ta'sir ettirilsa, karbon kislota tioefirlari hosil bo'radi:

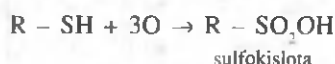


Keyingi vaqtda bunday birikmalarning ba'zilari (masalan, koenzim A) biologik faol moddalar ekanligi aniqlandi.

Tiospirtlarning oksidlanishi. Tiospirtlar spirtlarga nisbatan ancha oson, turli oksidlovchilar ta'sirida turlicha oksidlanadi va bunda har xil birikmalar hosil bo'radi. Masalan, tiospirtlar kuchsiz oksidlovchilar, xatto havodagi kislorod ta'sirida ham oksidlanadi va bunda dialkildisulfidlar hosil bo'radi:

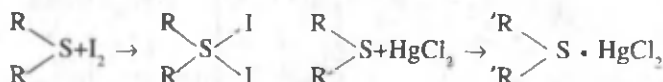


Tiospirtlar kuchli oksidlovchilar ta'sirida sulfokislotalarga aylanadi:



Tioefirlar tiospirtlardan farqli ravishda neytral moddalardir. Ular kimyoviy reaksiyalarga, asosan, birikma tarkibidagi oltinguturt valentligining o'zgarishi hisobiga kirishadi.

Tioefirlarning galogenlarni biriktirib olishi. Tioefirlar osonlik bilan galogenlarni va og'ir metallarning galogenli tuzlarini biriktirib oladi:



hosil bo'lgan tuzlar juda barqaror bo'lib, hatto o'yuvchi ishqorlar ta'sirida ham parchalanmaydi.

10.18.3 Tioefirlarning oksidlanishi

Tioefirlar oson oksidlanadi. Bunda ta'sir qilayotgan oksidlovchi-ning kuchiga qarab sulfoksidlar R_2SO yoki sulfonlar R_2SO_2 hosil bo'ladi.

Sulfoksidlar va sulfonlar rangsiz, hidsiz kristall moddalardir.

Tibbiy - biologik ahamiyati va xalq xo'jaligida ishlatilishi. Tiospirtlarning disulfidlargacha qaytar oksidlanish reaksiyasi organizmda sodir bo'ladigan jarayonlarda katta ahamiyatga ega.

Tiol – SH funksional guruh oqsillar tarkibiga kiruvchi ba'zi α -aminokislotalar molekulasida bo'ladi.

10.18.4 Aminlar

Bir yoki bir necha vodorod atomi uglevodorod qoldig'iga almashingan ammiak yoki ammoniy gidroksid xosilalariga aminlar deb ataladi. Uglevodorod qoldig'ining tabiatiga qarab ochiq zanjirli va aromatik aminlar tafovut qilinadi. Agar ammiakdagi vodorodlar faqat ochiq zanjirli uglevodorod qoldiqlariga almashingan bo'lsa, bunday aminlar ochiq zanjirli aminlar deyiladi. Ochiq zanjirli aminlar molekulasidagi uglevodorod radikallarining soniga qarab birlamchi $R-NH_2$, ikkilamchi $R-NH-R$ va uchlamchi $(R)_3N$ bo'ladi.

Ammoniy gidroksiddagi to'rttala vodorod atomi uglevodorod radikaliga almashingan bo'lsa, ammoniy gidroksidning bunday hosilalari to'rtlamchi ammoniy asoslar deyiladi.

Aromatik aminlarda uglevodorod qoldig'ining loaqal bittasi aromatik uglevodorod radikali bo'lishi shart. Aromatik aminlar ham radikalga almashingan vodorod atomlari soniga qarab, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlarga hamda to'rtlamchi arilalkilammoniy asosiga bo'linadi. To'rtlamchi arilalkilammoniy asosining molekulasida ammoniy gidroksidning to'rtta vodorod atomi aril va alkil radikallariga almashingan bo'ladi: $[ArAlk_3N^+]OH^-$. Bu formulada Ar - aromatik uglevodorod qoldig'i bo'lsa, Alk - ochiq zanjirli uglevodorod qoldig'idir.

To'rtlamchi ammoniy asoslari, masalan, tetrametilammoniy gidroksid $[(CH_3)_4N^+]OH^-$ ishqoriy metallarning gidroksidlariga o'xshash kuchli

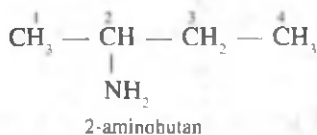
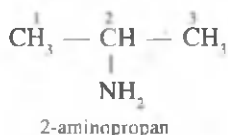
asos, chunki bu birikmada ham gidroksil guruh bilan azot orasidagi bog' ionli bog'dir.

Aminlarda azot atomi piramidasimon tuzilishga ega. Azot atomida uchta turli o'rinbosar tutgan birikmalar xiraldir, biroq juda oson kechadigan inversiya tufayli aminlarda enantiomeriya kuzatilmaydi.

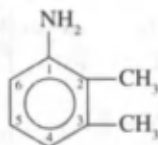
10.19. TUZILISHI, IZOMERIYA VA NOMLAR MAJMU'I

Rasional nomlar majmuiga ko'ra aminlar nomi uglevodorod radikal-lari nomiga "amin" so'zini qo'shib hosil qilinadi. Masalan, $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ metilamin, $(\text{CN}_2)_2\text{NH}$ dimetilamin, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ fenilamin, $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_5$ metiletilamin va hokazo.

Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha ochiq zanjirli amin-lar uglevodorod hosilasi deb qaralib, odatdagidek uzun zanjir topiladi, tartibli raqamlanadi, amino guruhning o'rnini ko'rsatiladi hamda uglevodorod nomi oldiga "amino" so'zi qo'shiladi. Masalan:



Ko'pchilik aromatik aminlar tarixiy nom bilan ataladi. Masalan, ularning birinchi vakili $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ anilin deb atalsa, halqasida bitta metil guruh saqlagan anilin hosilalari $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ toluidinlar, ikkita metil guruh saqlaganlari esa ksilidinlar $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ deb yuritiladi. Aromatik aminlarni xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga ko'ra nomlashda halqadagi o'rinbosarlar holati tartibli raqamlanib, so'ngra nomlanadi. Masalan, ksilidinning quyidagi izomeri 2,3-dimetil-1-aminobenzol deb ataladi.



10.20. OLINISH USULLARI

1. Ammiak yoki anilinni galoidalkillar bilan alkillab olish (Gofman reaksiyasi). Galoidalkillarga ammiak ta'sir ettirib birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi ochiq zanjirli aminlar hamda to'rtlamchi ammoniy

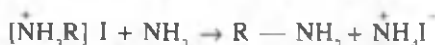
asoslar hosil qilinadi. Ma'lumki, ammiak vodorod galogenid bilan ammoniy tuzi hosil qilib birikadi:



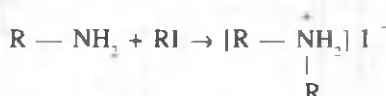
Shunga o'xshash, galoidalkillar ham ammiak bilan monoalkil to'rtlamchi ammoniy tuzini hosil qiladi:



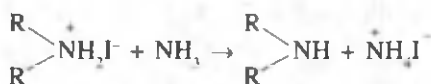
Bu tuz ammiakning ikkinchi molekulasi bilan reaksiyaga kirishib birlamchi aminga aylanadi:



Ikkilamchi aminlar ham shunga o'xshash olinadi, bunda galogenli hosilaga ammiak emas, balki birlamchi amin ta'sir ettiriladi. Natijada dialkil to'rtlamchi ammoniy tuzi hosil bo'ladi.



Ushbu tuz ham ammiak bilan birikadi va ikkilamchi aminga aylanadi:



Uchlamchi amin ham shu tarzda olinadi:



Nihoyat, uchlamchi aminga galoidalkil ta'sir ettirilsa, to'rtlamchi ammoniy asosning tuzi hosil bo'ladi.



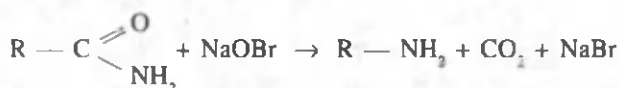
To'rtlamchi ammoniy asosning tuziga ishqor ta'sir ettirib sof to'rtlamchi asos olish mumkin:



Reaksiya natijasida hosil bo'lgan aralashmadagi aminlarning qaynash haroratlari har xil bo'lganligi sababli, ular bir-biridan bo'laklab

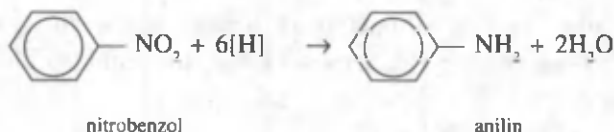
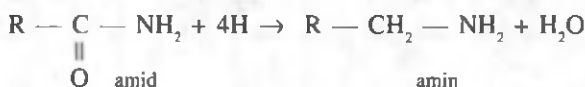
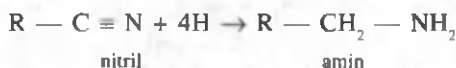
haydash usuli bilan ajratiladi. Yuqoridagi reaksiyalarda galoidalkilga ammiak emas, balki anilin yoki uning hosilalari ta'sir ettirilsa, aromatik aminlar aralashmasi hosil bo'ladi.

2. Karbon kislota amidlarini gipoxlorit va gipobromitlar bilan parchalab olish. Karbon kislota amidlariga gipoxlorit yoki gipobromitlar ta'sir ettirilsa, birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Bu reaksiya Gofman usuli bo'yicha parchalanish deb ataladi.

3. Tarkibida azot saqlovchi birikmalarni qaytarish bilan olish. Nitrillar, amidlar, nitrozo- va nitrobirikmalar kabi azot saqlovchi birikmalar qaytarilganda ham aminlar hosil bo'ladi.



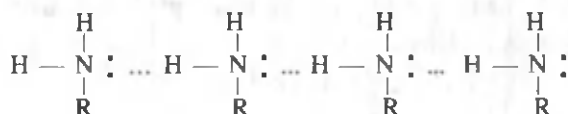
Oxirgi reaksiya organik kimyoda N. N. Zinin reaksiyasi deb yuritiladi. Tabiiy sharoitda aminlar azotli moddalar, masalan, α -aminokislotalarning dekarboksillanishi natijasida hosil bo'ladi.

10.21. FIZIK XOSSALARI

Ochiq zanjirli aminlarning dastlabki vakillari - metilamin, dimetilamin, trimetilamin odatdagi sharoitda ammiakka o'xshash o'tkir hidli, suvda yaxshi eriydigan gazlardir. O'rta a'zolari suyuqlik, yuqori a'zolari esa hidsiz, suvda erimaydigan qattiq moddalardir.

Aromatik aminlar moysimon suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, odatda, qo'lansa hidli va zaharlidir. Aromatik aminlarning dastlabki vakillari suvda bir oz eriydi.

Ochiq zanjirli aminlar uchun ham, xuddi spirtlardagi kabi, molekularning assosiasiyalanishi xosdir. Amin molekularining assosiasiyalanishi vodorod bog'lanish tufayli vujudga keladi:

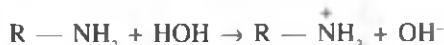


Uchlamchi ochiq zanjirli aminlarda vodorod bog'lanish bo'lmaganligi sababli ularning qaynash haroratlari pastdir.

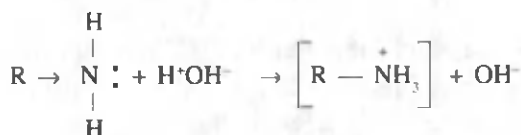
10.22. KIMYOVIY XOSSALARI

10.22.1. Asosli xossalari

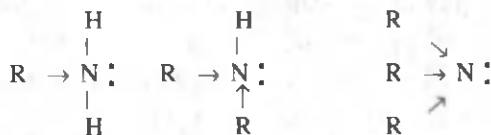
Ochiq zanjirli aminlar ham ammiak kabi asos xususiyatiga ega, ammo ularning asosli xossalari ammiaknikidan birmuncha kuchli. Aminlar eritmalarining asosli reaksiyasi ular suvda eriganda gidroksil ionlarining katta konsentratsiyasini hosil qilishi bilan izohlanadi:



Aminlarning suv bilan reaksiyasi qaytar reaksiyadir. Yuqoridagi reaksiyada ochiq zanjirli elektronodonorlik xossasini namoyon qiladi, ya'ni:



Avval aytib o'tilganidek, ochiq zanjirli aminlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarga bo'linadi:



Ochiq zanjirli uchlamchi aminlarning azot atomida elektron zichlik eng katta qiymatga ega bo'ladi, u vodorod protonini kuchliroq birikti-

radi, eritmada gidroksil ionlarining konsentrasiyasi ko'proq bo'ladi, ya'ni uchlamchi ochiq zanjirli aminlar eng kuchli asosli xossaga ega. Amaliyotda ko'pincha uchlamchi aminlarning asosliliği ikkilamchilarnikidan, ba'zan esa birlamchilarnikidan ham kam bo'lishi kuzatiladi.

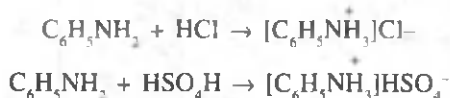
Aromatik aminlar ammiak va ochiq zanjirli aminlarga nisbatan kuchsiz asoslardir. Masalan, anilin eritmasi xatto qizil lakmusni ko'kartirmaydi. Bunga sabab shuki, aromatik aminlarda azotning umumlashmagan elektronlar jufti xalqaning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlanishi tufayli halqa tomon siljiydi va azotda elektron zichligi kamayadi. Shuning natijasida uning asosli xossalari kamayadi.

10.22.2. Tuz hosil qilishi

Aminlar kislotalar bilan reaksiyaga kirishib tuz hosil qiladi. Masalan, xlorid kislota bilan reaksiya quyidagicha boradi:



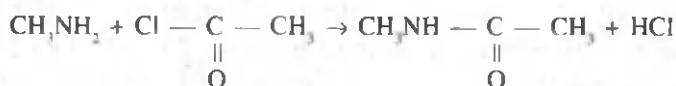
Aromatik aminlar juda kuchsiz asosli xossani namoyon qilsa ham kuchli mineral kislotalar bilan tuz hosil qilaoladi. Masalan, anilin xlorid kislota bilan suvda yaxshi eriydigan anilingidroxlorid tuzini, sulfat kislota bilan esa juda yomon eriydigan anilin gidrosulfat tuzini hosil qiladi:

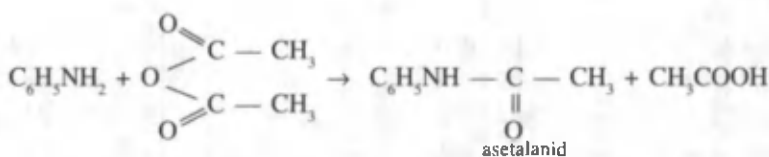


Aminlarning alkilanişi. Aminlarning galoidalkillar bilan reaksiyaga kirishib, amino guruhdagi vodorodlarning radikallarga o'rin almashinishini Gofman reaksiyasida batafsil ko'rib o'tgan edik.

10.22.3. Aminlarning asillanishi

Birlamchi va ikkilamchi aminlarga kislota angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sir ettirilganda asillanish ro'y berib, amidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya azotdagi vodorod hisobiga boradi, shuning uchun uchlamchi aminlar asillanmaydi.

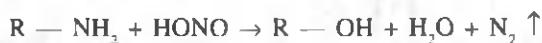




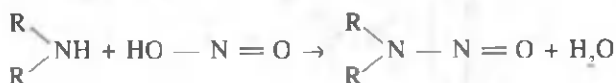
Asetanilid isitma tushiradigan dastlabki sintetik dorilardan biri bo'lib, tibbiyotda antifebrin (anti - qarshi va febris - isitma) nomi bilan ishlatilar edi. Keyinchalik antifebrin qizil qon tanachalarini eritib yuborish xossasiga ega ekanligi aniqlandi. Shuning uchun u hozirgi vaqtda, asosan, veterinariyada qo'llaniladi.

10.22.4. Aminlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi

Bu reaksiya yordamida birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi ochiq zanjirli aminlarni bir-biridan ajratish mumkin. Birlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib spirt hosil qiladi. Bunda gaz holdagi azot ajralib chiqadi:

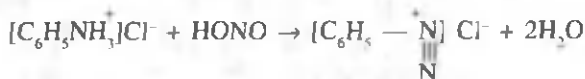


Ikkilamchi ochiq zanjirli aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda suv ajralib chiqadi va nitrozoamin hosil bo'ladi:



Uchlamchi ochiq zanjirli aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda ular o'zgarmaydi.

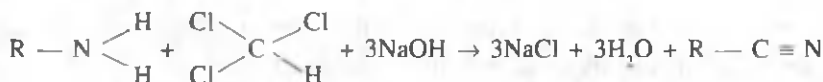
Birlamchi aromatik aminlar tuziga nitrit kislota ta'sir ettirilganda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi:



Diazoniyl tuzlari qator sintezlarda, jumladan azobo'yoqlar sintezida oraliq mahsulotlari sifatida muhim ahamiyatga ega. Shu reaksiya yordamida birlamchi aromatik aminlarni birlamchi ochiq zanjirli aminlardan farq qilish mumkin. Ikkilamchi aromatik aminlar ham nitrit kislota bilan nitrozoaminlar hosil qiladi. Uchlamchi sof aromatik aminlar, masalan trifenilamin, nitrit kislota bilan konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida reaksiyaga kirishib, ko'k rangli bo'yoq moddalarni hosil qiladi.

10.22.5. Izonitril hosil bo'lish reaksiyasi

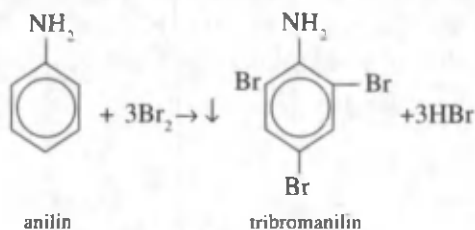
Birlamchi ochiq zanjirli va aromatik aminlar xloroform bilan ishqorning spirtidagi eritmasida qizdirilsa, kuchli ko'ngil aynatuvchi hidga ega modda – izonitril hosil bo'ladi:



Izonitril hosil bo'lish reaksiyasi dorishunoslik amaliyotida muhim ahamiyatga ega. Birlamchi aminlar turkumiga kiruvchi ba'zi dorivor moddalar yoki ularning tarkibiy qismlarini aniqlashda provizorlar bu reaksiyadan keng foydalanadilar.

10.22.6. Benzol halqasidagi vodorod atomlarining almashinish reaksiyalari

Benzol halqasida elektrodonor aminoguruh – NH_2 ning mavjudligi tufayli +M - effekt vujudga keladi. halqadagi elektron zichlik oshadi. Bu esa halqadagi vodorod atomlarining, ayniqsa *o*- va *p* - holatdagi-larning faolligini oshiradi, shu tufayli birlamchi aromatik aminlardagi bu vodorod atomlari oson galogenlanadi, sulfolanadi, nitrolanadi ham-da gidroksil guruh va boshqalarga oson almashinadi. Masalan, aromatik aminlarga oddiy sharoitda bromli suv ta'sir ettirilganda benzol halqasidagi uchta vodorod atomi galogenga almashinadi va suvda yomon eriydigan tribromanilin cho'kmaga tushadi:



Bu reaksiya miqdoran borishi sababli undan dorishunoslik tahlilida anilin hosilalari miqdorini aniqlashda foydalaniladi.

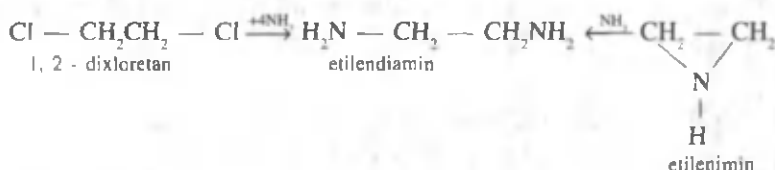
Tibbiy - biologik ahamiyati va xalq xo'jaligida ishlatilishi. Aminlar organik asoslar sifatida qo'llanadi. Anilin va boshqa aromatik aminlar qon va asab zaharidir. Ular teri orqali oson singadi. Anilin anilin-bo'yoq sanoatining eng

asosiy homashyosi bo'lishi bilan birga, bir qancha muhim dorivor moddalar (sulfanilamid moddalari), portlovchi birikmalar ishlab chiqarishda qo'llanadi.

10.23. POLIAMINLAR

Molekulasida ikki va undan ortiq amino-NH₂ guruh saqlagan uglevodorod hosilalari poliaminlar deyiladi.

Poliaminlarning eng ahamiyatligi diaminlar bo'lib, ularning oddiy vakili etilendiamin yoki 1,2-diaminoetanidir. Etilendiamin 1,2-dixloretan yoki etileniminni ammoniolizlash bilan olinadi.

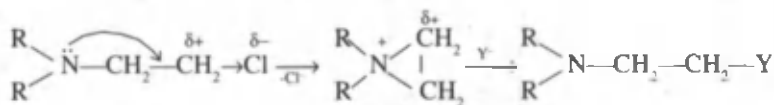


Etilenimin halqasi katta ichki kuchlanishga ega bo'lgani uchun kuchli reaksiyon qobiliyatga ega va oson parchalanadi.

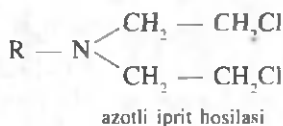
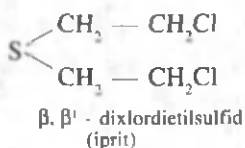
Tetrametilendiamin (putressin) va pentametilendiamin (kadaverin) chiriyotgan murdadan ajratib olingan.



β -xloretiltio - ClCH₂CH₂-S- va β -xloretilamin - ClCH₂CH₂-N < guruh tutgan birikmalar o'ziga xos xossalarni namoyon qiladi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida ular "ichki" nukleofil o'rin olishga kirishadi va uch a'zoli halqalar hosil qiladi. So'ngra bu halqalar tashqi nukleofil (γ) lar ta'sirida parchalanadi.

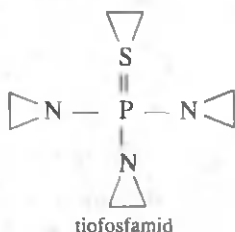
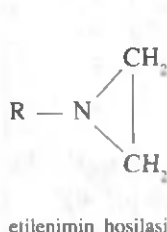


Uch a'zoli halqalar oson uzilishi sababli, bu birikmalar kuchli alkillovchi moddalar bo'ladi. Ular muhim biologik xossalarni namoyon qiladi. Masalan, iprit tipidagi birikmalar yuqori darajada zaharli bo'lib, terida yiringli yaralar hosil qilish ta'siriga ega. Azotli ipritning kamroq zaharli hosilalari o'smalarga qarshi vosita sifatida qo'llanadi.



Bu moddalar ta'siri asosida ularning DNK ni alkillab, hujayra tarkibiy qismlarini tikishi yotadi.

Etilenimin hosilalari ham kuchli alkillovchilar bo'lib, o'smalarga qarshi faollikni namoyon qiladi. Ulardan eng muhimi tiofosfamiddir:



Hozirgi vaqtda radikal o'rniga o'smalarga qarshi vositalarning tanlab ta'sir qilishini kuchaytiradigan biogen molekulalar (aminokislotalar, nuklein asoslari va boshqalar) kiritilgan ko'p sonli etilenimin hosilalari sintez qilingan.

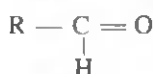
11 - b o b KARBONIL BIRIKMALAR

Karbonil guruh tutgan organik birikmalarga aldegid va ketonlar, karbon kislotalar hamda ularning funksional hosilalari kiradi. Karbon kislotalarning eng muhim funksional hosilalariga tuzlar, murakkab efirlar va tioefirlar, galogenangidridlar, angidridlar, amidlar va gidrazidlar kiradi. Bu birikmalarning hammasi gidrolizga uchratilsa, yana dastlabki karbon kislotalar hosil bo'ladi. Shu jihatdan qaraganda nitrillar $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$ ni ham karbon kislotalarning funksional hosilasi deb qarash mumkin.

ALDEGID VA KETONLAR

Molekulasi tarkibida okso- yoki karbonil guruh ($>\text{C}=\text{O}$) bo'ladigan uglevodorod hosilalari oksobirikmalar deyiladi. Oksobirikmalar aldegid va ketonlarga bo'linadi. Molekuladagi karbonil guruhning bir

bog'i vodorod atomi bilan, ikkinchi bog'i esa biror radikal bilan birikkan moddalar aldegidlardir deyiladi (chumoli aldegid bundam mustasno) va ular quyidagi formula bilan ifodalanadi:



Bu yerda R=H, Alk, Ar.

Ikkita uglevodorod radikali bilan bog'langan karbonil gurux saqlovchi birikmalar ketonlar deyiladi va ular quyidagi formula bilan ifodalanadi:

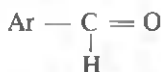


Uglevodorod radikallarining xarakteriga qarab oksobirikmalar to'yingan va to'yinmagan hamda ochiq zanjirli, alisiklik, aromatik va getero halqali aldegid va ketonlarga bo'linadi. Bundan tashqari, aldegid va ketonlar bitta karbonil gurux yoki ko'p karbonil gurux saqlagan bo'lishi mumkin.

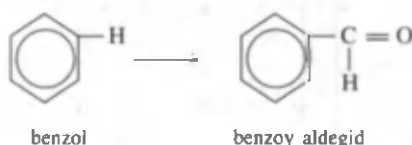
Ochiq zanjirli to'yingan aldegidlar:



formula bilan ifodalanadi. Ular ham o'zaro bir yoki bir necha metilen gurux bilan farq qiladigan moddalarning gomologik qatorini hosil qiladi. Aromatik aldegidlarning umumiy formulasi

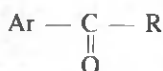


bilan ifodalanadi. Biz ularni aromatik uglevodorodlardagi vodorod atomining aldegid guruxga almashinishi hisobiga vujudga keladigan aromatik uglevodorod hosilalari deb qarashimiz mumkin. Masalan, benzol molekulasidagi vodorod atomini aldegid guruxga almashtirilsa benzoal aldegid hosil bo'ladi:

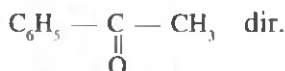


Aromatik ketonlar ikkita radikal bilan bog'langan karbonil guruh $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ tutgan moddalar bo'lib, bu radikallardan biri yoki ikkalasi aromatik uglevodorod qoldig'idan iborat. Shunga ko'ra, aromatik ketonlarni ikki turga bo'lish mumkin:

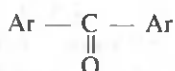
1) aralash, yog' – aromatik ketonlar:



Ularda radikallardan biri aromatik uglevodorod qoldig'idan iborat bo'ladi. Yog' – aromatik ketonlarning eng oddiy vakili metilfenilketon



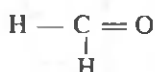
2) sof aromatik ketonlar:



Ularda har ikkala radikal aromatik uglevodorod qoldiqlaridan iborat. Sof aromatik ketonlarning eng oddiy vakili difenilketon.

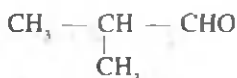
11.1. NOMLAR MAJMU'I

Ko'pincha aldegidlar tarixiy nomlar majmui bo'yicha ataladi. Bu nomlar majmuiga ko'ra aldegidlar ular oksidlanganda hosil bo'ladigan kislotalar nomi bilan ataladi. Masalan, ochiq zanjirli aldegidlarning birinchi vakili

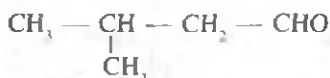


chumoli aldegidi (yoki formaldegid) deb yuritiladi, chunki u oksidlanganda chumoli kislotaga aylanadi. Shunga o'xshash aromatik aldegidlar nomi tegishli aromatik kislotalar nomidan olingan. Masalan, benzoy aldegid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ nomi tegishli benzoy kislotaga $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ nomidan hosil qilingan.

Rasional nomlar majmuiga ko'ra murakkabroq tuzilgan ochiq zanjirli aldegidlar sirka aldegidning metil guruhidagi vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qaraladi. Masalan,

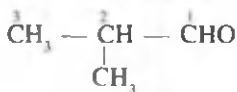


dimetilsirka aldegid

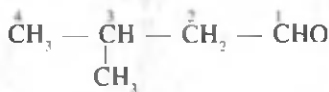


izopropilsirka aldegid

Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga ko'ra ochiq zanjirli aldegidlarning nomlari tegishli alkanlar nomiga -al qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Masalan, chumoli aldegid metanal, sirka aldegid CH_3CHO esa etanal deb nomlanadi. Murakkab hollarda esa aldegid guruh tutgan uzun zanjir topiladi va tartibli raqamlanadi. So'ngra radikal tutgan uglerodning holati raqam bilan ko'rsatilib, radikal hamda uzun zanjir nomlanadi. Shunga ko'ra

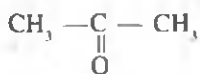


2-metilpropanal

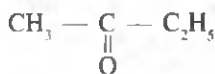


3-metilbutanal

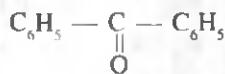
Ochiq zanjirli va aromatik ketonlar radikal - funksional nomlar majmuiga ko'ra nomlanadi. Bunda karbonil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikallari nomiga "keton" so'zi qo'shiladi. Masalan,



dimetilketon

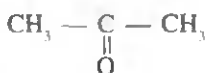


metiletketon

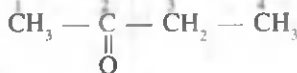


difenilketon

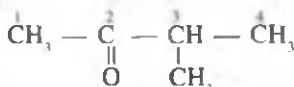
Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga ko'ra ochiq zanjirli ketonlar nomi tegishli uglevodorodlar nomiga -on qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi va karbonil guruhning zanjirdagi holati raqam bilan ko'rsatiladi. Uglerod zanjirini tartibli raqamlash karbonil guruhga yaqin tomondan boshlanadi. Masalan,



propanon-2



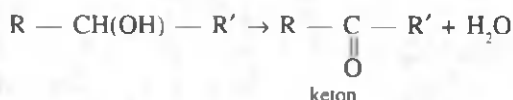
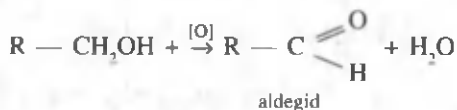
2-butanon



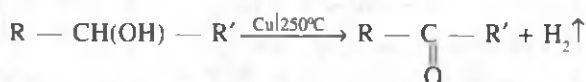
3-metil-2-butanon

11.2. OLINISH USULLARI

1. Spirtlardan olinishi. Aldegid va ketonlar spirtlarni oksidlash bilan olinadi. Birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda esa ketonlar hosil bo'ladi:

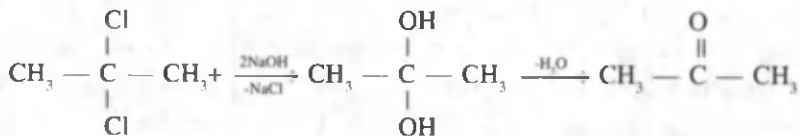
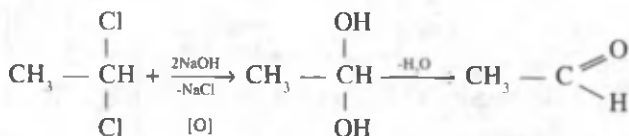


Spirtlarni katalitik degidrogenlash yo'li bilan aldegid va ketonlar olish mumkin. Masalan, kislorodsiz sharoitda misning katalitik ta'siri va yuqori xaroratda birlamchi spirtlar aldegidlarga, ikkilamchi spirtlar ketonlarga aylanadi:



2. Aldegid va ketonlar Kucherov reaksiyasi bilan olinadi.

3. Digalogenli hosilalardan olish. Uglevodород digalogenli hosilalar ishqorning suvli eritmasi bilan qaynatilsa, aldegid va ketonlar hosil bo'ladi:



Bu reaksiyalarda oraliq mahsulot sifatida har ikkala gidroksil bitta uglerod atomida joylashgan ikki atomli spirt hosil bo'ladi. Ma'lumki, bunday birikmalar turg'un emas, ular suv hamda aldegid yoki ketonga parchalanib ketadi.

4. Aromatik birikmalarni asillash bilan olish (Fridel-Krafts usuli).

Bu usulda odatda sof aromatik yoki yog'-aromatik ketonlar hosil bo'ladi.

11.3. FIZIK XOSSALARI

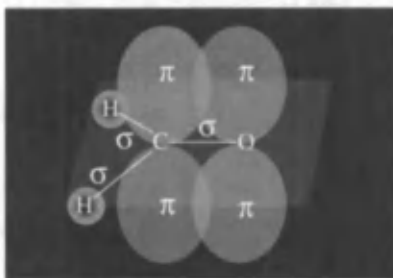
Alifatik ochiq zanjiri aldegidlarning eng oddiy vakili formaldegid oddiy sharoitda o'tkir hidli gaz, suvda yaxshi eriydi, uning suvdagi 40 % li eritmasi formalin deb ataladi.

Ochiq zanjirli ketonlar qatorining birinchi vakili aseton o'ziga xos hidli suyuqlik bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Aromatik aldegidlarning birinchi vakili benzoy aldegid rangsiz suyuqlik, achchiq bodom hidiga ega. Ochiq zanjirli aldegid va ketonlarning o'rta gomologlari suyuqliklar, yuqori molekulari esa qattiq moddalardir.

11.4. KIMYOVIY XOSSALARI

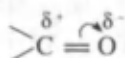
Aldegid va ketonlarning kimyoviy xossalari, asosan, ularning molekularidagi karbonil guruhning xususiyatlari bilan belgilanadi. Bu birikmalarning xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karbonil guruhning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. Aldegid va ketonlarda karbonil guruhning uglerod atomi uchta boshqa atom bilan σ -bog'lar orqali bog'langan va bu uchta σ -bog'ni hosil qilish uchun uglerod atomi bitta σ -va ikkita π -elektron sarflagan. Kislorod, karbonil guruhning uglerodi va hu uglerod bilan bevosita bog'langan ikkita atom, shuningdek, ular o'rtasidagi σ -bog'lar bir yotiq tekislikda joylashgan. Uglerodning sarf bo'lmagan π -elektronining buluti kislorod atomining ikkita umumlashmagan elektronlaridan birining buluti bilan tekislikning ustiga va ostiga qarab perpendikular yo'nalgan holda qoplanadi va π -bog' hosil bo'ladi.

Shunday qilib, karbonil guruhdagi qo'shbog' bitta σ -bog' va bitta π -bog'dan iborat bo'lib, π -bog'ning elektron buluti σ -bog'ning elektron buluti tekisligiga perpendikular tekislikda joylashgan. Karbonil guruhdagi qo'shbog' alkenlardagi qo'shbog'dan tubdan farq qiladi.



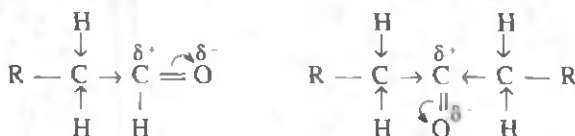
Karbonil guruhning tuzilishi

Kislorod atomi elektromanfiy element bo'lgani uchun karbonildagi qo'shbog' kuchli qutblangan.

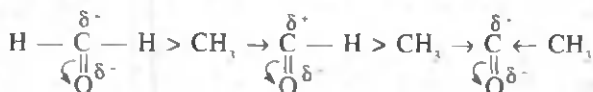


Aldegid va ketonlardagi karbonil guruhning qutblanganligi molekuladagi qo'shni uglerod–uglerod va uglerod–vodorod ketonlarda kuchli qutblangan qo'shbog'ning mavjudligi reaksiyon qobiliyatining yuqori bo'lishini belgilaydi.

Aldegid va ketonlardagi karbonil guruhning qutblanganligi molekuladagi qo'shni uglerod–uglerod va uglerod–vodorod bog'lariga ham ta'sir qiladi. Elektron bulutning qo'shni uglerod atomlaridan karbonil guruhga siljishi natijasida C – H bog'lar (ayniqsa α - holatdagi) zaiflashadi va α -holatdagi vodorod atomlari ma'lum darajada qo'zg'aluvchan bo'lib qoladi (CH - kislotalik).



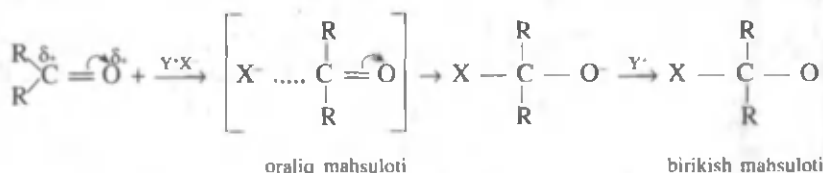
O'z navbatida radikal ham bog'ning qutblanishiga ta'sir ko'rsatadi. Formaldegidda bog'ning qutblanganlik darajasi eng katta qiymatga ega bo'lib, ketonlarda esa bu bog'ning faolligi nisbatan kam. Karbonil guruh bilan bog'langan radikal musbat induksion effektga (+I) ega bo'lgani uchun ketonlar molekulasida karbonil uglerodining musbat zaryadi ikkita radikalning +I - effekti hisobiga qisman neytrallanadi, shuning uchun ketonlardagi karbonil guruhning qutblanish darajasi aldegidlardagi karbonil guruhning qutblanish darajasidan kichik, ya'ni reaksiyaga kiruvchanlik qobiliyati nisbatan kam.



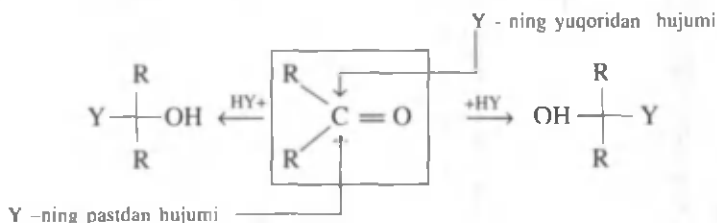
Shunday qilib, qutblanish natijasida karbonil guruhning uglerod atomi elektrofil xossaga ega bo'lib, manfiy zaryadga yoki erkin elektronlar juftiga ega bo'lgan nukleofil reagentlar bilan birika oladigan bo'lib qoladi. Shu tufayli aldegid va ketonlar uchun nukleofil birikish reaksiyalari xos.

11.4.1. Nukleofil birikish reaksiyalari

Nukleofil birikish reaksiyasining birinchi bosqichida nukleofil zarracha (anion, qutblangan bog'li yoki erkin elektronlar jufti saqlagan birikma) karbonil guruh uglerodiga hujum qilib unga birikadi va qo'shbog' uziladi. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida proton yoki hujum qilayotgan reagentning kationli qismi karbonil guruh kislorodidagi manfiy zaryadni neytrallaydi va reaksiyaning oxirgi mahsuloti hosil bo'ladi:



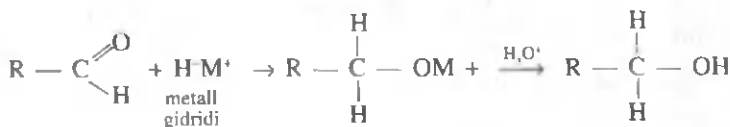
Karbonil guruh, uglerodi yassi konfiguratsiyaga ega bo'lgani uchun nukleofil zarrachaning hujumi bu tekislikning har ikki tomonidan birday bo'ladi. Masalan:



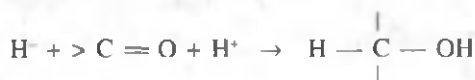
Nukleofil birikish natijasida uglerodning xiral atomi vujudga keladigan hollarda enantiomerlar teng miqdorda hosil bo'lib, natijada ratsmik aralashma olinadi. Demak, oddiy sharoitda va organizmdan tashqarida bu reaksiya stereoselektiv bo'lmagan tarzda kechar ekan.

Quyida yuqorida keltirilgan mexanizm bo'yicha kechadigan qator reaksiyalar bilan tanishamiz.

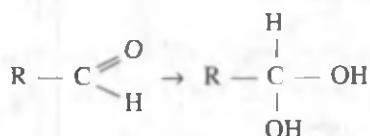
1. Metall gidridlarining birikishi. Aldegid va ketonlarni LiAlH_4 , LiH , NaH kabi metall gidridlari yoki kompleks gidridlari bilan qaytarish mumkin. Bunda gidrid-ionning nukleofil hujumi karbonil uglerodiga yo'nalib birikish mahsuloti hosil bo'ladi. So'ngra bu mahsulot gidrolizlanib birlamchi yoki ikkilamchi spirtga aylanadi.



Organizmada karbonil guruhning qaytarilishi shunga o'xshash kechadi:

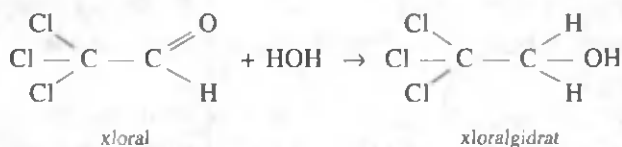


2. Suvning birikishi. Suvning birikishi aldegid gidratlari hosil bo'lishiga olib keladi:

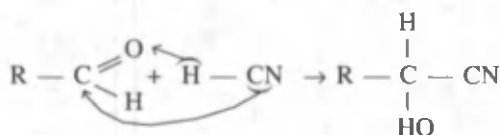


Suvli eritmada aldegid va ketonlarning gidratlanish darajasi ularning tuzilishiga bog'liq. Masalan, suvli eritmalarda formaldegid 99,9% gidratlangan bo'lsa, asetaldegid - taxminan 50% atrofida gidratlangan bo'ladi. Ketonlar amaliyotda suvni biriktirib olmaydi. Ammo gidratlangan mahsulotlarni, odatda, sof holda ajratib bo'lmaydi, chunki ikkita gidroksil guruhi bitta uglerod atomida joylashgan birikmalar beqaror bo'lib, bir molekula suv ajratib yana aldegidlarga aylanadi. Aldegid gidratlarining mavjudligi fizik usullar bilan isbot qilinadi. Bu qoidadan istisno tarzida trixlorisirka aldegid gidratini, ya'ni xloral gidratni ko'rsatish mumkin. Trixlorisirka aldegid gidrati turg'un birikma.

Elektronoakseptor trixlorometil guruhning mavjudligi oddiy sharoitda gidratlangan mahsulotning turg'un bo'lishiga olib keladi:

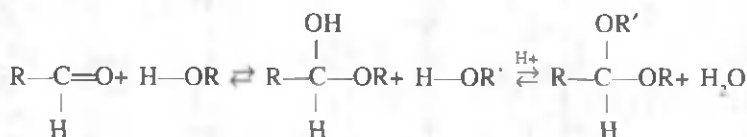


3. Sianid kislotaning birikishi. Aldegid va ketonlarga sianid kislotaning birikishidan β -gidroksinitrillar yoki siangidrinlar hosil bo'ladi.

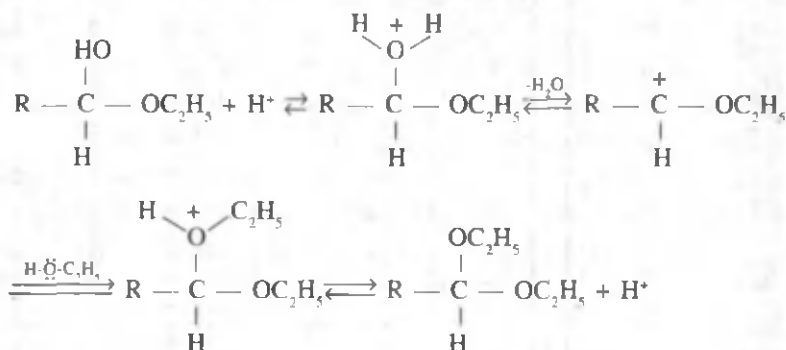


Bu reaksiya β -gidroksi-va β -aminokislotalar olishning maxsus usullari asosida yotadi.

4. Spirtlarning birikishi. Aldegidlarga spirtlarning birikishi natijasida yarimasetallar hosil bo'ladi. Mineral kislotalar ishtirokida yarimasetallar spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, asetallarni hosil qiladi:

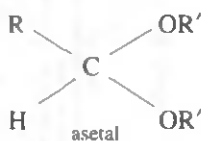
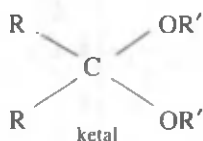


Yarimasetallarning asetallarga o'tishida kislotali katalizning roli reaksiya mexanizmining quyida keltirilgan tasvirida yaqqol ko'rinadi. Bu tasvirida qo'shni kislorod atomining p-elektronlar jufti hisobiga barqarorlangan (OC₂H₅ guruhning + M -effekti) karbokation (CH)ning hosil bo'lishi markaziy o'rinni egallaydi:



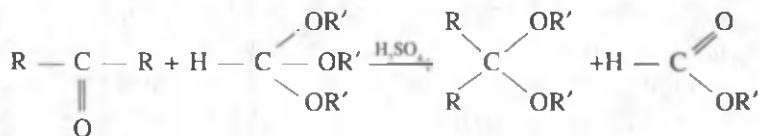
Bu reaksiyalar qaytar, shuning uchun asetallar va yarimasetallar kislotali muhitda suv bilan oson gidrolizlanadi, biroq ishqorlar bilan gidrolizlanmaydi.

Asetallar suvda yomon eriydigan, hushbo'y hidli suyuqliklardir. Ketonlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati aldegidlarga nisbatan kuchsiz bo'lganligidan, ularga spirtlarning birikishi qiyin boradi. Hosil bo'lgan moddalar ketallar deb yuritiladi.



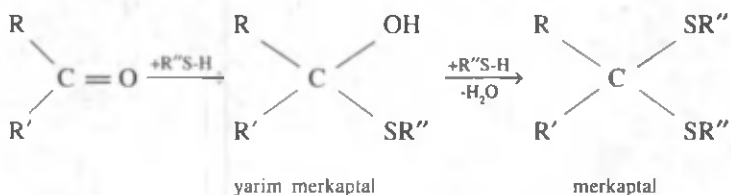
Ketallar, asetallardan farqli ravishda, ketonlarga spirtlarni bevosita ta'sir ettirilganda hosil bo'lmaydi, balki ular bilvosita hosil qilinadi.

Ketallar ko'pincha ketonlarga chumoli kislotaning ortoefirini konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida ta'sir ettirish bilan olinadi:

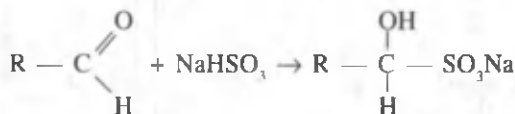


Ketallar asetalldar singari ishqoriy va neytral muhitlarda barqaror moddalardir, suyultirilgan mineral kislotalar ta'sirida esa oson gidrolizlanib dastlabki keton va spirtlarni hosil qiladi.

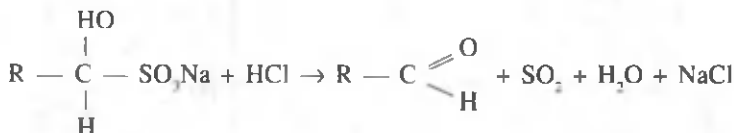
5. Tiollarning birikishi. Tiollarning karbonilli birikmalar bilan reaksiyalari spirtlarda nisbatan faolroq kechadi. Natijada yarimmerkaptallar va merkaptallar hosil bo'ladi:



6. Natriy gidrosulfitning birikishi. Natriy gidrosulfitning aldegid va metilketonlarga birikishi natijasida kristall modda – bisulfitli birikma cho'kmaga tushadi.

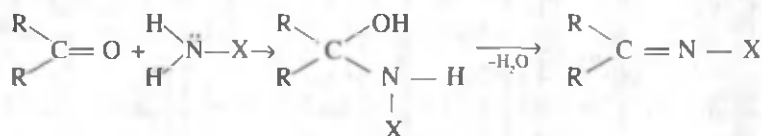


Aldegid va ketonlarning gidrosulfitli birikmasi suyultirilgan kislotalar va ishqorlar ta'sirida oson parchalanadi, natijada dastlabki aldegid yoki keton sof holda ajralib chiqadi:

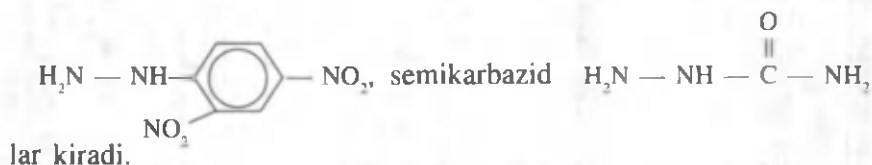


Bu reaksiya katta amaliy ahamiyatga ega, chunki u aldegid va ketonlarni ajratib olish va tozalash imkonini beradi.

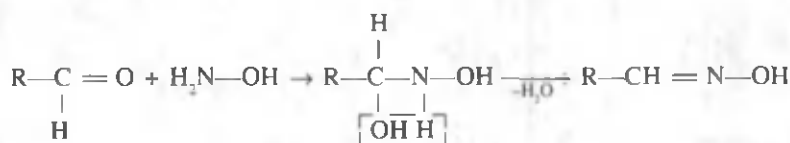
7. Aminlar va ular hosilalarining birikishi. Aminlar va boshqa H_2N- I tipidagi azosaqlovchi birikmalar aldegid va ketonlar bilan ikki bosqichda reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyalarda dastlab karbonil guruhning nisbatan musbat zaryadlangan uglerod atomiga azot atomi o'zining umumlashmagan erkin elektronlar jufti bilan birikadi, so'ngra hosil bo'lgan birikish mahsulotidan suv ajralib chiqadi. Shuning uchun bu reaksiyalar birikish-ajralish reaksiyalari deb yuritiladi:



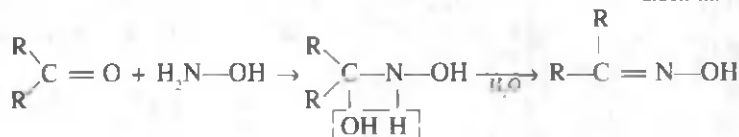
H_2N-X tipidagi azosaqlovchi birikmalarga ammiak NH_3 , gidroksilamin NH_2-OH , gidrazin H_2N-NH_2 , fenilgidrazin $C_6H_5-NH-NH_2$, 2,4-dinitrofenilgidrazin



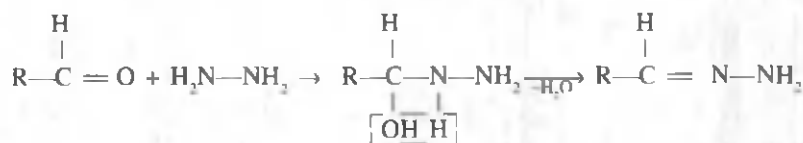
Birikish - ajralish reaksiyalariga misol tarzida aldegid va ketonlarning gidroksilamin va gidrazinlar bilan reaksiyasini keltiramiz:



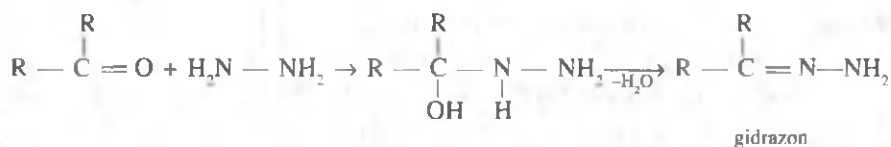
aldoksim



ketoksim

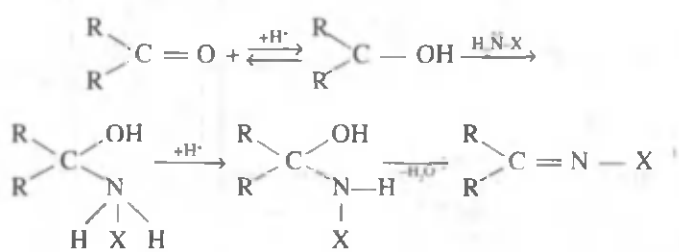


gidrazon

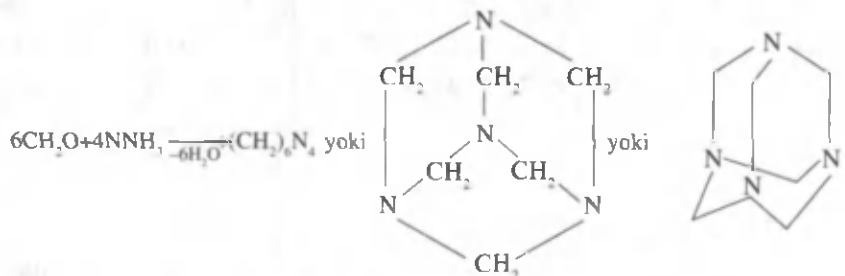


Shunga o'xshash aldegid va ketonlar fenilgidrazin bilan fenilgidrazon, semikarbazid bilan semikarbazon, 2,4-dinitrofenilgidrazin bilan 2,4-dinitrofenilgidrazonlar hosil qiladi.

Hosil bo'lgan oksimlar, gidrazonlar va boshqalar yaxshi kristallanadigan moddalar bo'lgani uchun bu reaksiyalardan aldegid va ketonlarni aniqlash va sof holda ajratib olishda foydalaniladi. Ko'pchilik hollarda oksobirikmalarning azosaqlovchi asoslar bilan reaksiyasi uchun kislotali kataliz zarur. Bu reaksiyalarda karbonil guruhning kislorodiga kislota protoni birikadi, natijada karbonil guruh uglerodidagi musbat zaryad kuchayadi va nukleofil reagentlar $H_2N - X$ ning bu atomga birikishi osonlashadi:



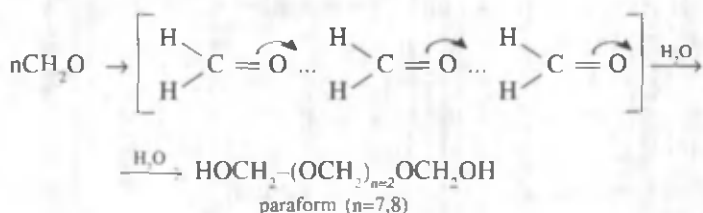
Ammiakning chumoli aldegid bilan reaksiyasi boshqa aminlarning shunday reaksiyalaridan farq qilib, oxirgi mahsulot sifatida halqali birikma – geksametilentetramin (urotropin) hosil bo'ladi. Urotropin birinchi marta A. M. Butlerov tomonidan sintezlangan:



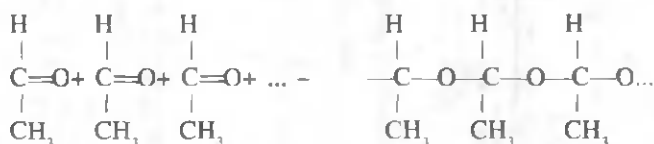
Geksametilentetramin siydik yo'llari kasalliklarida dezinfeksiyalovchi vosita sifatida qo'llanadi. Bu geksametilentetraminning kislotali mu-

hitda qaytadan formaldegid va ammiakka gidrolizlanishiga va hosil bo'lgan formaldegidning ta'siriga asoslangan.

8. Polimerlanish reaksiyalari. Bu reaksiyalar, asosan, aldegidlar uchun xos. Polimerlarni bir molekula aldegid karbonili kislorodining ikkinchi molekula karbonili uglerodiga nukleofil hujumi natijasida hosil bo'lgan mahsulot deb qarash mumkin. Masalan, formaldegidning suvdagi 40% li eritmasi, ya'ni formalin turib qolganda uning polimeri – paraform oq cho'kma holida hosil bo'ladi:



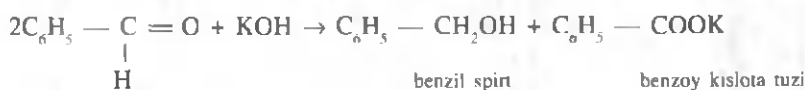
Asetaldegidning polimerlanishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Polimerlanish reaksiyasi qaytar reaksiya hisoblanadi. Mineral kislotalar bilan qizdirilganda aldegidlarning polimerlari dastlabki mahsulotlarga parchalanadi.

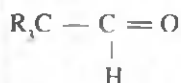
9. Fuksinsulfit kislotaning aldegidlarga birikishi. Fuksinsulfit kislotani aldegid eritmasiga qo'shilsa, aralashma qizil yoki qizg'ish-binafsha rangga bo'yaladi. Ketonlar fuksinsulfit kislotani biriktirib olmaydi.

10. Kannisaro-Tishchenko reaksiyasi. Agar benzaldegidga ishqorning konsentrlangan eritmasi (masalan, 60% li KOH eritmasi) ta'sir ettirilsa, har ikki molekula benzaldegiddan biri benzil spirtgacha qaytarilib, ikkinchisi benzoil kislotagacha oksidlanadi:



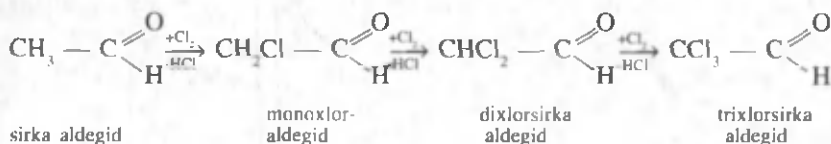
O'z-o'zidan tushunarlik, muhit ishqoriy bo'lgani uchun benzoil kislotaga tuz holida bo'ladi. Bu reaksiya aromatik aldegidlar, masalan, benzaldegid va uning hosilalari uchun xos. Chunki aromatik aldegidlarga aldegid guruhga nisbatan α - holatdagi uglerod atomida vodorod

atomi yo'q. Ochiq zanjirli aldegidlardan Kannisaro-Tishchenko reaksiyasiga formaldegid, shuningdek, aldegid guruhning uchlamchi uglerodi bilan birikkan tipdagi aldegidlar kirishadi.

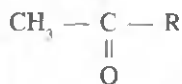


11.4.2. Oksobirikmalar radikalidagi α - vodorod atomlarining harakatchanligiga asoslangan reaksiyalar

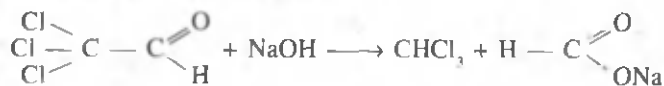
Aldegid va ketonlardagi karbonil guruhning tuzilishi bilan tanishganimizda shu guruhga nisbatan β - holatda joylashgan uglerodga bog'langan vodorodlarning harakatchanligini elektron nuqtai nazaridan ko'rib chiqqan edik. Bu harakatchanlik radikalidagi vodorod atomlarining galogenlar bilan oson almashinishida, oksoguruhning yenol shakl hosil qilishida hamda kondensatlanish reaksiyalariga kirishishida namoyon bo'ladi. Masalan, sirka aldegid yoki asetonga galogen ta'sir ettirilsa, metil radikalidagi vodorod atomlari birin-ketin galogenga almashinadi:



Reaksiya ishqoriy eritmada olib borilganda, u monogalogenli hosila vujudga kelishi bosqichida tugamaydi, balki yuqorida ko'rsatilganidek davom etadi.

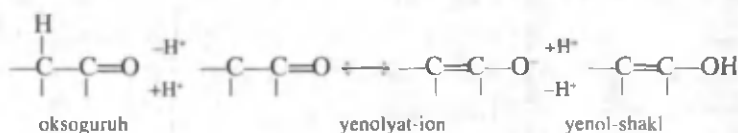


tipdagi moddalar galogenlanganda hosil bo'ladigan trigalogenkarbonil birikmalar ishqor ta'sirida galoformgacha, masalan, xloroform CHCl_3 , bromoform CHBr_3 yoki yodoform CHI_3 gacha parchalanadi, ya'ni galoform reaksiyasi sodir bo'ladi. Masalan:



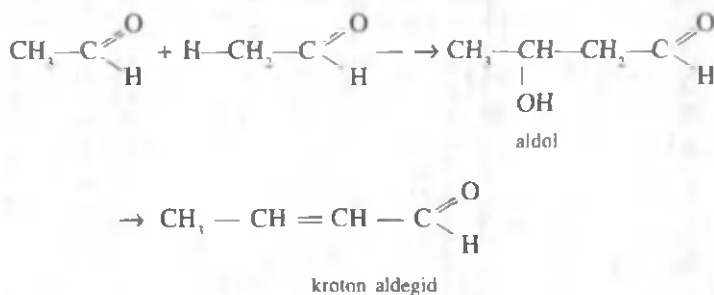
Bu misoldan ko'rinib turibdiki, galoform reaksiyasi guruhga nisbatan α - holatda CH- kislotalikning ortishi oqibatida sodir bo'ladi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, α - holatdagi vodorodlarning CH - kislotaligi yana enol shaklning hosil bo'lishida va kondensatlanish reaksiyasida namoyon bo'ladi. Enol shakl vujudga kelishida α -uglerod atomidagi harakatchan vodorod proton holida ajralib, mezomer yenyolat-ion hosil bo'ladi. Yenyolat-iondagi manfiy zaryad uglerod va kislorod atomlari orasida ko'chib turadi. Yenyolat-ionga proton biriksa, yenyolat-ionning qaysi tuzilishda ekanligiga bog'liq holda yo dastlabki oksobirikma yoki enol shakl hosil bo'ladi:



Bitta karbonil guruh saqlagan oksobirikmalarda odatda muvozanat keton shakl tomonga siljib, yenol shakl juda kam bo'ladi.

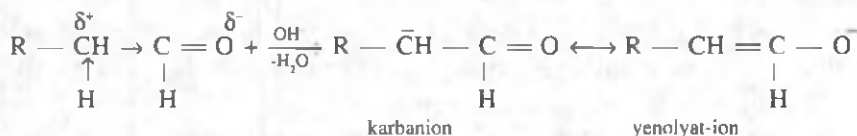
CH-kislotalik tufayli oksobirikmalar aldol va kroton kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar kislota va ishqorlarning katalitik ta'sirida boradi. Masalan, sirka aldegid sovuqda suyultirilgan ishqor eritmasi ta'sirida aldolga aylanadi. Agar reaksiya qattiqroq sharoitda olib borilsa, aldol dehidratlanib kroton aldegidga o'tadi:



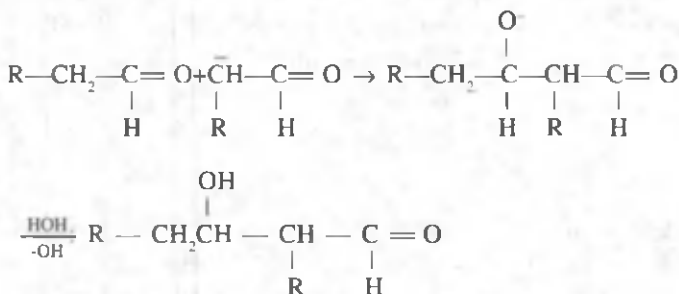
Shunday qilib, bu reaksiyaning birinchi bosqichida molekulasida ham spirt, ham aldegid guruhlari bor birikma hosil bo'ladi. Bu tipdagi kondensatlanish aldol kondensatlanish deyiladi. Oraliq mahsulot bo'lgan aldol orqali to'yingan aldegidan to'yinmagan aldegidga o'tish k r o t o n k o n d e n s a t l a n i s h deyiladi.

Quyida ishqoriy muhitda boradigan aldol kondensatlanishning mexanizmi bilan tanishib chiqamiz. Reaksiyaning birinchi bosqichida ishqor-

ning gidroksid-ioni α -holatdagi harakatchan vodorodni proton holdida tortib oladi, bunda mezomer anion (karbanion va yenyolat-ion) hosil bo'ladi:

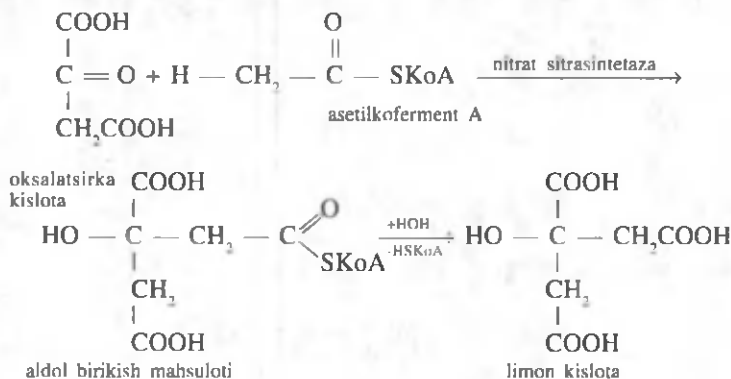


Keyingi bosqichda karbanion oksobirikma boshqa molekulasining karbonil guruhiga nukleofil birikib, aldol anioni (alkoksid - ion)ni hosil qiladi:



Alkoksid-ion gidroksid-ionsga nisbatan kuchliroq asos bo'lgani uchun suv molekulasidan protonni tortib oladi va aldolga aylanadi.

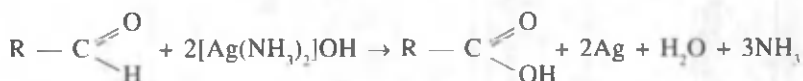
Aldol kondensatlanish tipidagi reaksiyalar katta biologik ahamiyatga ega. Bu reaksiyalar organizmga karbon kislotasi tieofirlari - koferment A hosilari ishtirokida boradi. Masalan, limon kislotaning biosintezi aldol kondensatlanish tipidagi reaksiya bo'yicha borib, bunda limon kislotasi oksalatsirka kislotasi va asetilkoferment A dan hosil bo'ladi:



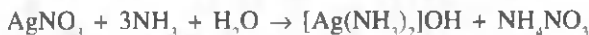
11.4.3. Oksidlanish reaksiyalari

Aldegid guruhning vodorod atomi karbonil guruh bilan bevosita qo'shni turadi va juda oson oksidlanadi. Hatto kuchsiz oksidlovchilar hisoblangan ba'zi bir og'ir metall oksidlari va gidroksidlari ham aldegidlarni oson oksidlaydi. Natijada erkin holdagi metallar yoki ularning eng kichik valentli oksidi ajralib chiqadi.

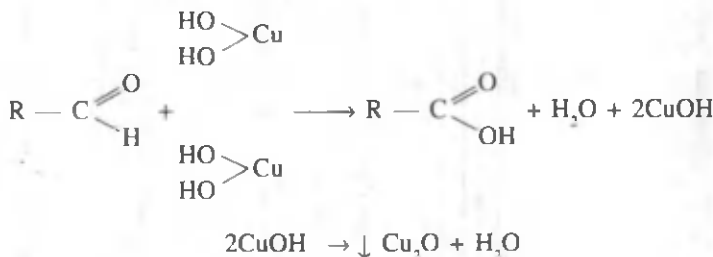
1. Kumush oksid bilan oksidlash ("kumush ko'zgu" reaksiyasi). Kumush oksidning ammiakdagi eritmasiga aldegid qo'shib qizdirilganda kumush qaytarilib, reaksiya olib borilgan probirka devorlariga o'tiradi va ko'zgu hosil qiladi. Probirka devorlari yetarli darajada toza bo'lmagan holda esa kumush metalli och kulrang cho'kma holida ajraladi. Bunda aldegid kislotagacha oksidlanadi:



Kumush oksidning ammiakdagi eritmasini hosil qilish uchun kumush nitrat eritmasiga novshadil spirtidan dastlab hosil bo'ladigan kumush oksid cho'kmasi erib ketguncha tomchilab qo'shiladi:



2. Mis gidroksid bilan oksidlash. Reaksiyani o'tkazish uchun oldin mis sulfat eritmasiga o'yuvchi natriy eritmasini qo'shish bilan mis (II) - gidroksid hosil qilinadi. Aralashmaga aldegid eritmasi qo'shib qizdirilganda aldegid karbon kislotagacha oksidlanadi, mis (II) - gidroksid esa mis (I)-gidroksidgacha qaytariladi. Aralashma qizdirilganda sariq rangli mis (I)-gidroksid qizil rangli mis (I)-oksidga aylanadi:

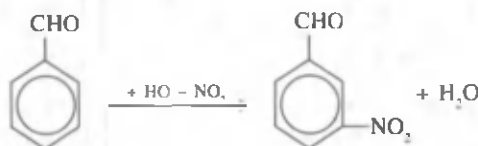


Yuqoridagi oksidlanish reaksiyalari aldegidlarga xos bo'lgan sifat reaksiyalaridir.

Ketonlar “kumush ko‘zgu” reaksiyasini bermaydi, mis (II) - gidroksid bilan oksidlanmaydi. Ular faqat kaliy permanganat va xromli aralashma kabi kuchli oksidlovchilar bilan oksidlanishi mumkin.

11.4.4. Aromatik aldegidlardagi elektrofil o‘rin olish reaksiyalari

Aromatik aldegidlarda aromatik halqaning mavjudligi tufayli, ular elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga ham kirishadi. Ammo bu reaksiyalar qiyinchilik bilan boradi. Buning sababi shuki, aldegid guruh elektronoakseptor o‘rinbosar bo‘lgani uchun benzol halqasidagi elektron bulutlarini o‘ziga tortadi, natijada hunday bulutlarning zichligi kamayadi. Bu hamma holatlarda bir xil bo‘lmay, balki orto- va paraholatlarda elektron bulutining zichligi eng kam bo‘lib, meta- holatda nisbatan ko‘proq bo‘lib qoladi. Shuning uchun elektrofil o‘rin olish reaksiyalarida aldegid guruh kirib kelayotgan o‘rinbosarni, asosan, meta-holatga yo‘naltiradi. Masalan, benzol aldegid nitrolanganda, asosan, meta- nitrobenzaldegid hosil bo‘ladi:



Tibbiy - biologik ahamiyati va xalq xo‘jaligida ishlatilishi. Aldegid guruh birikmalarning og‘riq qoldiruvchi ta‘sirini va dezinfeksiyalovchi xossasini belgilaydi.

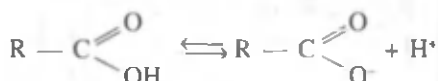
Chumoli aldegidi oqsillarni ivitish xossasiga ega. Uning suvdagi 40% li eritmasi formalin deb ataladi. Formalin tibbiyotda dezinfeksiyalovchi vosita hamda anatomik preparatlar uchun konservant sifatida keng ishlatiladi. Formalin bilan dezinfeksiya qilinuvchi xonalar bug‘lanadi, formaldegid eritmasi bilan jarrohlar qo‘li, jarrohlik asboblari yuqumsizlantiriladi va hokazo. Aseton ketonlarning eng oddiy vakili bo‘lib, o‘ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Aseton ko‘pgina dorivor moddalarni, masalan yodoforni olishda dastlabki mahsulot bo‘lib xizmat qiladi. Aseton, shuningdek, lok-bo‘yoq sanoatida, asetat ipagi, kinoplenkalar, tutunsiz porox, sintetik tolalar ishlab chiqarishda erituvchi sifatida keng ishlatiladi. Asetonning monogalogenli hosilalari -

bromaseton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ va xloraseton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ ko'zdan yosh oqizuvchi zaharli moddalardir.

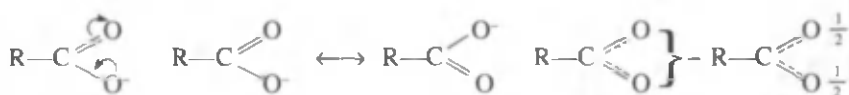
Butirofenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ hosilalari (neyroleptiklar) tinchlantiruvchi ta'sirga ega bo'lgan moddalardir.

11.5. BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR

Karbon kislotalar nisbatan yuqori kislotalilikni namoyon qiladi. Karbonil guruhning - M - effekti tufayli gidroksil guruh vodorodining harakatchanligi oshadi. Karbon kislotalardan proton ajralishi natijasida yuqori turg'unlikka ega bo'lgan karboksilat - ion hosil bo'ladi:



Hozirgi tushunchalarga ko'ra kislotaning dissosiasiyalanishi natijasida hosil bo'lgan karboksilat-ionning manfiy zaryadi π, π - ta'sirlanish hisobiga har ikkala kislorod orasida barobar taqsimlanib, har ikkala uglerod-kislorod bog'lari bir xil uzunlikka ega bo'lib qoladi. Quyida karboksilat-ionda elektron zichlikning taqsimlanishini tasvirlashning turli usullari keltirilgan:



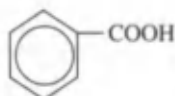
Karbon kislotalarning yuqorida ifodalangan tuzilishi ularning fizik xossalari va rentgen spektrlarini o'rganish bilan aniqlangan.

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining karboksil guruh - COOH larga almashinishi natijasida hosil bo'ladigan birikmalar **k a r b o n k i s l o t a l a r** deyiladi. Qaysi uglevodorodning vodorod atomlari karboksil guruhga almashinganiga qarab karbon kislotalar ochiq zanjirli; alisiklik, geterohalqali va aromatik kislotalarga ajratiladi. Karbon kislotalar karboksil guruhlarining soniga ko'ra bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli bo'ladi. Masalan, sirka CH_3COOH va benzoy $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ kislotalar bir asosli, malon $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ va tereftal $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ kislotalar ikki asosli kislotalardir.

Aromatik uglevodorodlarning benzol halqasidagi vodorod atomining bitta karboksil guruhga almashinishi natijasida hosil bo'ladigan birikmalar aromatik kislotalar deyiladi. Masalan:



benzol

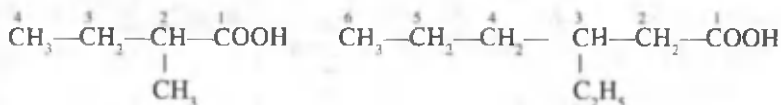


benzoy kislota

11.6. NOMLAR MAJMU'I

To'yingan bir asosli karbon kislotalarni nomlashda, ko'pincha, ularning trivial nomlaridan foydalaniladi. Masalan, ularning birinchi vakili H-COOH dastlab chumolilardan ajratib olinganligi uchun chumoli kislota, keyingisi $\text{CH}_3\text{-COOH}$ esa sirkadan ajratib olingani uchun sirka kislota deb yuritiladi va hokazo. To'yingan bir asosli karbon kislotalarni rasional nomlar majmuiga ko'ra atashda karboksil guruh bilan birikkan radikalga mos keladigan uglevodorod nomiga "karbon kislota" so'zi qo'shiladi. Masalan, sirka kislota CH_3COOH metan karbon kislota, propion kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ etan karbon kislota, moy kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ propan karbon kislota deb ataladi va hokazo.

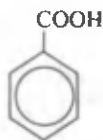
Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga muvofiq kislotalar nomi, tarkibidagi uglerod atomlarining soni kislotaldagi umumiy uglerod atomlari soniga teng bo'lgan uglevodorod nomidan olinadi. Masalan, chumoli kislota H-COOH metan kislota, sirka kislota $\text{CH}_3\text{-COOH}$ etan kislota, propion kislota $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ esa propan kislota deyiladi va hokazo. Kislota izomerlarini ifodalash uchun uglerod atomlarining tarmoqlangan zanjiri nuqtai nazar bo'yicha tartibli raqamlanadi. Masalan:



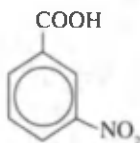
2- metilbutan kislota

3-etilgeksan kislota

Aromatik kislotalarning nomi ularning birinchi vakili benzoy kislota nomidan hosil qilinadi. Bunga avval almashingan guruhning holati va nomi atalib, so'ngra "benzoy kislota" so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:



benzoy kislota



m-nitrobenzoy kislota



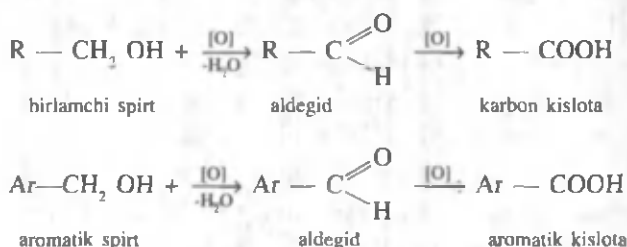
p-nitrobenzoy kislota

Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha atashda halqadagi uglerod atomlari karboksil tutgan ugleroddan boshlab tartibli raqamlanadi va o'rinbosarlarning holati va nomi ko'rsatiladi.

11.7. OLINISH USULLARI

Ochiq zanjirli va aromatik bir asosli kislotalar tabiatda erkin holda kamroq o'simliklar organizmida murakkab efir holda keng tarqalgan. Masalan, benzoy kislota C_6H_5COOH dastlab o'simlik smolalarini haydash usuli bilan olingan. Bir asosli kislotalar asosan sun'iy usullar bilan olinadi. Quyida shu usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. **Birlamchi spirtlarni oksidlash bilan olish.** Birlamchi spirtlar oksidlanganda avval aldegidlar, so'ngra esa kislotalar hosil bo'ladi:



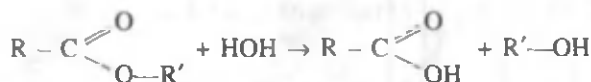
Aromatik kislotalarni, shuningdek, benzol gomologlarini oksidlab olish mumkin.

2. **Uglevodorodlarning monogalogenli hosilalaridan olish.** Monogalogenli hosilaga kaliy yoki natriy sianid ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan nitrilni gidrolizlab olish mumkin.



Aromatik kislotalarni ham xuddi shu reaksiya bo'yicha olish mumkin.

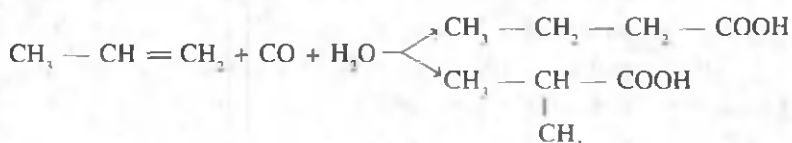
3. **Murakkab efirlarni gidrolizlash usuli bilan karbon kislotalar olish.**



Bu usul amalda yuqori molekular yog' kislotalarni yog'lar va moylardan olishda qo'llaniladi.

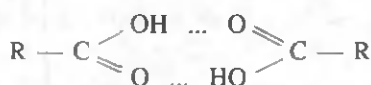
4. **Oksosintez orqali olish.** Alkenlarga suv bug'i va katalizator ishtirokida (nikel tetrakarbonili, H_3PO_4 va hokazo) $300 - 400^\circ C$ va 200

– 500 atm bosimda to'g'ridan-to'g'ri uglerod (II) - oksid ta'sir ettiriladi:



11.8. FIZIK XOSSALARI

Ochiq zanjirli va aromatik bir asosli kislotalarning fizik xossalari: kislotalar sinfida ham spirtlardagi kabi, molekularning assosiasiyalanish hodisasi ro'y beradi. Kislotalarning molekular og'irligi krioskopik usul bilan benzol va xloroform kabi yorituvchilarda aniqlanganda, molekular og'irlik ikki baravar ortiq bo'lib chiqdi. Bu molekularning juft-juft bo'lib birikib assosiasiyalanganligini ko'rsatadi. Ikki molekularning bunday birikishi ikkita vodorod bog'lanish vujudga kelishi hisobiga sodir bo'ladi:



Karbon kislotalar assosiasiyasi spirtlar assosiasiyasidan mustahkamroq va u kislotalarning qaynash haroratidan yuqori haroratda parchalanadi.

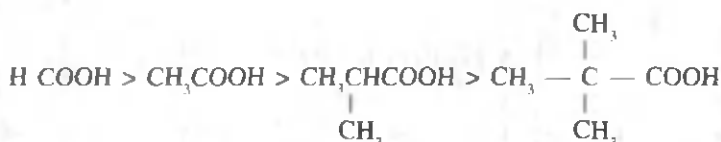
11.9. KIMYOVIY XOSSALARI

11.9.1. Kislotali xossalari

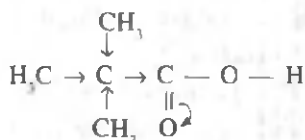
Kislotalarning dissosiasiyalanishi. Yuqorida kislotalar dissosiasiyalanish xossasiga ega ekanligini va bunda turg'un asilat-ion hosil bo'lishini ko'rib o'tgan edik. Asilat-ion RCOO^- mezomer turg'unlanganligi sababli kuchsiz nukleofil xossalarni namoyon qiladi. Biroq organizm sharoitida ($\text{pH } 7,3 - 7,4$) asilat-ion yuqoriroq reaksiyon qobiliyatga ega va kuchli nukleofillar $\text{R} - \text{NH}_2$ yoki OH^- dan afzal bo'ladi. Buning sababi shuki, organizm sharoitida $\text{R} - \text{NH}_2$ va OH^- lar to'liq protonlangan holatda bo'ladi.

Asilat-ionning nukleofil reaksiyasiga misol qilib in vivo sharoitida adenozintrifosfat nukleotidi ishtirokida almashingan asetilfosfatlarning hosil bo'lishini ko'rsatish mumkin.

Ochiq zanjirli kislotalar orasida chumoli kislota eng kuchli kislota hisoblanadi. Karbon kislotalarning kuchi karboksil guruhga birikkan atomga yoki atomlar guruhiga bog'liq. Karboksil guruhga birikkan radikallarning kattalashishi kislotalar kuchini kamaytiradi.



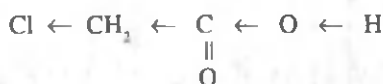
Bu – radikallarning musbat induktiv ta'siri (+ I) bilan tushuntiriladi:



Radikallardan elektron bulutining karbonil uglerodiga qarab ushbu tasvir bo'yicha siljishi elektrolitik dissosiasiyalanishni kamaytiradi. Aksincha, kislotalar kuchi karboksil guruhga birikkan radikaldagi α - uglerodning vodorod atomlari galogen atomlariga almashinganda ortadi.

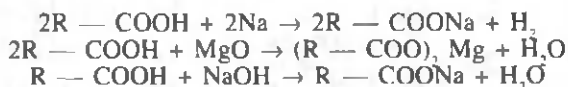


Bu xlarning manfiy induktiv ta'siri (-I) bilan tushuntiriladi:



Elektron bulutining shu tasvir bo'yicha ko'chishi hisobiga elektrolitik dissosialanish ko'payadi, ya'ni kislotaning kuchi ortadi.

Tuzlar hosil bo'lishi. Kislotaning karboksil guruhidagi vodorod atomi metallar, metall oksidlari va ishqorlar bilan reaksiyaga kirishganda tuzlar hosil bo'ladi:



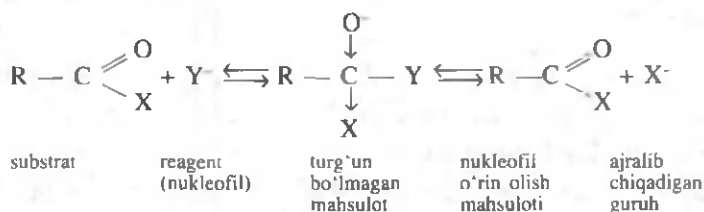
Bu tuzlar suvli eritmalarda anchagina darajada gidrolizlangan bo'lgani uchun eritmalar ishqoriy muhitga ega bo'ladi:



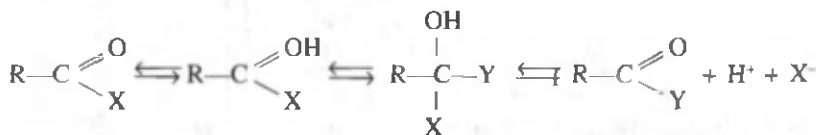
Ma'lumki, kislotalardagi karbonil guruhning uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega, shuning uchun nukleofil reagentlarning hujumi uchun qulaydir. Shu sababli karbon kislotalar va ularning funksional hosilalari uchun nukleofil o'rin olish reaksiyalari xosdir.

11.9.2. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari

Mazkur reaksiyalar karbon kislotalar va ularning funksional hosilalari uchun xos. Bu $R-CO-X$ tipidagi birikmalarda o'rinbosarlar X ning X^- - anioni yoki HN holdida oson ajralib chiqishga moyilligi bilan tushuntiriladi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari natijasida X boshqa nukleofil guruh Y ga almashinadi. Bunday reaksiyalar mexanizmining umumiy ko'rinishida nukleofilning karbonil guruh uglerod atomiga birikishidan hosil bo'lgan turg'un bo'lmagan mahsulot ham ko'rsatiladi:

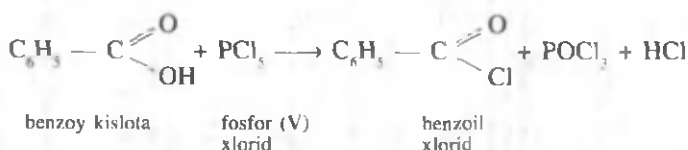


Bu reaksiyalar yetarli darajada kuchli nukleofil Y^- va oson ajralib chiqadigan X mavjudligida yoki kislotali kataliz sharoitida boradi. Bunday reaksiyalarning ko'pchiligida kislotali kataliz zarur bo'lib qoladi, chunki o'rinbosar X ning $+M$ ta'siri oqibatida karbonil uglerod atomining qisman musbat zaryadi kamayadi va bu zaryad miqdori unga nukleofil reagentning hujumi uchun yetarli bo'lmay qoladi. Bunday hollarda karbonil guruh kislorodining protonlanishi uglerod atomida to'liq musbat zaryadning paydo bo'lishiga olib keladi, bu esa o'z navbatida nukleofil hujumini osonlashtiradi:



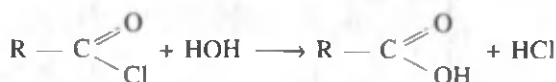
Quyida biz karbon kislotalarning funksional hosilalari va ularning bir-biriga aylanishi bilan tanishib chiqamiz.

Galogenangidridlar hosil bo'lishi. Galogenangidridlar R-CO-Hal kislotalarga fosforning galogenli birikmalari (PCl₅, PCl₃) ni yoki tionil xlorid (SOCl₂) ni ta'sir ettirilganda hosil bo'ladi:



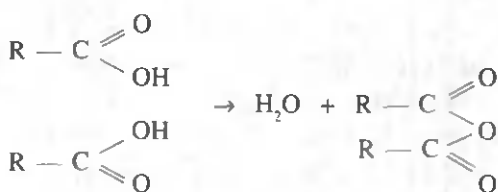
Bu reaksiyada tionil xlorid ishlatish juda qulay, chunki reaksiya natijasida hosil bo'lgan xlorangidridni gazsimon mahsulotlar (SO₂, HCl) dan oson ajratish mumkin.

Galogenangidridlar juda beqaror moddalar hisoblanib, ular suv ta'sirida vodorod xlorid va tegishli kislotalarga parchalanadi:

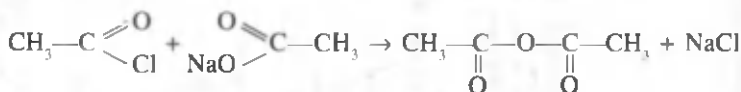


Galogenangidridlar turli moddalar molekulasiga kislota qoldig'ini kiritish (asillash) bilan boradigan sintezlarda keng ishlatiladi.

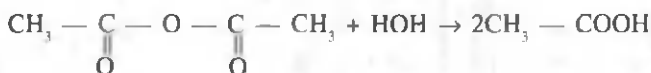
Angidridlar hosil bo'lishi. Karbon kislota gidroksili vodorodning kislota qoldigi bilan almashinishidan kislota angidridlari hosil bo'ladi:



Amalda kislota angidridlarini kislota galogenangidridlariga shu kislota tuzini ta'sir ettirib olinadi:

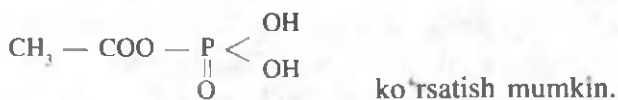


Angidridlar oson gidrolizlanib kislota hosil qiladi:

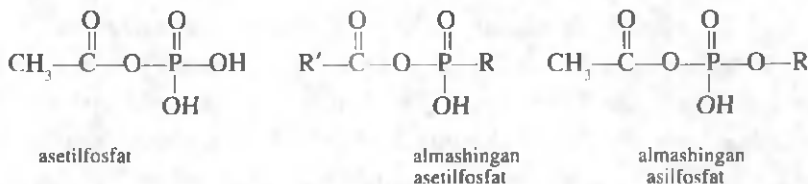


Karbon kislota anhidridlari bir xil kislota qoldiqlarini saqlasa, $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R$ oddiy anhidridlar har xil kislota saqlasa, $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'$ aralashgan anhidridlar deyiladi.

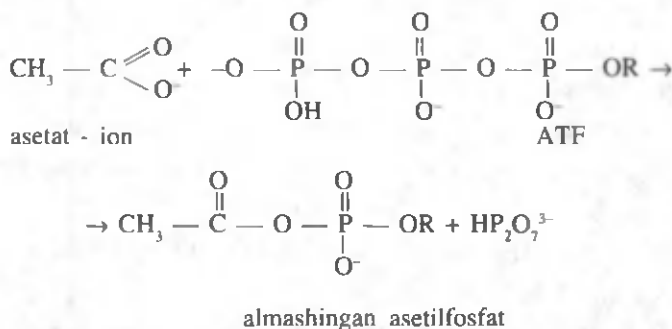
Organik va mineral kislota qoldiqlaridan tashkil topgan aralashgan anhidridlar ham mavjud. Bunday anhidridlarga misol qilib asetilnitrat CH_3COONO_2 va asetilfosfatlarni



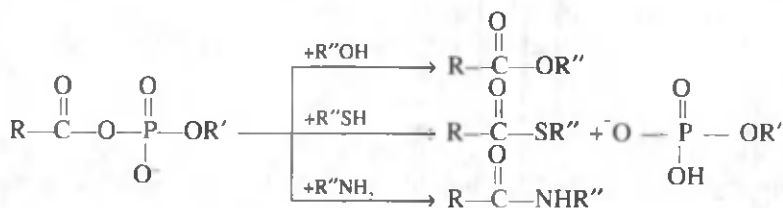
Organizmدا boradigan biokimyoviy jarayonlarda asetilfosfat, almashingan asetilfosfat va almashingan asilfosfatlar ayniqsa muhim ro'l o'ynaydi:



(R – adenozin nukleozid qoldig'i, R' – karbon kislota radikali). Bu birikmalar organizmدا adenozintrifosfat (ATF) nukleotididagi R–O bog'larning asilat-ionlar ta'sirida uzilishi natijasida hosil bo'ladi:

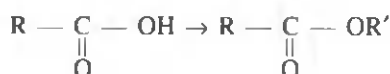


Almashingan asilfosfatlar metabolitlar bo'lib, ular ishtirokida organizmда kislota qoldiqlari turli birikmalarning gidroksil, tiol va aminoguruhlariga ko'chib o'tadi:

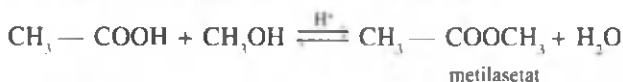


Fosforda va karbonilning sp^2 -gibridlangan uglerod atomida boradigan yuqorida keltirilgan nukleofil o'rin olish reaksiyalari oson kechadi, chunki fosfat-ionlar oson ajralib chiqadigan guruhlar turkumiga kiradi.

Murakkab efirlar va tioefirlarning hosil bo'lishi. Karboksildagi gidroksilning spirt qoldig'i bilan almashinishi murakkab efirlar hosil bo'lishiga olib keladi:

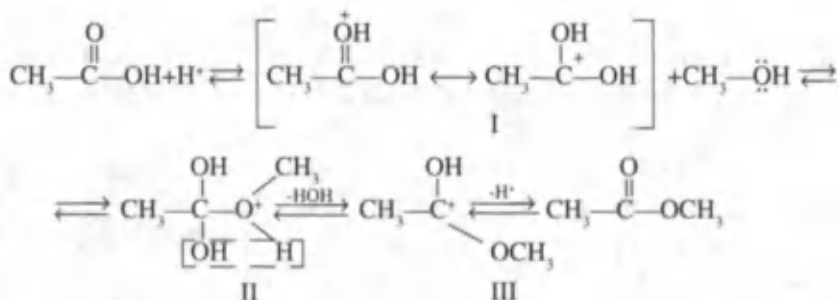


Odatda, murakkab efirlar kislota va spirtni o'zaro ta'sir ettirish yo'li bilan olinadi. Bu reaksiya eterifikatsiya (lotincha aither - efir) reaksiyasi deyiladi. Eterifikatsiya reaksiyasi katalizatorlar ishtirokisiz juda sekin boradi, chunki karbon kislotalardagi karbonil guruh juda sust faollikka ega. Biroq vodorod ionlari ishtirokida eterifikatsiya reaksiyasi tezlashadi. Shuning uchun reaksiya aralashmadan quruq vodorod xlorid gazi o'tkaziladi yoki, ko'pincha, reaksiya aralashmaga konsentrlangan sulfat kislota qo'shiladi.



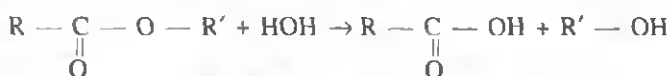
Sulfat kislota yoki vodorod xlorid faqat katalizator sifatida emas, balki suvni biriktirib oluvchi modda sifatida ham ta'sir qiladi, natijada qaytar reaksiyaning kimyoviy muvozanati murakkab efir hosil bo'lishi tomonga siljiydi.

Vodorod protoni katalizatorligida sirka kislota bilan metil spirtan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasining tezlashishini quyidagicha tushuntiriladi. Reaksiyaga kirishuvchi kislota karbonil guruhi vodorod protonini biriktirib olishi natijasida hosil bo'lgan musbat ion (I) spirt molekulasidagi elektron juftni biriktirib olishga moyil bo'ladi. Natijada oraliq mahsulot (II) hosil bo'ladi:

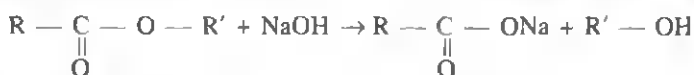


Oraliq mahsulot (II) bir molekula suv yo'qotib karbokation (III) ga o'tadi. Undan proton qayta ajralib, murakkab efir hosil bo'ladi.

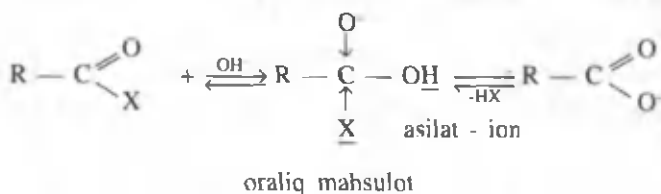
Murakkab efirlarning eng muhim xossalardan biri ularning gidrolizlanishidir. Bu jarayon natijasida dastlabki kislota va spirt hosil bo'ladi:



Murakkab efir oson gidrolizlanishi bilan gidrolizga juda turg'un bo'lgan oddiy efirlardan farq qiladi. Gidroliz mineral kislotalar yoki ishqorlar ishtirokida tezlashadi. Murakkab efirlar ishqorlar ishtirokida gidrolizlanganda reaksiyaning tezligi ortishi bilan bir qatorda ularning o'zi ham reaksiyaga kirishib, tuz va spirt hosil qiladi.



Quyida ishqoriy gidroliz mexanizmi keltirilgan. Bu mexanizm karbon kislota tioefirlari, galogenangidridlari, anhidridlari va amidlari uchun ham taalluqlidir. Ishqor tarkibidagi kuchli nukleofil reagent - OH⁻ yuqorida nomlari keltirilgan moddalar, masalan, murakkab efir karbonilidagi uglerod atomi bilan birikib oraliq mahsulot hosil qiladi, so'ngra oraliq mahsulot, o'z navbatida, asilat - ionga ajraladi:



Bu yerda X = Cl, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{SR}'$, $-\text{NR}'_2$.

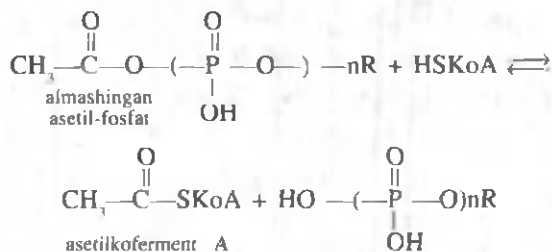
Gidrolizning ishqoriy muhitda qaytmasligining sababi turg'un asilat – ion hosil bo'lishidadir. Kislotali muhitdagi gidroliz ko'rinishi va uning mexanizmi eterifikasiya reaksiyasi mexanizmining o'ngdan chapga yo'nalgani deb tushuniladi.

Tabiiy sharoitda murakkab efirlar esteraza deb ataluvchi fermentlar ishtirokida oson gidrolizlanadi.

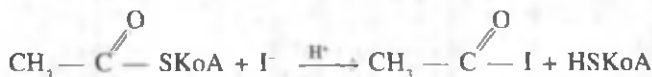
Murakkab efirlar tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, o'simlik va hayvonlar hayotida muhim ro'l o'ynaydi. Ular gul va mevalarning hushbo'y yoqimli hidlarini belgilaydi. Odam hayoti uchun muhim bo'lgan yog'lar ham murakkab efirlardir.

Karbon kislota tioefirlaridan organizmda eng ko'p uchraydigani asetilkoferment A dir. U kimyoviy jihatdan koferment A va sirka kislotadan hosil bo'lgan tioefirdir. Koferment A, odatda, KoASH kabi, asetilkoferment esa $\text{CH}_3\text{COS KoA}$ kabi belgilanadi.

Asetilkoferment A ning hosil bo'lish usullaridan birida almashingan asetilfosfat koferment A bilan fermentativ qaytar parchalanadi:

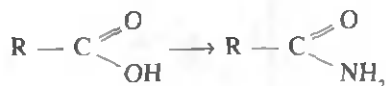


Asetilkoferment A o'z navbatida asetilguruhni nukleofil substratlarga o'tkazuvchi bo'lib xizmat qiladi.



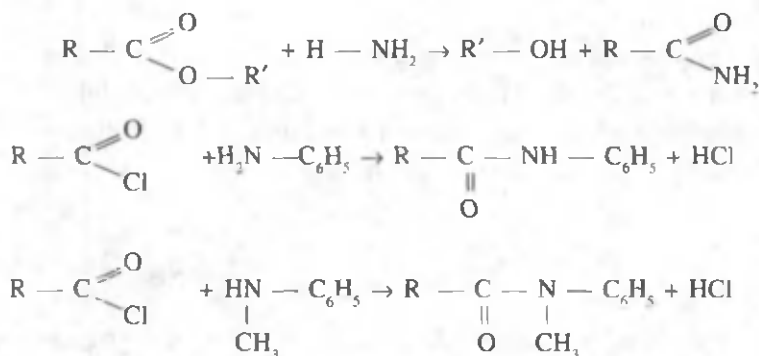
Chunonchi, xolinning asetilxolonga aylanishi asetilkoferment A ishtirokida sodir bo'ladi.

Kislota amidlarining hosil bo'lishi. Karboksildagi gidroksilning ammiak qoldig'i - aminoguruh NH_2 bilan almashinishi natijasida kislota amidi hosil bo'ladi:

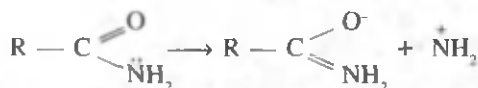


Kislota amidlarini ammiak hosilasi deb ham qarash mumkin, bunda ammiakdagi bir vodorod atomi kislota qoldig'i - asil $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ga almashingan deb hisoblanadi.

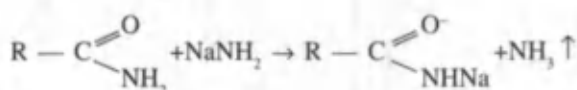
Azot atomidagi almashinish darajasiga bog'liq holda karbon kislota amidlari birlamchi $R-CO-NH_2$, ikkilamchi $R-CO-NHR'$ va uchlamchi $R-CO-NR'R''$ bo'lishi mumkin. Kislota amidlarining turi ammiak yoki tegishli aminlarni galogenangidridlar, angidridlar, murakkab efirlar bilan asillash orqali olinishi mumkin:



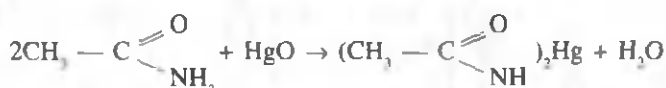
Hozir karbon kislotalarni aminlar ta'sirida aminolizlash usuli bilan almashingan amidlar olish yo'lga qo'yildi. Bunda reaksiya disiklogeksilkarbodiimid (DSGK) ishtirokida olib boriladi. DSGK nukleofil o'rin olish reaksiyalarida karboksil guruhni faollashtiradi, jarayon uy haroratida boradi va reaksiya qariyb miqdoran kechadi. Shuning uchun bu usuldan peptidlar sintezida foydalanilmoqda. Azot atomi umumlashmagan elektron jufti karbonil guruhning bo'sh 2π - orbitali bilan o'zaro ta'sirlanishi hisobiga (aminoguruhning +M - ta'siri) kislota amidlaridagi C - N bog'i ikki xil xarakterga ega:



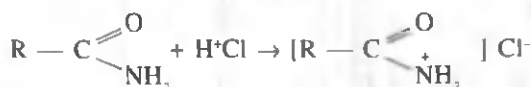
Shunga ko'ra kislota amidlari kuchsiz kislotali va kuchsiz asosli xossaga ega. Ammiak molekulasiga elektronakseptor asil qoldig'ining kirishi kislota amidlarida kuchsiz kislotali xossaning namoyon bo'lishiga olib keladi. Chunonchi, kislota amidlari natriy yoki kaliy amid bilan dietil efirda reaksiyaga kirishib, tegishli tuzni hosil qiladi:



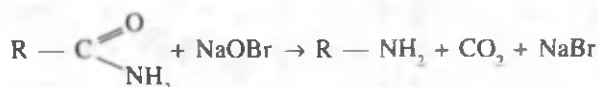
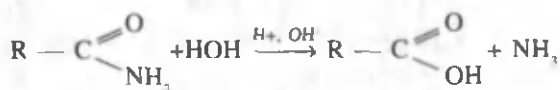
Kislota amidlarning kuchsiz kislotali xossasini ularning simob oksidini eritib yuborish xususiyatida ham ko'rish mumkin:



Kislota amidlaridagi aminoguruhning +M - ta'siri oqibatlaridan biri - amidlar asosli xossasining aminlarnikiga nisbatan kuchsizligidir. Kislota amidlarining kuchsiz asosli xossasi esa ularning kuchli kislotalar bilan tuz hosil qilishida namoyon bo'ladi, masalan:

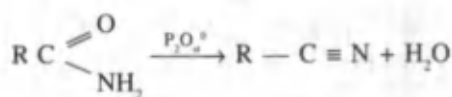


Kislota amidlari, aminlardan farqli ravishda, kislota yoki asoslar ishtirokida gidrolizlanadi; gipoxlorit va gipobromitlarning ishqordagi eritmasida birlamchi aminlarga aylanadi (Gofman usulida parchalanish):



Amid guruh $\begin{array}{c} \text{C} - \text{N} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ ko'pgina biologik muhim birikmalarda, jumladan, peptid va oqsillarda uchraydi.

Kislota nitrillarining hosil bo'lishi. Karbon kislota nitrillari kislota amidlarini degidratlash bilan olinadi:

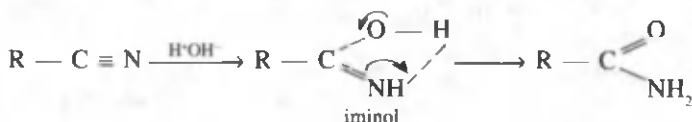


nitрил

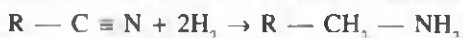
Galoidalkillar bilan ishqoriy metallar sianidlari o'zaro ta'sirlashganda ham nitrillar hosil bo'ladi. Masalan:



Nitrillarning eng muhim kimyoviy xossalari biri ularning gidratlanishidir. Gidratlanish kislotali yoki ishqoriy muhitda boradi. Bunda nitrildagi qutblangan uch bog'ga suvning nukleofil birikishi yuz berib, oraliq iminol hosil bo'ladi. So'ngra iminol kislota amidiga izomerlanadi:

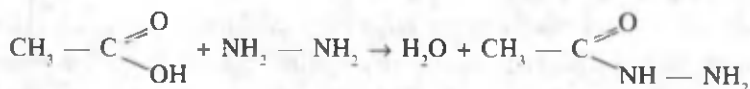


Nitrillar amidlarga nisbatan ham kuchsiz asoslardir. Ular amalda asosli xossaga ega emas. Nitrillar qaytarilganda tegishli aminlarga o'tadi:

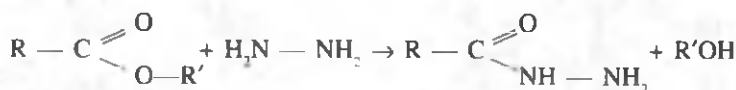
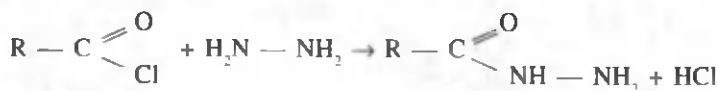


Nitrillarning muhim vakillaridan biri asetonitril $CH_3 - C \equiv N$ dir.

Kislota gidrazidlarining hosil bo'lishi. Karboksildagi gidroksilning gidrazin qoldig'i bilan almashinishi natijasida kislota gidrazidlari hosil bo'ladi:



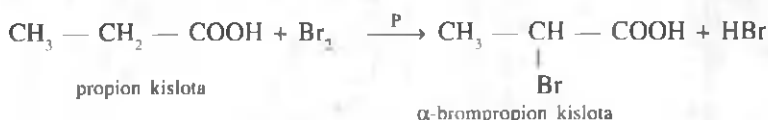
Amalda kislota gidrazidlari kislota galogenangidridlariga yoki murakkab efirlarga gidrazin ta'sir ettirib olinadi:



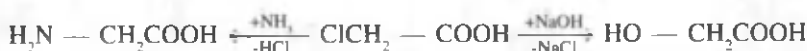
Ba'zi bir kislota gidrazidlari dori moddalar sifatida qo'llanadi.

Ochiq zanjirli karbon kislotalar yuqorida ko'rib o'tilgan reaksiyalardan tashqari, radikaldagi vodorod atomlari hisobiga ham reaksiyaga kirishadi. Karbon kislota radikaldagi vodorod atomlari, ayniqsa karboksil guruhga bevosita yaqin turgan uglerod atomidagi vodorodlar

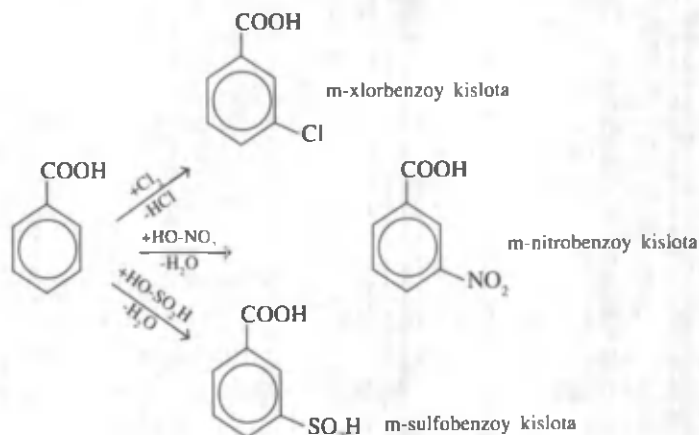
– α -holatdagi vodorodlar xuddi aldegid va ketonlar radikalidagi vodorodlar kabi harakatchandir (CH–kislotalik). Shunga ko‘ra, kislotalarga quyosh nuri, yod kristallari yoki fosfor katalizatorligida galogen ta‘sir ettirilsa, radikaldagi bir yoki bir necha vodorod atomi galogenga almashingan kislota xosilasi – galoid almashgan kislotalar vujudga keladi. Masalan, propion kislota ga fosfor ishtirokida brom ta‘sir ettirilsa Gell – Folgard – Zelinskiy reaksiyasi ro‘y berib, α -brompropion kislota hosil bo‘ladi:



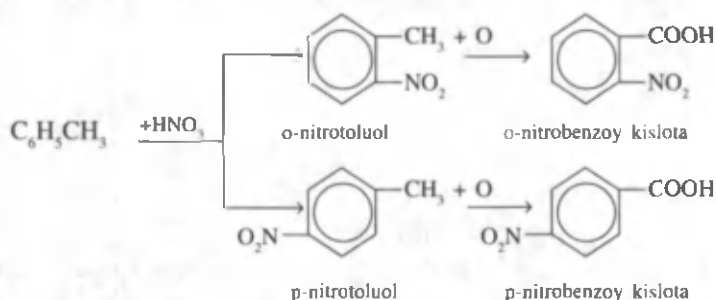
Galoid kislotalar bir qator muhim birikmalarni sintez qilishda oraliq mahsulot sifatida muhim ro‘l o‘ynaydi. Masalan, radikaldagi galogen atomini – OH guruhga almashtirilsa, gidrosikislotalar (I), –N–H₂ guruhga almashtirilsa aminokislotalar (II) hosil bo‘ladi:



Aromatik bir asosli kislotalar ochiq zanjirli kislotalar kabi tuzlar, xlorangidridlar, angidridlar, murakkab efirlar, amidlar, nitrillar va gidrazidlar hosil qiladi. Bundan tashqari, aromatik bir asosli kislotalar benzol halqasi hisobiga elektrofil o‘rin olish (S_E) reaksiyalariga kirishadi. Ammo bu reaksiyalar qiyinchilik bilan boradi va kirib kelayotgan o‘rinbosar asosan meta-holatga yo‘naladi. Buning sababi karboksil guruhning elektronakseptor o‘rinbosar ekanligidir. Masalan:



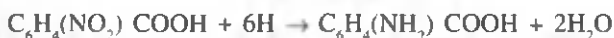
Orto- va para-izomerlarni olish kerak bo'lsa, masalan, orto-va para- nitrobenzoy kislotalarni olish kerak bo'lsa, avval toluolni nitrolab orto- va para-nitrotoluollar olinadi. Keyin ular oksidlanib, orto- va para-nitrobenzoy kislotalar hosil bo'ladi:



Aromatik kislota halqasidagi vodorod atomi aminoguruhga almash- tirilsa, aminobenzoy kislotalar hosil bo'ladi:



Amalda aminobenzoy kislolaning har uchala: orto-, meta- va para- izomerlarini tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarish yo'li bilan oli- nadi:



11.10. BIOLOGIK AHAMIYATLI KARBON KISLOTALAR VA ULARNING HOSILALARI

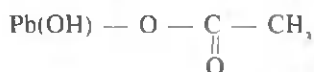
Chumoli kislota HCOOH karbon kislotalarning eng oddiy vakilidir. U chumolilar organizmida, shuningdek, qichitqi o't, archa daraxtida, qon, muskullar tarkibida ham bo'ladi.

Toza, suvsiz chumoli kislota o'tkir hidli, suv bilan har qanday nisbatda aralasha oladigan rangsiz suyuqlikdir. Chumoli kislota juda o'yuvchi modda, uning tomchilari terida po'rsildoqlar paydo qiladi; qichitqi o't ta'sirida yallig'lanishning vujudga kelishi ham chumoli kislota ta'siri tufaylidir.

Chumoli kislota oksalat kislota, etilformiat olishda, to'qimachilik sanoatida gazlamalarni bo'yashda keng ishlatiladi. Tibbiyotda chumoli kislolaning 1,25% li spirtli eritmasi bod kasalligini davolashda qo'llanadi.

Sirka kislota CH₃COOH shakarining sirka kislotali bijg'ishi mahsu- lotidir. Sirka kislolaning suvdagi 3-5 % li eritmasi sirka deyiladi va

kundalik turmushimizda ovqatga qo'shish uchun, oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi. Tibbiyotda sirka kislota ayrim tuzlar ko'rinishida, bir qator dorivor moddalarni sintez qilishda qo'llaniladi. Sirka kislotaning kaliyli tuzi - kaliy asetat CH_3COOK o'rtamiyona siydik haydovchi vosita, sirka kislotaning qo'rg'oshinli tuzi - qo'rg'oshin asetat



qo'rg'oshinli sirka deb ataladi va suyultirilgan eritma holida teri va shilliq pardalar yalliglanganda ishlatiladi.

Sirka kislotaning temir, aluminiy va bromli tuzlari ayniqsa katta ahamiyatga ega, chunki ular to'qimachilik sanoatida hurush sifatida, ya'ni bo'yashdan oldin gazlamani ohorlashda ishlatiladi.

Moy kislota $\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$ taxir bo'lib qolgan moy va ter tarkibida sof holda uchraydi. U murakkab efir holida o'simlik moyi va hayvon yog'i tarkibida bo'ladi. Kraxmal, shakar yoki glitserin maxsus mikroorganizmlar yordamida bijg'itilganda ham moy kislota hosil bo'ladi.

Moy kislotaning ba'zi bir murakkab efirlari hushbo'y moddalar hamda erituvchilar sifatida ishlatiladi.

Izovalerian kislota $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{COOH}$ sof holda hamda murakkab efirlar holida valerian o'simligi ildizida uchraydi. Shu sababli izovalerian kislota valerian o'simligi ildizidan suv bug'i bilan haydash orqali ajratib olinadi. U valerian nastoykasi, validol va bromizoval kabi dorivor moddalar tarkibiga kiradi va tinchlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi.

Benzoil kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dorivor birikmalar, anbar moddalar va bo'yoqlar olish uchun xomashyo hisoblanadi, shuningdek, oziq-ovqatlar uchun konservant sifatida ishlatiladi.

Natriy benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ balg'am ko'chiruvchi va kuchsiz dezinfeksiyalovchi vosita hisoblanadi.

11.11. TO'YINMAGAN BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR

To'yinmagan uglevodorodlardagi bitta vodorod atomining karboksilga almashinishidan hosil bo'ladigan birikmalar to'yinmagan bir asosli karbon kislotalar deb ataladi.

To'yinmagan kislotalar molekulari tarkibida vodorod atomlarining soni to'yingan kislotalardagiga nisbatan 2, 4, 6 va hokazo kam bo'ladi. Bu to'yinmagan kislotalar radikalida bitta, ikkita yoki uchta qo'shbog'ning yoki uch bog'larning mavjudligi bilan bog'liqdir.

To'yinmagan kislotalarda, to'yingan kislotalardagi kabi, ko'pincha empirik nomlar qo'llanadi. Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga ko'ra atashda shuncha uglerod saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar nomiga "kislota" so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:



akril kislota (TN)
2-propen kislota (XO'N)



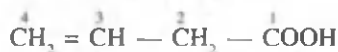
propargil kislota (TN)
2-propin kislota (XO'N)



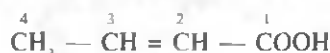
kroton kislota (TN) 2-buten kislota (XO'N)

Rasional nomlar majmui bo'yicha atashda avval radikal atalib, so'ngra "karbon kislota" so'zi qo'shiladi. Ba'zi hollarda esa, to'yinmagan bir asosli karbon kislotalar sirka kislotaning hosilasi deb qaraladi. Masalan, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ vinil karbon kislota deb atalsa, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{COOH}$ vinilsirka kislota deb ataladi.

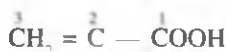
To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar izomeriyasi uglerod atomlari zanjiri izomeriyasiga va qo'shbog' yoki uch bog'ning holatiga bog'liq. Masalan, to'rtta uglerod atomi saqlagan kislota $\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ quyidagi uchta izomer holida uchraydi:



3-buten kislota



2-buten kislota

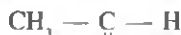


2-metilpropen kislota

To'yinmagan bir asosli karbon kislotalarda yuqorida ko'rib o'tilgan izomeridan tashqari *cis*-, *trans*- izomeriya yoki π -diastereoizomeriya ham mavjud. Masalan, yuqorida formulasi keltirilgan 2-buten kislota ikkita izomer holida uchraydi. Bu izomerlarning biri (*trans*- izomer) kroton kislota deb ataladi, ikkinchisi esa (*cis*- izomer) izokroton kislota deb yuritiladi:



kroton kislota



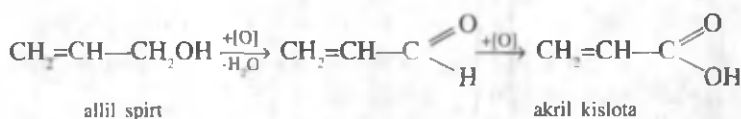
izokroton kislota

Izokroton kislota beqaror izomer bo'lib, qizdirilganda yoki quyosh nuri ta'sirida barqaror izomer - kroton kislotaga aylanadi.

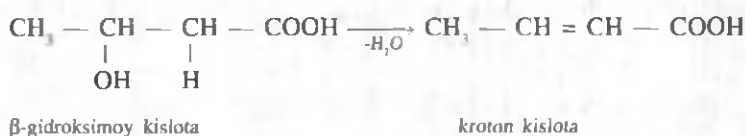
Tabiatda uchrashi va olinish usullari

Yuqori molekularli to'yinmagan kislotalar tabiatda o'simliklar va ayrim hayvonlar organizmida, asosan, glitserinning murakkab efirlari holida yog'lar va moylar tarkibida uchraydi va ulardan gidroliz yo'li bilan olinadi. Masalan, toshbaqa yog'ining asosiy tarkibiy qismini linol kislota (36-44 %), suv qunduzi yog'ining asosini olein kislota (39-44 %) tashkil etib, bu yog'lar pardozi ashyolari tayyorlashda juda keng qo'llanadi. Quyi molekularli to'yinmagan kislotalar qator sun'iy usullar bilan hosil qilinadi. Quyida biz shu usullardan ba'zilari bilan tanishamiz.

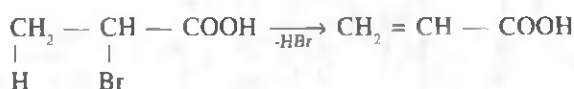
1. To'yinmagan spirt va to'yinmagan aldegidlarni oksidlash bilan olish.



2. β -gidroksikislotalarni dehidratlash yo'li bilan olish.



3. Galoidkislotalarni ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida degidrogenlash bilan olish:

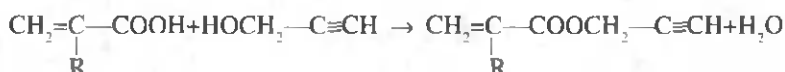


Fizik xossalari

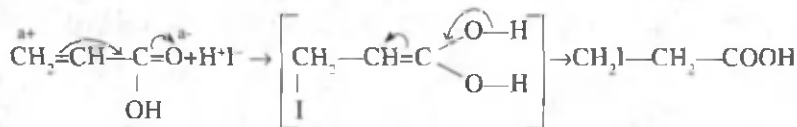
Quyi molekular to'yinmagan bir asosli karbon kislotalar o'tkir hidli suyuqliklar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Yuqori molekular to'yinmagan karbon kislotalar hidsiz qattiq moddalardir, ular suvda erimaydi. To'yinmagan karbon kislotalarning zichligi to'yingan karbon kislotalarnikiga nisbatan yuqori bo'ladi.

Kimyoviy xossalari

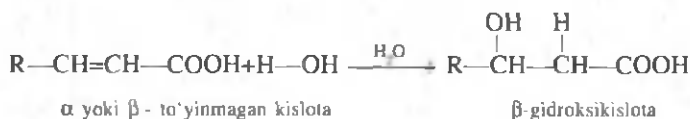
To'yinmagan karbon kislotalar to'yingan karbon kislotalarga xos kimyoviy reaksiyalarga kirishadi, ya'ni ular ham dissosiasiyalanadi, tuzlar, anhidridlar, galogenanhidridlar, amidlar, murakkab efirlar va boshqalarni hosil qiladi. Masalan:



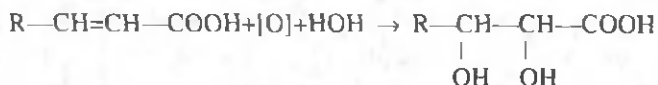
To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar molekulasida qo'shbo'g' yoki uch bog' bo'lgani uchun ular to'yinmagan uglevodorodlarning kimyoviy xossalriga o'xshash xossalarni namoyon qiladi. Masalan, to'yinmagan karbon kislotalar birikish va oksidlanish reaksiyalariga oson kirishadi. Ammo α , β -to'yinmagan karbon kislotalarga vodorod galogenid, suv va ammiakning birikishi Markovnikov qoidasiga bo'ysunmagan holda boradi. Bu reaksiyalarda kirib kelayotgan funksional guruh karboksil guruhga nisbatan β -holatga yo'naladi. Bu karboksil guruhning elektronoakseptor ta'siri bilan tushuntiriladi.



Suvning kislotali muhitda birikishi ham yuqoridagidek kechadi. Bunga misol qilib organizmda yog' kislotalar β -oksidlanishi jarayonining bosqichlaridan birida sodir bo'ladigan α , β -to'yinmagan kislotalarning gidratlanishini ko'rsatish mumkin.

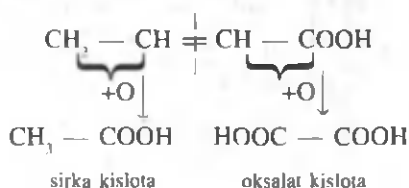


To'yinmagan karbon kislotalar oson oksidlanadi. Oksidlanish kaliy permanganatning suvli eritmasida ishqor ishtirokida ehtiyotlik bilan olib borilsa, to'yingan digidroksikislota hosil bo'ladi:



To'yinmagan karbon kislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida shiddatli oksidlanganda kislotaning qo'shbo'g'i uzilib, molekula ikkiga ajra-

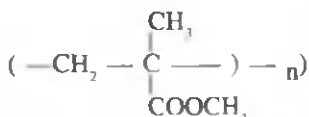
ladi. Natijada bitta bir asosli va bitta ikki asosli karbon kislota hosil bo'ladi. Masalan, kroton kislota shiddatli oksidlanganda bir asosli sirka va ikki asosli oksalat kislotalar hosil bo'ladi:



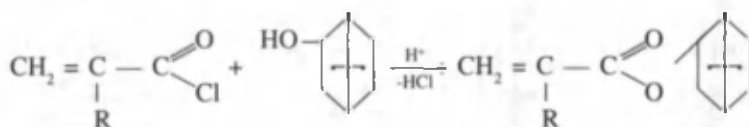
Bu reaksiya muhim ahamiyatga ega, chunki oksidlanish natijasida hosil bo'lgan kislotalarning tuzilishiga qarab o'rganilayotgan to'yinmagan karbon kislota radikalidagi qo'shbog'ning holati aniqlanadi.

To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar vakillari akril va metakril kislotalarning o'ziga xos xossalaridan biri, ularning polimerlanishga moyilligidir. Bu kislotalar efirlari va nitrillarini polimerlab xalq xo'jaligi uchun qimmatbaho polimerlar olinadi. Jumladan, poliakrilonitril $-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} -$ n "nitron" tolasining asosi bo'lib, bu

toladan shifobaxsh kiyim ishlab chiqariladi; polimetilmetakrilat



dan organik shisha - pleksiglas tayyorlanadi. Pleksiglas mashinasozlik sanoatida, soatsozlikda hamda tibbiyotda protezlar tayyorlashda keng ishlatiladi.



R = H, CH₃

Olingan efirlar ortopedik stomatologiyada yasama protez tishlar, oftalmologiyada - yasama ko'zlar tayyorlashda, uzoq vaqt ijobiy ta'sir qiluvchi biologik faol polimerlar olishda qo'l keladi. To'yinmagan bir asosli karbon kislotalardan sorbin kislota $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ va uning hosilalari oziq-ovqat sanoatida konservant sifatida ishlatiladi. Buning asosida sintez qilingan moddalarning ko'pchiligi antiseptik,

bakterisid ta'sirga ega ekanligi aniqlandi. Masalan, 1-yodpropargilsorbinat

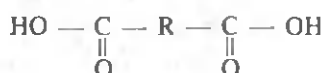


kuchli bakterisid xossaga ega bo'lib, uning faolligi ma'lum antibiotiklar (levomitsetin, streptomitsin)dan bir necha marta yuqori. Shuningdek, propargilsorbinat asosida olingan nosimmetrik diasetilen diefirlar va aminopropargil efirlar ham kuchli antiseptik, bakterisid xossaga ega.

11.12. TO'YINGAN IKKI ASOSLI KARBON KISLOTALAR

Molekulasida ikkita karboksil guruh - COOH bo'lgan uglevodorod hosilalariga to'yingan ikki asosli karbon kislotalar deyiladi. Karboksil guruhlar qanday uglevodorod qoldig'i bilan birikkanligiga qarab ikki asosli karbon kislotalar ochiq zanjirli, alisiklik va aromatik ikki asosli karbon kislotalarga bo'linadi. Hamma ikki asosli karbon kislotalar oq kristall moddalardir, ular bir asosli karbon kislotalarga nisbatan kuchli bo'ladi.

Ikki asosli karbon kislotalarning umumiy formulasi



bo'lib, eng oddiy vakili oksalat kislotadir.

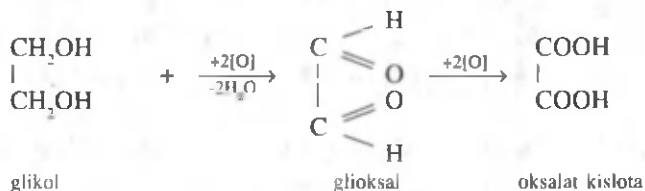
Bir asosli karbon kislotalardagi kabi ikki asosli karbon kislotalarni atash uchun ham empirik nomlardan foydalaniladi. Masalan, eng oddiy ikki asosli karbon kislota HOOC - COOH birinchi marta oksalatda topilgani uchun oksalat kislota deb ataladi. Keyingi vakili HOOC - CH₂ - COOH malon kislota, to'rtta uglerod saqlagan HOOC - CH₂ - CH₂ - COOH esa birinchi marta kahrabodan olingani uchun kahrabo kislota deb yuritiladi. Ikki asosli karbon kislotalarni rasional nomlar majmuiga muvofiq atash uchun ikki karboksil guruhni biriktirib turuvchi ikki valentli radikalga mos keladigan to'yingan uglevodorod nomiga "dikarbon kislota" so'zi qo'shiladi. Masalan, malon kislota metandikarbon kislota, kahrabo kislota etandikarbon kislota deb yuritiladi va hokazo.

Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmui bo'yicha nomlashda ikki asosli karbon kislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomiga "dikislota" so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Masalan, oksalat kislota etandikislota, malon kislota esa propandikislota deb ataladi va hokazo.

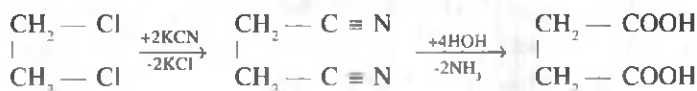
Olinish usullari

Ba'zi ikki asosli karbon kislotalar o'simliklarda tuz holida uchraydi. Shunday dikarbon kislotalar jumlasiga oksalat, malon va kahrabo kislotalar kiradi. Sanoatda ikki asosli karbon kislotalar sun'iy usullar bilan olinadi:

1. Birlamchi glikollarni oksidlash bilan olish.



2. Digalogenli hosilalaridan dinitrillarga o'tish va ularni gidrolizlash usuli bilan dikarbon kislotalar olish:

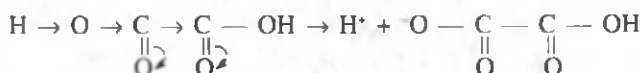


Fizik xossalari

Ikki asosli karbon kislotalar rangsiz kristall moddalar bo'lib, dastlabki vakillari suvda yaxshi eriydi, organik erituvchilarda esa yomon eriydi. Juft sonli uglerod atomi bo'lgan ikki asosli karbon kislotalar o'zining toq sonli uglerod atomiga ega qo'shni gomologidan yuqori haroratda suyuqlanadi. Dikarbon kislotalarning molekular og'irligi ortishi bilan suvda eruvchanligi kamayadi.

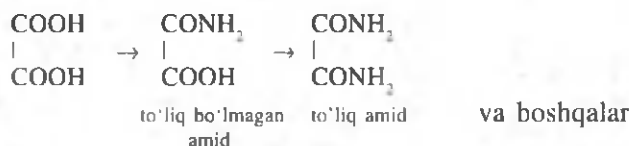
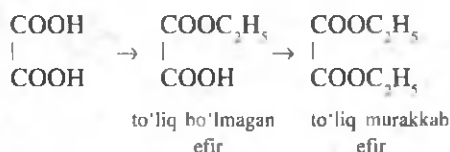
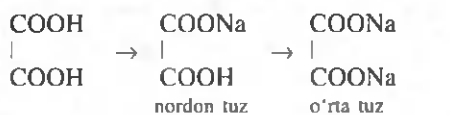
Kimyoviy xossalari

To'yingan ikki asosli karbon kislotalar bir asosli karbon kislotalarga nisbatan kuchliroq, ular oson dissosiatlanadi. Bu ikkinchi karboksil guruh kislorodining induktiv ta'siri tufayli sodir bo'ladi:



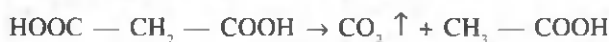
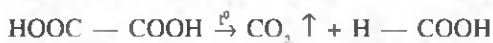
Ikki asosli karbon kislotalarda karboksil guruhlarni biriktirib turuvchi uglerod atomlarining zanjiri qancha qisqa bo'lsa, induktiv ta'sir shuncha kuchli bo'ladi. Shu sababli ikki asosli karbon kislotalar orasida eng kuchlisi oksalat kislota.

Ikki asosli karbon kislotalar bir asosli karbon kislotalarga xos barcha kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Ular reaksiyada molekulasidagi bir yoki ikkala karboksil guruhi ishtirok etishiga qarab, ikki qator hosilalar beradi:

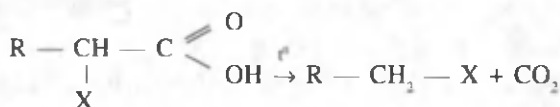


Bundan tashqari, faqat to'yingan ikki asosli karbon kislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalar ham mavjud. Ikki asosli karbon kislotalar bir asosli karbon kislotalarga nisbatan turg'un emas. Ular qizdirilganda yo dekarboksillanish (1) yoki degidratlanish (2) reaksiyalariga uchraydi.

1. Karboksil guruhlari o'zaro bevosita bog'langan yoki faqat bir uglerod atomi bilan ajratilgan ikki asosli karbon kislotalar qizdirilganda karbonat angidrid ajralib chiqadi va bir asosli karbon kislotalar hosil bo'ladi:



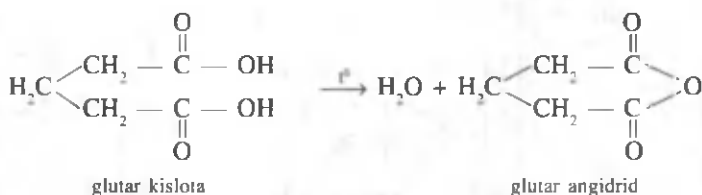
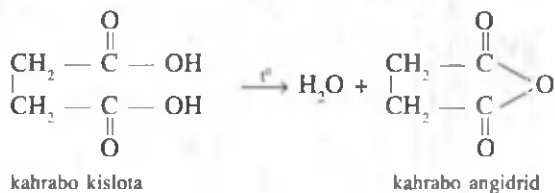
Decarboksillanish ikki asosli karbon kislotalarning eng muhim reaksiyalaridan biridir. Oksalat va malon kislotalardan farqli ravishda shuncha uglerod atomi saqlagan to'yingan bir asosli karbon kislotalar juda qiyin dekarboksillanadi. Faqat α -uglerod atomida elektronoakseptor guruhlar (I) tutgan bir asosli karbon kislotalar oson dekarboksillanadi, chunki elektronoakseptor guruh ta'sirida molekulasidagi $-\text{COOH}$ bog' qutblanadi. Masalan:



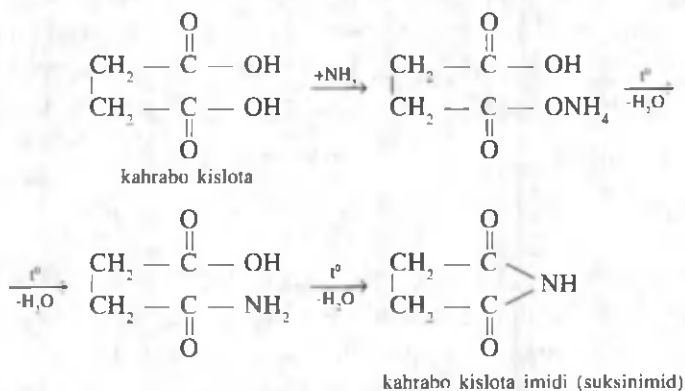
Bu yerda X = OH, CO-R, COOH, C≡CN, NO₂, CCl, va boshqalar.

Organizmada α - va β - oksokislotalar hamda α - aminokislotalarining fermentativ dekarboksillanishi katta ahamiyatga ega.

2. Molekulasida to'rtta va beshta uglerod atomi bo'lgan ikki asosli karbon kislotalar qizdirilganda degidratlanish ro'y berib, besh va olti a'zoli halqali anhidridlar hosil bo'ladi:



Kahrabo va glutar kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, so'ngra qizdirilsa, halqali imidlar hosil bo'ladi.

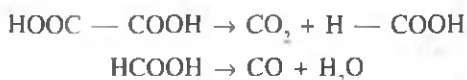


Oksalat kislota HOOC - COOH o'simliklarda tuz holida ko'p uchraydi.

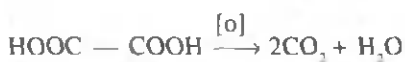
Ayrim patologik holatlarda odam siydigida kalsiy oksalat kristallari paydo bo'ladi. Sanoatda oksalat kislota, asosan, chumoli kislota-ning natriyli yoki kaliyli tuzidan olinadi.

Suvsiz oksalat kislota o'zining suyuqlanish haroratida parchalanib CO, CO₂ va H₂O larni hosil qiladi. Parchalanish ikki bosqichda sodir

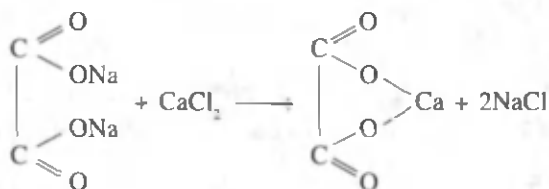
bo'ladi. Birinchi bosqichda CO_2 ajralib chiqib, oksalat kislotaga aylanadi; ikkinchi bosqichda esa chumoli kislotaga suv va uglerod (II)-oksidga ajraladi:



Oksalat kislotaga oson oksidlanadi, natijada karbonat angidrid va suv hosil bo'ladi:

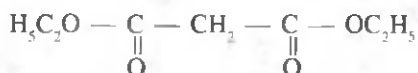


Shu sababli u ko'pincha qaytaruvchi sifatida ishlatiladi. Oksalat kislotaga va uning tuzlari, odatda, kalsiy kationi (Ca^{2+}) bilan aniqlanadi:



Hosil bo'lgan kalsiy oksalat cho'kmasi sirka kislotada erimaydi, biroq mineral kislotalar (HCl , HNO_3)da oson eriydi. Oksalat kislotaga metall va yog'och buyumlarga jilo berishda, uran elementini tozalashda, to'qimachilikda va charm sanoatida keng ko'lamda ishlatiladi.

Malon kislotaga $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ kristall modda, 130°C da suyuqlanadi. Malon kislotaning ko'pgina hosilalari ma'lum bo'lib, ular orasida ko'p ishlatiladigani malon kislotaning dietil efiridir:



Bu efir ko'pincha malon efir deb yuritiladi. Malon efir meva hidini eslatuvchi hushbo'y suyuqlik, 199°C da qaynaydi. Malon efir kimyoviy reaksiyalarga oson kirishadi, uning asosida normal va izotuzilishli bir va ikki asosli karbon kislotalar sintez qilish mumkin.

Kahrabo kislotaga $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ tabiatda keng tarqalgan ikki asosli kislotalardan biri bo'lib, kahraboda, qo'ng'ir ko'mirda, ko'pgina o'simliklarda, ayniqsa, xom mevalarda bo'ladi. Shuning uchun sanoatda kahrabo kislotaga kahraboni quruq haydash orqali olinadi. Kahrabo kislotaga qattiq kristall modda bo'lib, 185°C da suyuqlanadi.

Kahrabo kislotalardan suksinimid (kahrabo kislota imidi), pirrolidin, pirrol kabi getero halqali birikmalarni sintezlash mumkin.

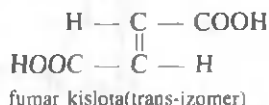
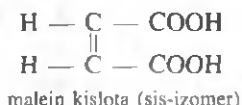
Glutar kislota $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$ kristall modda bo'lib, $97,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi. U qizdirilganda degidratlanib, 56°C da suyuqlanuvchi glutar angidrid hosil qiladi.

11.13. TO'YINMAGAN IKKI ASOSLI KARBON KISLOTALAR

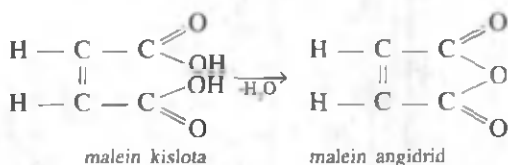
Radikalida to'yinmagan uglevodorod qoldig'i saqlagan ikki asosli karbon kislotalar to'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar deyiladi. Bunday kislotalarning eng oddiy vakili etilendikarbon kislota



Etilendikarbon kislota qo'shbo'g' tutgani uchun π -diastereomerlar-ga ega, ya'ni u ikkita geometrik izomerlar ko'rinishida bo'ladi:

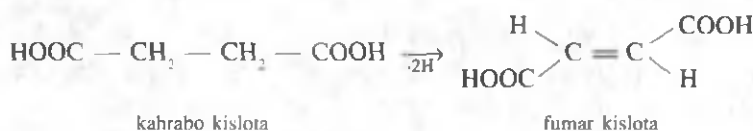


Bu ikki xil ko'rinishdagi kislotalar malein (sis - izomer) va fumar (trans - izomer) kislotalardir. Bu ikkala kislota bir-biridan angidrid hosil qilish yoki qila olmasligi jihatdan farqlanadi. Malein kislotalarda karboksil guruhlar qo'shbo'g' tekisligining bir tomonida joylashganligi sababli qizdirilganda osonlik bilan suv ajratib chiqaradi va malein angidrid hosil qiladi:



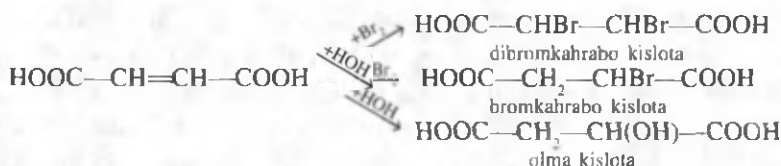
Malein kislota tabiatda uchramaydi, u sanoatda benzol yoki naphthalinni katalizator yordamida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Malein kislota beqaror bo'lib, 150°C da suyuqlanadi, suvda yaxshi eriydi. U turli katalizatorlar (masalan, yod yoki nitrit kislota) ishtirokida barqaror fumar kislotalarga aylanadi.

Fumar kislotada karboksil guruhlar qo'shbog' tekisligining turli tomonida joylashgan, shu sababli qizdirganda suv ajralib chiqmaydi va anhidrid hosil qilmaydi. Fumar kislota tabiatda keng tarqalgan va organizmda boradigan moddalar almashinuvida ishtirok etadi. Jumladan, fumar kislota trikarbon kislotalar davrasida oraliq mahsulot bo'lib, kahrabo kislotaning degidrogenlanishidan hosil bo'ladi:



Fumar kislota 287°C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, suvda yomon eriydi.

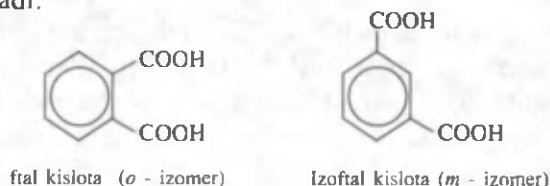
Fumar va malein kislotalar to'yingan ikki asosli karbon kislotalardagi karboksil guruhlariga xos bo'lgan ikki qator tuzlar, efirlar, amidlar, xlorangidridlar va hokazolar hosil qiladi hamda to'yinmagan uglevododlarga xos biriktirib olish, oksidlanish kabi reaksiyalarga kirishadi:

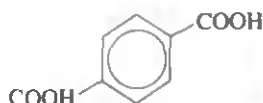


Ikki asosli ochiq zanjirli karbon kislotalar, jumladan, malon va fumar kislotalar hosilalarining xossalarini o'rganish ularning ba'zilar kuchli og'riqni qoldiruvchi xossaga ega ekanligini, faolligi bo'yicha novokaindan 4 – 8 marta, trimekaindan esa 2 – 4 marta yuqoriligini ko'rsatdi.

11.14. IKKI ASOSLI AROMATIK KISLOTALAR

Ikki asosli aromatik kislotalar tarkibida ikkita karboksil guruh bo'lib, ular bevosita benzol halqasiga bog'langan. Karboksil guruhlarning o'zaro joylanishiga qarab ikki asosli aromatik kislotalar *o*-, *m*-, *p*- izomerlar holida bo'ladi:





tereftal kislota (*p* - izomer)

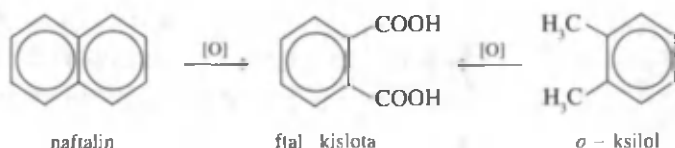
Olinishi

Ikki asosli aromatik kislotalar halqada joylashgan ikkita alkil guruhi bor aromatik uglevodorodlarni oksidlash yo'li bilan olinadi. Bundan tashqari, ba'zi izomerlar esa o'ziga xos usul bilan olinadi.

Fizik va kimyoviy xossalari

Ikki asosli aromatik kislotalar organik erituvchilarda eriydigan, sovuq suvda yomon eriydigan kristall moddalardir. Ular ochiq zanjirli ikki asosli karbon kislotalar kabi reaksiyalarga kirishadi: ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib nordon va o'rta tuzlar, tionil xlorid bilan - noto'liq va to'liq xlorangidridlar, spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, noto'liq va to'liq murakkab efirlar, ammiak bilan noto'liq va to'liq amidlar hosil qiladi va hokazo. Bundan tashqari, ikki asosli aromatik kislotalar benzol halqasi hisobiga elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi.

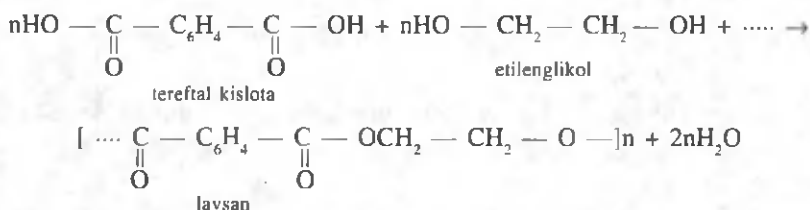
Ikki asosli aromatik kislotalarning eng muhim vakillari - ftal va tereftal kislotalardir. Ftal kislota naftalinning yoki *o*-ksilolning oksidlanishidan hosil bo'ladi:



U qizdirilganda bir molekulaga suv ajratib ftal angidridga aylanadi. Ftal angidrid 132°C da suyuqlanadigan ignasimon kristall modda. Qizdirilganda sublimatlanish xossasiga ega. Ftal angidrid fenollar bilan kondensatlanib ftaleinlar hosil qiladi. Qator ftaleinlar bo'yoq moddalar sifatida qo'llanadi.

Ftal kislotalarning dimetil, dietil va dibutil efirlari repellentlar sifatida burga va chivinlarni cho'chitish uchun ishlatiladi.

Tereftal kislota 300°C da suyuqlanmay turib haydaladigan amorf kukun modda, angidrid hosil qilmaydi. Tereftal kislota bilan etilenglikol polikondensatlanganda sun'iy tola - lavsan hosil bo'ladi.



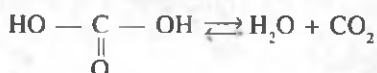
Ikki asosli aromatik kislotalar bilan ko'p atomli spirtlarning polikondensatlanishi natijasida poliefir smolalar olinadi. Bunday smolalardan polietilentereftalat tibbiyotning turli sohalarida keng qo'llanadi. Polietilentereftalat asosida olinadigan tola mamlakatimizda lavsanda deb ataladi. Bu tolalar yasama qon tomirlar tayyorlashda asosiy xomashyo hisoblanadi. Hozir polietilentereftalat qon tomirlar protezlari, to'qimachilik sanoatida har xil diametrdagi gofirovka qilingan naylar holida chiqarilmoqda. Poliefir tolalari asosida tayyorlangan yasama qon tomirlar shikastlangan tomirlarni almashtirishda 30 yildan ortiq vaqtdan buyon muvaffaqiyatli ishlatib kelinmoqda.

11.15. KARBONAT KISLOTA VA UNING HOSILALARI

Karbonat kislota va uning hosilalari organizmda muhim vazifalarni bajaradi, sintetik kimyoda keng qo'llanadi, ba'zilari esa dorivor vositalar sifatida ishlatiladi.



faqat suvli eritmadagina turg'un. Uni eritmadan ajratib olish jarayonida karbonat angidrid va suvga parchalanib ketadi:



Suvli eritmada karbonat kislota sezilarli dissosiasiyalangan bo'ladi:



Odam qonida karbonat kislota H_2CO_3 va gidrokarbonat - ion HCO_3^- bufer sistemani hosil qilib, qondagi vodorod ionlari konsentrasiyasi doimiy qiymatini saqlab turadi.

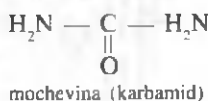
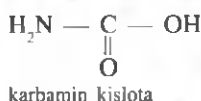
Karbonat kislota ikki asosli kislota sifatida nordon va o'rta tuzlar, noto'liq va to'liq murakkab efirlar, xlorangidridlar, amidlar hosil qiladi.

Uning noto'liq xlorangidridi $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ xlorchumoli kislota $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$,

to'liq xlorangidridi esa fosgen deb yuritiladi. Xlorchumoli kislolaning ba'zi bir efirlari, chunonchi, benzil efiri $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (karbобен-

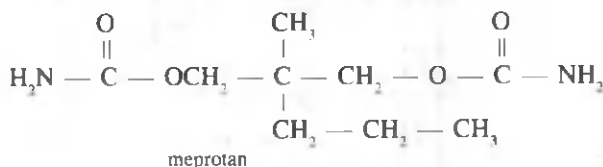
zoksixlorid) hamda uchlamchi butil efiri $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}(\text{CH}_2)_3$ (uchlamchi

butoksikarbonilxlorid) peptidlar sintezida keng qo'llanadi. Fosgen – kuchli zaharli gaz. Birinchi jahon urushida u jangovar zaharli modda sifatida qo'llanilgan. Fosgen, shuningdek, karbonat kislota xosilalarini sintezlashda keng ishlatiladi. Karbonat kislota hosilalaridan uning amidlari katta ahamiyatga ega. Karbonat kislota karbamin kislota deb ataluvchi noto'liq amid va mochevina yoki karbamid deb yuritiladigan to'liq amid hosil qiladi:



Karbamin kislota erkin xolda noma'lum, biroq uning tuzlari va efirlari ma'lum. Karbamin kislolaning efirlari uretanlar deb ataladi. Uretanlarning ba'zilari dorivor vositalar sifatida asab va ruhiy kasalliklarda qo'llanadi, ular uyqu keltiruvchi ta'sirga ega. Masalan, karbamin kislolaning etil efiri $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ uretan nomi bilan tibbiyotda uyqu dorisi sifatida qo'llanadi.

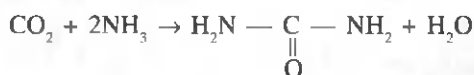
Meprotran (meprobamat) tibbiyotda trankvilizator sifatida ishlatiladi:



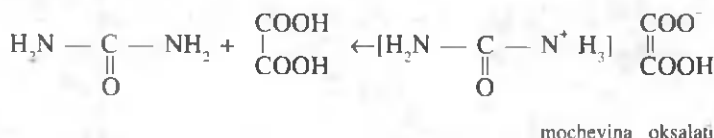
Mochevina yoki karbamid odam va sut emizuvchi hayvonlar organizmida azot almashinuvining oxirgi mahsuloti hisoblanadi. Bir sutkada odam organizmi siydik bilan 28–30 g mochevina ajratadi.

Mochevina juda muhim azotli o'g'it hisoblanadi. U plastmassa va ba'zi dorivor moddalar sintezida dastlabki xomashyo sifatida keng

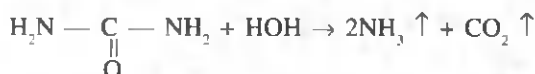
ishlatiladi. Shuning uchun sanoat miqyosida mochevina karbonat anhidrid va ammiakni 150°C da yuqori bosim ostida qizdirib olinadi va ko'p ishlab chiqariladi.



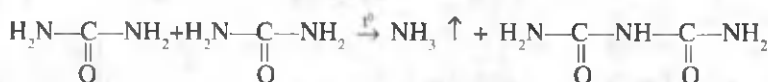
Mochevina yirik kristallar shaklida kristallanadi, suvda yaxshi eriydi. Asosli xossaga ega. Qator kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Masalan, mochevina eritmasiga oksalat kislota ta'sir ettirilsa, uning suvda yomon eriydigan oksalat tuzi hosil bo'ladi:



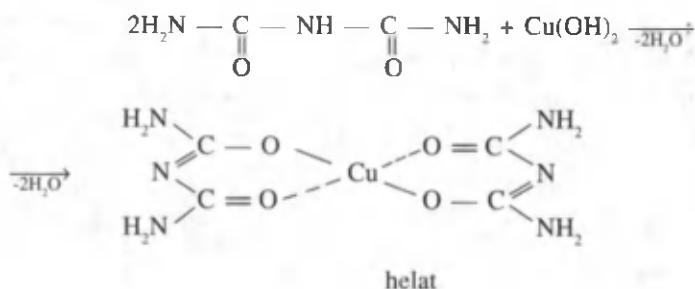
Hamma amidlar kabi mochevina ham kislota yoki ishqorlar ishtirokida oson gidrolizlanadi:



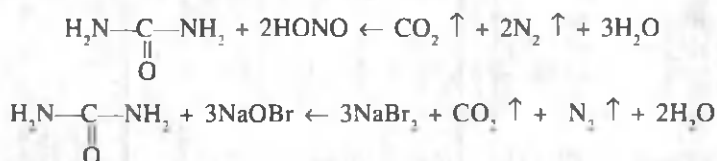
Organizmida mochevinaning gidrolizi ureaza fermenti ta'sirida bo'radi. Mochevina 150–160°C gacha sekin qizdirilganda uning ikki molekulasidan bir molekula ammiak ajralib chiqib, biuret hosil bo'ladi.



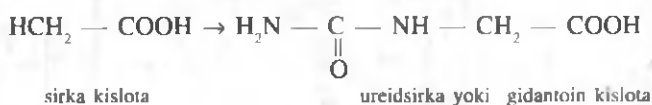
Biuret ishqoriy eritmalarda Cu²⁺ ionlari bilan o'ziga xos binafsha rangga bo'yaladi (biuret reaksiyasi). Binafsha rangning paydo bo'lishi quyidagi reaksiya bo'yicha xelat birikmaning hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:



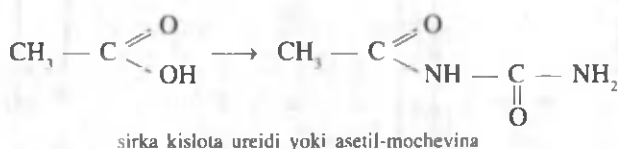
Mochevinaga nitrit kislota yoki natriy gipobromit ta'sir ettirilsa, u parchalanib, gaz holdagi azot ajralib chiqadi:



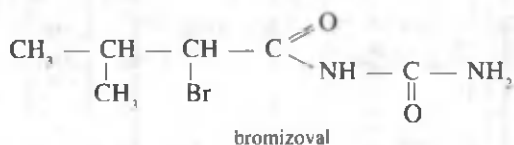
Ajralib chiqqan azotning hajmini o'lchab, tekshirilayotgan aralashmadagi mochevina miqdori aniqlanadi. Molekulasida mochevina qoldig'ini saqlaydigan kislota hosilalari ureid hosilalar deb ataladi. Odatda, ureid hosilalar ikkiga bo'linadi: a) ureid kislotalar, b) kislota ureidlari. Ureid kislotalarda mochevina qoldig'i kislota radikalidagi vodorod atomiga almashingan bo'ladi:



Kislota ureidlarida esa mochevina qoldig'i kislota karboksilidagi gidroksilga almashingan bo'ladi.



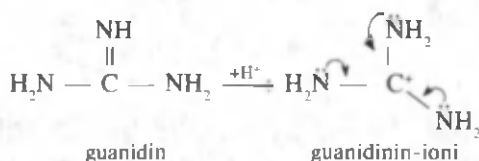
Kislota ureidlaridan ba'zilar tibbiyotda dorivor modda sifatida qo'llanadi. Masalan, α -bromizovalerian kislota ureidi-bromizoval uyqu dorisi sifatida ishlatiladi.



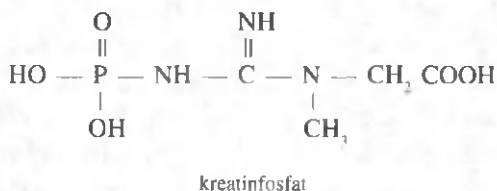
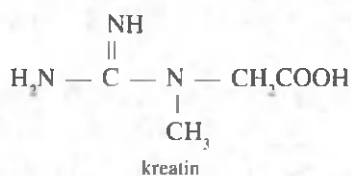
Mochevinaning muhim hosilalaridan biri guanidindir. Bu moddani kislorod atomiga almashingan mochevina deb qaralishi mumkin. Shuning uchun guanidin iminomochevina deb ham ataladi:



Guanidin – kuchli asos, chunki u protonni biriktirganda turg'un guanidiniy ioni xosil bo'ladi. Uning turg'unligi esa mezomeriya hodisasi bilan quyidagicha tushuntiriladi:



Hozirgi vaqtda molekulasida guanidin qoldig'i saqlagan bir nechta muhim biologik faol moddalar bo'lib, ular jumlasiga arginin, streptidin, guanin, shuningdek, kreatin molekulasini kiradi.



Kreatinfosfat kislota bilan bog'langan holda umurtqalilarning muskul to'qimalarida bo'ladi. Kreatinfosfat makroergik moddalar turkumiga kiradi. Ular molekulasida makroergik bog' bo'lib, u gidrolizlanganda anchagina miqdorda energiya ajralib chiqadi. Bu bog' birikmalarda to'lqinsimon chiziq bilan belgilanadi.

IV qism

ASOSIY METABOLITLAR VA DORIVOR VOSITALARNING MUHIM GURUHLARI

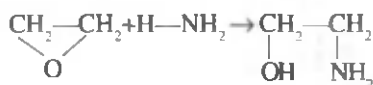
12- bob

HAYOTIY JARAYONLARDA ISHTIROK ETADIGAN GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

Bunday birikmalarga aminospirtlar, aminotiollar, gidroksi- va amino- kislotalar, aldegido- va ketonokislotalar kiradi. Bu birikmalarning kimyoviy xossalari ular tarkibidagi funksional guruhlar kimyoviy xossalari- ning yig'indisidan tashkil topadi. Masalan, gidroksikislotalar spirtlar va kislotalarning xossalarini qaytarsa, aldegidokislotalar aldegid va kislotalarning xossalarini qaytaradi. Ammo molekulada bir vaqtning o'zida turli funksional guruhlarning bo'lishi va ularning o'zaro ta'sir- lanishi birikmalarda o'ziga xos kimyoviy xossalarning paydo bo'lishiga olib keladi. Bu xossalari esa ana shu moddalar tomonidan biologik vazifalarni o'tashda muhim ahamiyat kasb etadi.

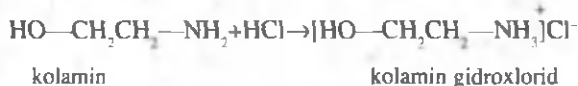
12.1. AMINOSPIRTLAR

Molekulasida ham amino-, ham gidroksiguruh tutgan birikmalar aminospirtlar deb ataladi. Aminospirtlarning eng oddiy vakili kolamin $H_2N-CH_2CH_2-OH$ bo'lib, unda funksional guruhlar qo'shni uglerod atomlarida joylashgan. Kolamin kimyoviy jihatdan 2-amino- etanol (α -etanolamin) bo'lib, murakkab lipidlar tarkibiga kiradi. U etilenoksiddan quyidagicha olinishi mumkin:

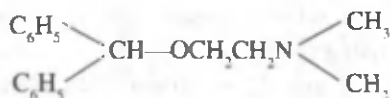


Kolamin 171°C da qaynaydigan yopishqoq suyuqlik. Kimyoviy reaksiyalarda bir atomli spirtlar va birlamchi aminlarning xossalari

qaytaradi. Masalan, u kuchli mineral kislotalar bilan turg'un tuzlar hosil qiladi:

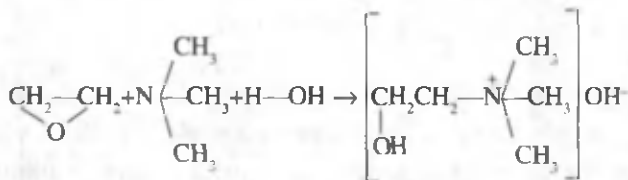


Kolamin fragmenti dorivor modda – dimedrol molekulasida tarkibiga kiradi:



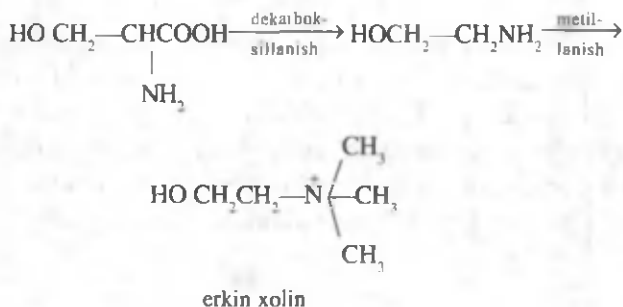
Dimedrol tibbiyotda allergiyaga qarshi vosita va kuchsiz uyqu dorisi sifatida qo'llanadi.

Xolin (trimetil-2-gidroksietilammoniy) gidroksid ham aminospirtlarga kiradi va sun'iy usul bilan quyidagicha olinadi:

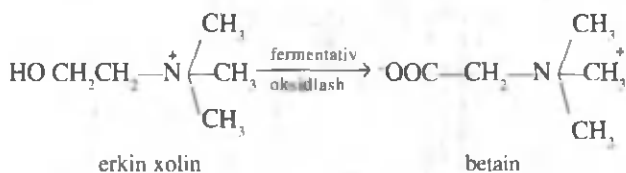


U murakkab lipidlar tarkibiga kiradi va vitaminsimon modda sifatida katta ahamiyatga ega. Xolin organizmda yog' almashinuvini boshqaradi.

Odam organizmidagi xolin serin deb ataladigan aminokislotadan quyidagicha hosil bo'ladi:



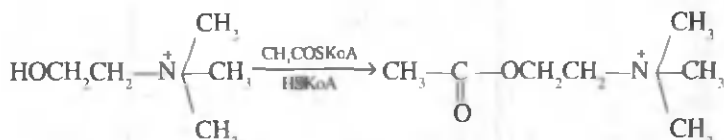
Erkin xolinning in vivo oksidlanishi natijasida beta in deb ataladigan bipolyar ion hosil bo'ladi:



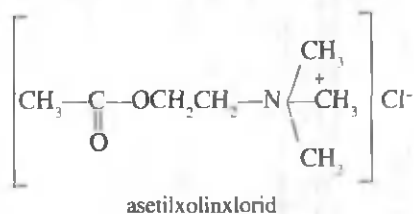
Betain organizmda ko'p ro'y beradigan transmetillash reaksiyalarida metil guruhlarining manbai bo'lib xizmat qiladi.

Xolinning murakkab efirlari muhim ahamiyatga ega. Uning fosfat kislota bilan hosil qilgan murakkab efiri organizm uchun muhim bo'lgan fosfolipidlar tarkibiga kirsa, xolin bilan sirka kislotaning o'zaro ta'sirlanishidan hosil bo'lgan murakkab efir – asetilxolin nerv to'qimalarida nerv impulslarni o'tkazishda vositachidir.

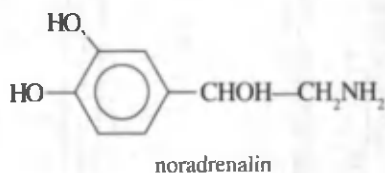
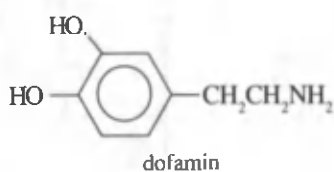
Odam organizmida asetilxolin xolinning asetilkoferment A yordamida asillanishi natijasida hosil bo'ladi:

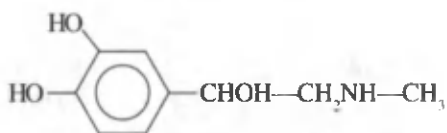


Tibbiyotda qator xolin hosilalari qo'llanadi. Ulardan biri asetilxolinxlorid qon tomirlarni kengaytiruvchi vosita sifatida ishlatiladi:



Odam organizmida pirokatexin qoldig'ini saqlagan aminospirtlar muhim rol o'ynaydi. Bu birikmalar umumiy nom bilan katexol aminlar deb yuritiladi. Katexolaminlar – biogen aminlarning vakili bo'lib, organizmda metabolizm jarayonlari natijasida hosil bo'ladi. Katexolaminlarga dofamin, noradrenalin va adrenalin kirib, ular organizmda aminokislota – fenilalaninidan hosil bo'ladi:





adrenalin

Katexolaminlar ishtirokida simpatik nervlarning uchlariga nerv impulslari o'tkaziladi. Shuning uchun ham bu moddalar faqat qon bosimiga ta'sir etmay, balki hayot faoliyatining boshqa ko'p tomonlariga ham ta'sir qiladi.

Katexolaminlardagi pirokatexin tarkibiy qismini sifat jihatdan aniqlash uchun ularga dastlab, FeCl_3 eritmasi qo'shiladi. Bunda yashil rangli eritma hosil bo'ladi. So'ngra bu eritmaga ammiak qo'shilsa, u to'q qizil rangga bo'yaladi.

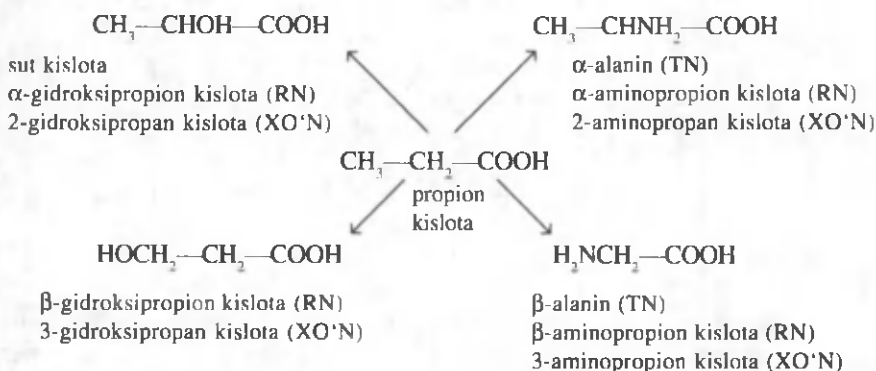
12.2. GIDROKSI- VA AMINOKISLOTALAR

Kislota radikalidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining spirt gidroksiliga almashinishi natijasida hosil bo'ladigan kislotalar hosilasi gidroksikislotalar deyiladi. Agar kislota radikalidagi vodorod atomlari gidroksil guruhlarga emas, balki aminoguruhlarga almashtirilsa, amino-kislotalar deb ataladigan kislota hosilalari olinadi:



α -gidrosirka kislota (RN) etan kislota (XO'N) α -aminosirka kislota (RN)
 2-gidroksietan kislota (XO'N) 2-aminoetan kislota (XO'N)

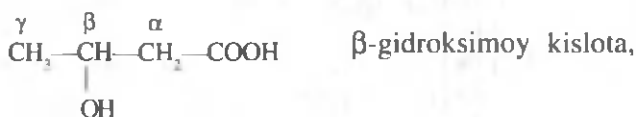
Xuddi shu usul bilan n-moy kislotadan uchta izomer gidroksi yoki aminokislotalarni keltirib chiqarish mumkin.



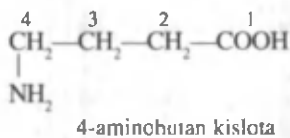
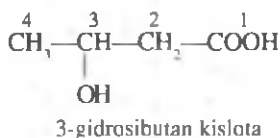
Nomlar majmuyi. Ko'pchilik gidroksi- va aminokislotalar, asosan, trivial nom bilan ataladi. Masalan, tarkibida uchta uglerod atomi saqlagan bir asosli gidroksikislota $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ birinchi marta sutda topilgani uchun sut kislota, to'rt uglerodli ikki asosli gidroksikislota $\text{HOOC—CHOH—CH}_2\text{—COOH}$ birinchi marta olmada topilgani uchun olma kislota deb yuritiladi. Ikkita uglerod atomi tutgan aminokislota $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COOH}$ glikokol (glitsin) deb ataladi. U shirin bo'lib, birinchi marta "hayvon yelimi"dan ajratib olingan (yunoncha "glykys" – shirin va "kollodes" – yelim so'zlaridan glikokol kelib chiqqan).

Gidroksi- va aminokislotalarni rasional nomlar majmuiga ko'ra atashda karboksildan keyingi uglerod atomlarini yunon alifbosi bilan belgilab, gidroksil yoki aminoguruhning o'rni ko'rsatiladi va kislota nomiga gidroksi- yoki amino- old qo'shimchasi qo'shib o'qiladi.

Shunga binoan



deb yuritiladi va hokazo. Gidroksi- va aminokislotalarni xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuyi bo'yicha atashda uglevodorod zanjiri karboksildan boshlab tartibli raqamlanadi, gidroksil yoki aminoguruh tutgan uglerod atomining tartib raqami ko'rsatilib, mos keladigan kislota nomiga gidroksi- yoki amino- old qo'shimchasi qo'shib aytiladi, masalan:



12.3. OLINISH USULLARI

Gidroksi- va aminokislotalar olishning umumiy va qator o'ziga xos usullari bo'lib, quyida ular bilan tanishib chiqamiz.

1. **Biokimyoviy usul bilan olish.** Organizmda fermentlar ishtirokida biokimyoviy sintez yo'li bilan biologik muhim gidroksi- va amino-

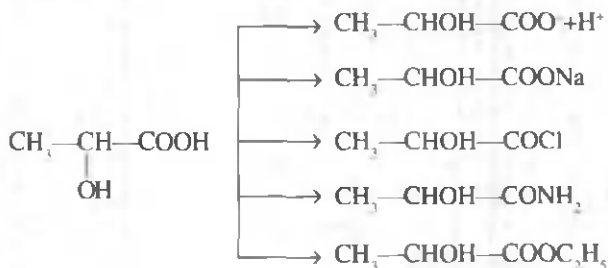
12.4. FIZIK XOSSALARI

Bir asosli gidroksikislotalarning boshlangich vakillari quyuuq suyuqlik yoki qattiq modda bo'lib, suvda yaxshi eriydi.

Aminokislotalar qattiq kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Ko'pchilik gidroksi- va aminokislotalar molekularida asimmetrik uglerod atomi bo'lgani uchun, ular optik faol moddalar hisoblanadi.

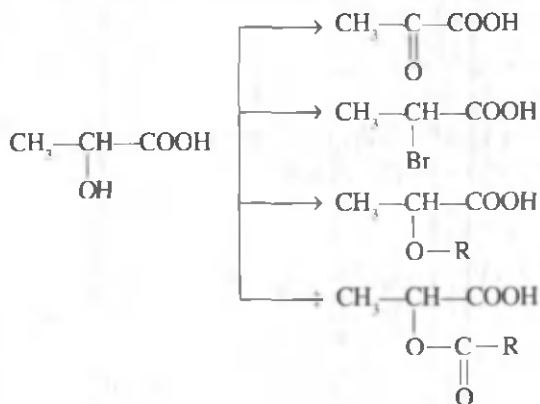
12.5. KIMYOVIY XOSSALARI

Gidroksikislotalar molekulasida gidroksil va karboksil, aminokislotalarda esa aminoguruh va karboksil guruhlar bo'lganligi uchun ular shu funksional guruhlar hisobiga turli kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Chunonchi, karboksil $-\text{COOH}$ guruh hisobiga bu birikmalar kislotali tabiatni namoyon qiladi, dekarboksillanishga moyil bo'ladi, tuzlar, xlorangidridlar, amidlar va murakkab efirlar hosil qiladi. Masalan:

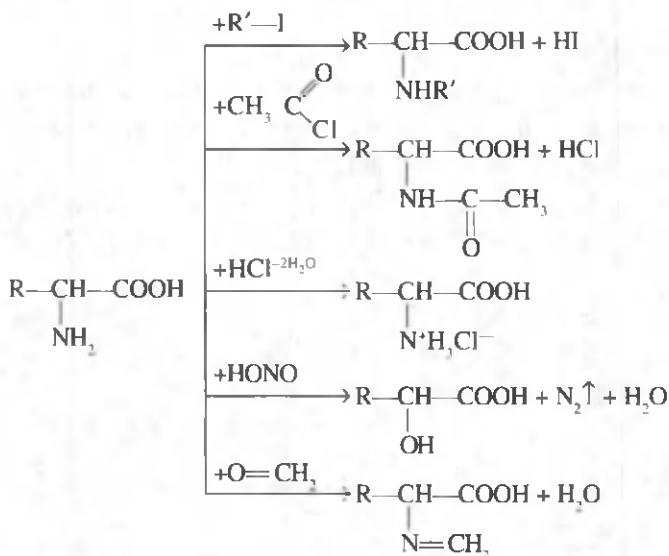


Bu reaksiyalar ham gidroksikislotalar, ham aminokislotalar uchun umumiy hisoblanadi.

Bundan tashqari, gidroksikislotalarda gidroksil guruhni oksidlash, galogenga almashtirish, oddiy va murakkab efirlarga aylantirish mumkin, masalan:



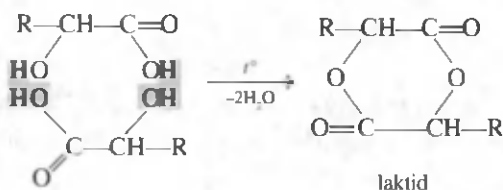
Aminokislotalarda aminoguruhni alkilash, asillash, uning hisobiga tuz hosil qilish, aminsizlanish reaksiyasini o'tkazish va H- metilen hosilalar olish mumkin:

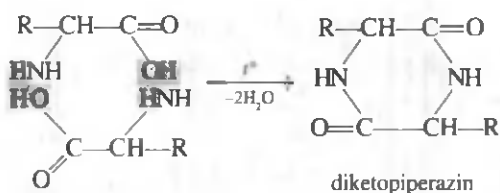


12.5.1. O'ziga xos xossalari

Yuqorida ko'rib o'tilgan kimyoviy xossalardan tashqari, gidroksikislotalar spirt gidroksil guruhi bilan karboksil guruhning, aminokislotalar aminoguruh bilan karboksil guruhning o'zaro ta'siri bilan bog'liq bo'lgan turli xil reaksiyalarga kirishadi. Quyida shu reaksiyalarni ko'rib chiqamiz.

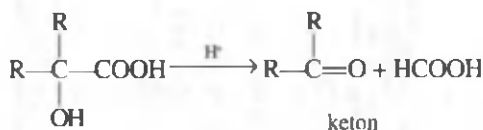
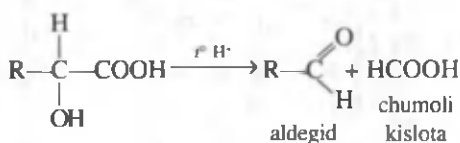
1. **α -gidroksi- va α -aminokislotalar qizdirilganda molekulararo degidratlanish sodir bo'ladi.** Bunda kislotaning ikki molekulasidan ikki molekula suv ajralib chiqib kislorod yoki azot saqlagan olti a'zoli geterohalqalar hosil bo'ladi. Kislorod saqlagan geterohalqalar laktidlar deb atalsa, azot saqlaganlari diketopiperazinlar deb ataladi.



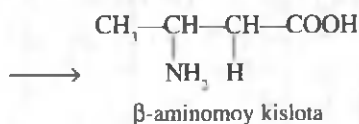
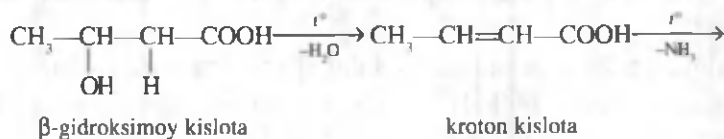


Laktidlar va diketopiperazinlar kimyoviy jihatdan halqali murakkab efirlar yoki amidlar bo'lib, ular gidrolizlanganda yana dastlabki α -gidroksi- yoki α -aminokislotalar hosil bo'ladi.

Agar α -gidroksikislotalar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida qizdirilsa, ular parchalanib chumoli kislota va aldegid yoki keton hosil bo'ladi:

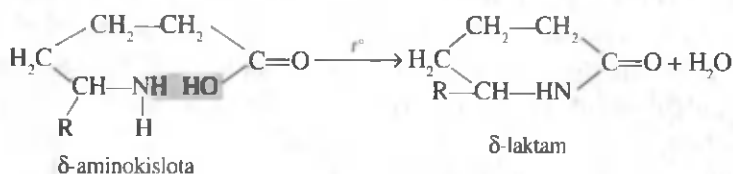
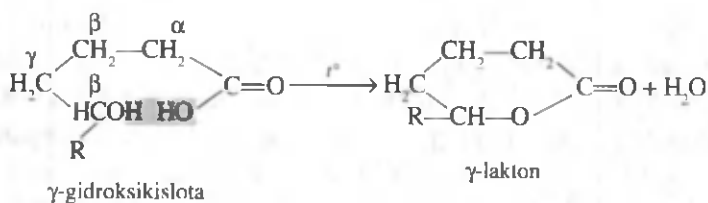
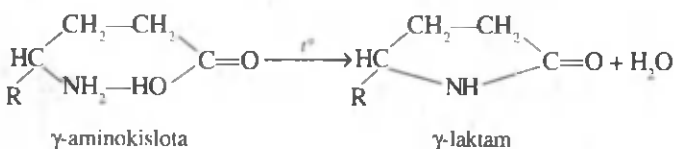
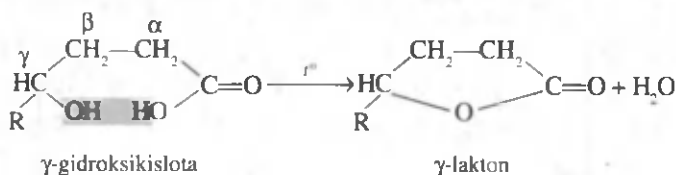


2. β -gidroksi- va β -aminokislotalar qizdirilganda suv yoki ammiak chiqadi va α , β -to'yinmagan kislotalar hosil bo'ladi:



Bu eliminatsiyalanish reaksiyalarining oson borishi karboksil guruhga nisbatan α -holatda joylashgan metilen guruh vodorod atomlari CH— kislotaliligining yuqoriligi bilan tushuntiriladi.

3. γ -va β -gidroksi- va γ , δ -aminokislotalar qizdirilganda ichki molekular degidratlanish sodir bo'lib, γ - va δ -gidroksikislotalardan laktonlar, γ - va δ -aminokislotalardan esa laktamlar hosil bo'ladi:



Laktonlar halqali murakkab efirlar bo'lsa, laktamlar ichki halqali amidlardir. Ular kislotali yoki ishqoriy sharoitda gidrolizlanib dastlabki gidroksi- yoki aminokislotalarga aylanadi.

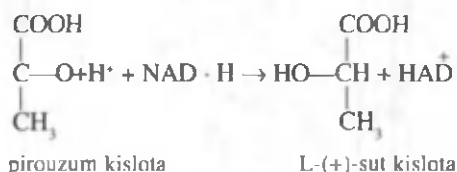
Shunday qilib, hosil bo'lgan moddalarning xiliga qarab α -, β -, γ -, δ -gidroksi va aminokislotalarni farq qilish mumkin.

12.6. BIOLOGIK AHAMIYATGA EGA BO'LGAN VAKILLARI

Glikol kislota $\text{HOCH}_2\text{—COOH}$ gidroksikislotalarning eng oddiy vakili. U ko'pchilik o'simliklarda, jumladan, lavlagi va uzumda uchraydi.

Sut kislota. $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ tabiatda keng tarqalgan muhim gidroksikislotalardan biri. U organizmda sut tarkibidagi laktoza, shuningdek, sabzavot va mevalar tarkibidagi boshqa uglevodlarning sut kislotali bijg'ishi natijasida hosil bo'ladi. Sut kislota qatiq, kefir, tuzlangan karam, bodring, pomidorlar tarkibida uchraydi.

Sut kislotasi molekulasida asimetrik uglerod atomi bo'lgani uchun u ikkita enantiomer shaklida mavjud bo'ladi. Odam organizmida L-(+)-sut kislotasi, ya'ni go'sht-sut kislotasi glukozaning biokimyoviy o'zgarishlaridan hosil bo'ladi. Odam jadal ishlaganda muskullarda sut kislotasi yig'iladi va muskullarda o'ziga xos og'riq paydo bo'lishiga olib keladi. Sut kislotasi yig'ilishining sababi kislorod yetishmasligi bo'lib, buning oqibatida pirouzum kislotasi NAD-H ta'sirida sut kislotagacha qaytariladi:



Dam olish jarayonida odam organizmidagi kislorod zahirasi qayta tiklanadi va sut kislotasi yana pirouzum kislotagacha oksidlanadi.

Sut kislotasi kuchli gigroskopik modda, tarkibida doim suv bo'ladi. Uning tarkibidagi suv chiqarib yuborilganda 150°C da suyuqlanadigan kristallga aylanadi. Sut kislotasi 80% li sirop (Acidum lacticum) ko'rinishida kuydirish uchun ishlatiladi. Hozirgi vaqtda uning ikki valentli temir bilan hosil qilgan tuzi (CH₃-CHOH-COO)₂Fe·3H₂O ham ishlatilmoqda. Sut kislotadan to'qimachilik va teri sanoatida ham foydalaniladi.

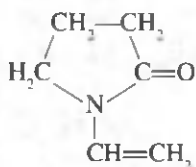
γ-gidroksimoy kislotasi HOCH₂-CH₂-COOH behush qiluvchi ta'sirga ega, zaharli emas. Natriyli tuzi HOCH₂-CH₂-CH₂-COONa uyqu dorisi, shuningdek, ha'zi operatsiyalarda og'riq qoldiruvchi modda sifatida qo'llanadi.

α-alanin CH₃-CH(NH₂)-COOH 295°C da suyuqlanadigan kristall modda, tabiatda uchraydi, qutblangan nur sathini o'ngga buradi. Ipak oqsili gidrolizlanganda ko'p miqdorda, boshqa oqsil moddalar gidrolizlanganda esa oz miqdorda hosil bo'ladi.

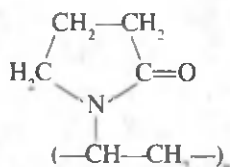
β-alanin H₂NCH₂-CH₂-COOH birinchi marta V.S. Gulevich tomondan muskullarda dipeptid holida topilgan. β-alanin koferment A ning tarkibiy qismi bo'lgan pantoten kislotasi tarkibiga kiradi.

γ-aminomoy kislotasi H₂NCH₂-CH₂-CH₂-COOH bosh miyada moddalar almashinuvida ishtirok etadi. U tibbiyotda gammalon yoki aminolon nomi bilan asab kasalliklarini davolashda ishlatiladi. γ-aminomoy kislotaning hosilasi - γ-amino-β-fenilmoy kislotaning gidrokslorid tuzi HCl·H₂NCH₂-CH(C₆H₅)-CH₂-COOH tibbiyotda fenibut nomi bilan trankvilizator sifatida ishlatiladi.

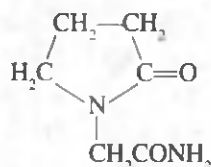
Ma'lumki, γ -aminokislotalar qizdirilganda γ -laktam hosil qiladi (yuqoridagi reaksiyaga qarang). γ -aminomoy kislota laktami γ -butirolaktam yoki pirrolidon-2 deb ataladi. Pirrolidon-2 hosilalari tibbiyotda keng ishlatiladi. Chunonchi, 1-vinilpirrolidon-2 ning polimeri, polivinilpirrolidon-2 ning polimeri – polivinilpirrolidon qon plazmasi o'rnida qo'llanadi:



1-vinilpirrolidon-2



polivinilpirrolidon



pirasetam

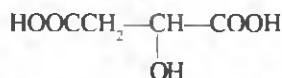
Pirasetam (1-pirrolidon-2-il) – sirka kislota amidi tibbiyotda pirasetam yoki nootropil nomi bilan ishlatiladi. U fikr yuritishga ta'sir qiladigan moddalar – “nootrop” moddalarning birinchi vakili hisoblanadi.

ϵ -aminokapron kislota $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ qon to'xtatuvchi ta'sirga ega.

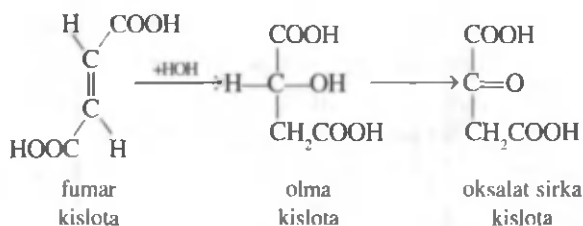
Apelsin sharbatida α -aminokislotalardan lizin, valin, glisin va fenilalanin bo'ladi. Xurmo tarkibida esa erkin aminokislotalar, shu jumladan yettita aminokislota: valin, leysin, lizin, metionin, treonin, triptofan va fenilalanin borligi aniqlangan. Bundan tashqari, xurmo mevasining tarkibida 15–25 % shakar, asosan, glukoza va fruktoza, vitamin C va temir bo'ladi.

12.7. IKKI VA UCH ASOSLI OKSIKISLOTALAR

Tabiatda ko'p asosli oksikislotalar keng tarqalgan bo'lib, ular organizmdagi biokimyoviy jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Olma kislota (monogidroksikahrabo kislota)

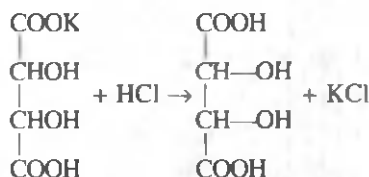


tabiatda olmada, chetan mevasida, g'o'za bargida sof holda yoki tuz holda uchraydi. Olma kislota trikarbon kislotalar davrasida fumar kislotalarning gidratlanishidan hosil bo'ladi, so'ngra NAD^+ bilan oksidlanib, oksalat sirka kislotaga aylanadi:

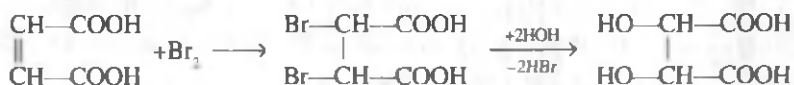


Olma kislota asimmetrik uglerod atomi saqlagani uchun o'ngga va chapga buruvchi izomerlar ko'rinishida hamda ratsemik shaklda mavjud bo'la oladi. Tabiatda olma kislota chapga buruvchi izomer holida uchraydi. Tabiiy olma kislota 100°C da suyuqlanadigan kristall moddadir. U kislota va spirtlarning kimyoviy xossalarini qaytaradi.

Vino kislotalar (digidrokshahrabo kislotalar) HOOC—CHOH—CHOH—COOH ning to'rtta ko'rinishi mavjud bo'lib, ular D-(+)-vino kislota, L-(-)-vino kislota, uzum kislota va mezovino kislota deb ataladi. D-(+)-vino kislota uzum vinosi tayyorlash vaqtida bochkalarda cho'kib qoladigan cho'kma – “vino toshi” dan mineral kislotalar ta'sir ettirib ajratib olinadi:



Bundan tashqari, vino kislotalari sintez yo'li bilan malein kislotalardan olish mumkin. Bunda dastlab malein kislotalarga brom ta'sir ettirilib, dibromkahrabo kislotalari hosil qilinadi. So'ngra dibromkahrabo kislotalari gidrolizlab vino kislotalari olinadi:



D-(+) vino kislota 170°C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda va spirtida yaxshi, efrida yomon eriydi.

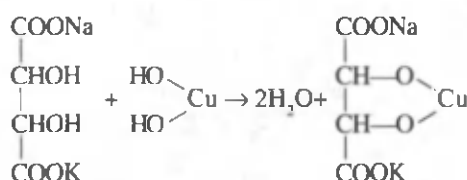
L-(-)-vino kislota xossalari jihatdan D-(+)-vino kislotalardan farq qilmaydi.

Uzum kislotalari suv bilan 204°C da suyuqlanadigan kristallogidrat (2C₄H₆O₆·H₂O) hosil qiladi, ratsemat, suvda optik faol vino kislotalarga nisbatan yomon eriydi.

Sof mezovino kislota 140°C da suyuqlanadigan kristall modda, u ham uzum kislota kabi suv bilan kristallogidrat hosil qiladi (C₄H₆O₆ · H₂O).

Vino kislota kimyoviy xossalari jihatdan ikki asosli kislotalar, ko'p atomli spirtlarning hamda oksikislotalarning xossalari qaytaradi. Vino kislotaning kaliy-natriyli tuzi to'rt molekula suv bilan kristallogidrat NaOOC—CHOH—CHOH—COOK · 4H₂O hosil qiladi va segnet tuzi deb ataladi.

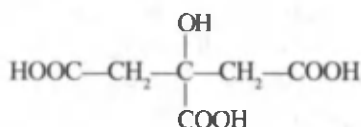
Agar hosil bo'lgan segnet tuzi eritmasiga mis gidroksid ta'sir ettirilsa, mis gidroksidning cho'kmasi erib ketadi va to'q ko'k rangli eritma hosil bo'ladi. Bu reaksiyani soddalashtirgan holda quyidagicha ifodalash mumkin:



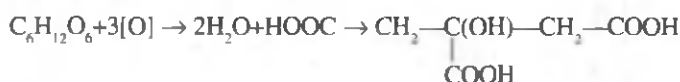
Hosil bo'lgan eritma feling suyuqligi deb yuritiladi va qaytaruvchi moddalar – aldegidlar, shakarlar kabi moddalarni aniqlashda hamda ular miqdorini belgilashda reaktiv sifatida qo'llanadi.

Vino kislota tibbiyotda "vishillaydigan kukun" (vino kislotaning soda bilan aralashmasi) holida kuchsiz surgi dori sifatida, ishqorlar bilan zaharlanganda esa zaharni kesuvchi modda sifatida, oziq-ovqat sanoatida limonadlarga ta'm beruvchi modda sifatida ishlatiladi.

Limon kislota

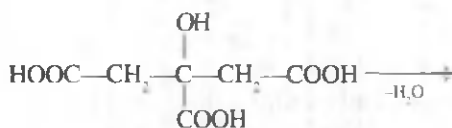


uch asosli gidroksikislotalarning vakili bo'lib, limon, apelsin, lavlagi, buldurg'un (malina), uzum, olcha kabi mevalarda, shuningdek, tamaki hamda g'o'za barglarida bo'ladi. A.A. Shmuk sanoatda tamaki barglaridan limon kislota olish texnologiyasini ishlab chiqdi. Limon kislota, shuningdek, biokimyoviy usul bilan yarim glukozani ba'zi mikroorganizmlar yordamida bijg'itish yo'li bilan olinmoqda:

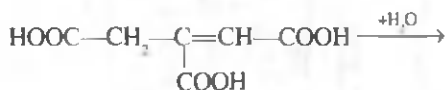


Trikarbon kislotalar davrasida limon kislotaning biosintezi oksalatsirka kislota va asetilkoferment A dan aldol kondensatlanish tipidagi reaksiya bo'yicha boradi.

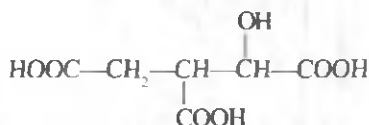
Keyinchalik limon kislota β -gidroksikarbon kislota sifatida degidratlanib sis-akonit kislotaga aylanadi, u o'z navbatida gidratlanib izolimon kislotaga o'tadi:



limon kislota



sis-akonit kislota

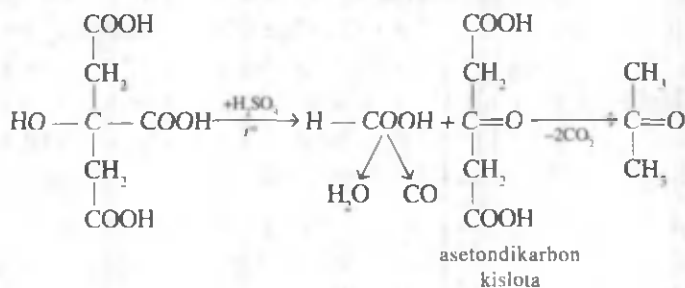


izolimon kislota

Limon kislota – kristall modda. U bir molekula suv bilan kristallanadi. Hosil bo'lgan monogidrat 70–75°C da, suvsiz limon kislota esa 153°C da suyuqlanadi. Suvda va spirtida yaxshi eriydi.

Limon kislota kimyoviy xossasi jihatdan ko'p asosli kislotalar, α - hamda β -gidroksikislotalarning xossalarini qaytaradi. Masalan, limon kislota natriy asosi bilan reaksiyaga kirishib o'rta va nordon tuzlar hosil qiladi. Uning o'rta tuzi natriy sitrat, nordon tuzlari esa natriy gidrositrat deb ataladi.

Agar limon kislota sulfat kislota bilan qizdirilsa, limon kislota α -gidroksikislota kabi parchalanib, chumoli kislota va asetondikarbon kislotaga aylanadi. Keyingi bosqichda esa chumoli kislota suv va uglerod (II)-oksidga, asetondikarbon kislota esa dekarboksillanib asetonga o'tadi:



asetondikarbon kislota

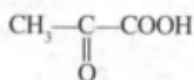
Limon kislota tibbiyotda qonni uzoq vaqt saqlashda hamda ishqorlar bilan zaharlanganda zaharni kesuvchi modda sifatida ishlatiladi.

Limon mevasining tarkibida organik kislotalar, turli glikozidlar, efir moyi, fitosidlar, shakar moddalari, vitaminlar, mineral moddalar bor. Xalq tabobatida limon mevasi qadrlanadi, u turli xil xastaliklarni davolashda yaxshi natijalar beradi. Limon mevasi me'da kasalligida, jigar (sariq, surunkali gepatit), o't yo'llari (o'tkir va surunkali xolesistit), buyrak xastaliklarida keng qo'llanadi. Limon mevasi, shuningdek, bo'g'im va muskullar og'riganda (podagra, bod, radikulit) hamda qon to'xtatuvchi omil sifatida ishlatiladi. Limon shamollaganda, darmon quriganda, tomoq og'riganda, yuqumli xastaliklarda yaxshi naf beradi.

Limon mevasi homilador ayollar qon tomirlari kengayishining oldini oladi. Limonda qon bosimini pasaytirish xosiyati bor. Diabet xastaligida ham limon dori sifatida ishlatiladi. Limon zamonaviy tabobatda vitaminlar yetishmaganda, parishonxotirlikda, ichki kasalliklarni davolashda, kapillarlar turg'unligini oshirishda ishlatiladi. Limon tanaga darmon bo'lish bilan birga inson umrini uzaytiradi ham.

12.8. OKSOKISLOTALAR

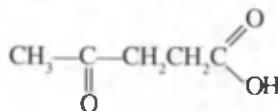
Molekulasida aldegid va karboksil guruhi bo'lgan organik birikmalar aldegidokislotalar, keton va karboksil guruhi bo'lgan birikmalar esa ketonokislotalar deb ataladi. Aldegidokislotalarning eng oddiy vakili glioksil kislota $\text{HOOC}-\text{CHO}$ bo'lsa, ketonokislotalarniki – pirouzum kislota dir:



12.9. NOMLAR MAJMU'I

Oksokislotalar ko'pincha empirik nom bilan ataladi.

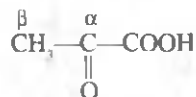
Masalan, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$ pirouzum kislota,



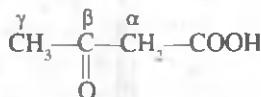
kislota esa levulin kislota deb ataladi.

Oksokislotalarni rasional nomlar majmuida nomlash uchun, oksikislotalardagi kabi, tegishli kislotaning karboksili bilan bevosita bog'langan uglerod atomi α , keyingilari esa β , γ va hokazo yunon harflari bilan belgilanadi.

So'ngra aldegid yoki keton guruhning o'rni ko'rsatilib, kislota nomi oldiga "keto" so'zi qo'shib o'qiladi. Shunga ko'ra pirouzum kislota



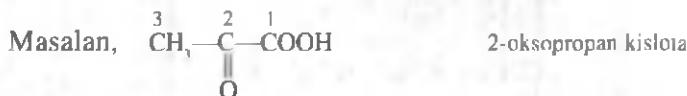
α -ketopropion kislota



β -ketomoy kislota

deb ataladi.

Oksokislotalarni xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuiga ko'ra atashda keton guruhning holati raqamlar bilan ifodalanadi hamda tegishli kislota nomi oldiga "okso" old qo'shimchasi qo'shib ataladi.

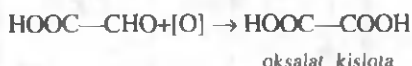


12.10. OLINISH USULLARI

Ba'zi oksokislotalar, masalan, gliksil va pirouzum kislotalar tabiatda keng tarqalgan. Qovunda 60 ga yaqin hushbo'y hid taratuvchi tarkibiy qismlar: aldegidlar, ketonlar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, aldegid-kislotalar, ketonkislotalar va boshqalar bor. Ular, asosan, sintetik usullar bilan olinadi. Bu usullarda yo karboksil saqlagan birikmalarga karbonil guruh kiritiladi, yoki aksincha, oksobirikmalarga karboksil guruh kiritiladi.

1. Oksikislotalarni oksidlab olish. Oksikislotalar oksidlanganda ularning tabiatiga qarab aldegido- yoki ketonokislotalar hosil bo'ladi. Masalan:

Gliksil kislotaning juda oson oksidlanib oksalat kislotaga aylanishini ham ana shu ta'sir bilan tushuntiriladi:



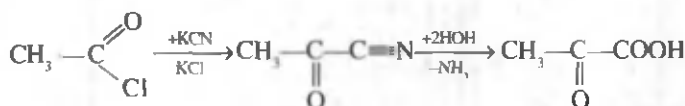
O'z navbatida aldegid guruh ham karboksil guruhga ta'sir qiladi. Natijada gliksil kislotasi tegishli sirka kislotaga nisbatan kuchli bo'ladi.

12.11.1. α -okso kislotalar

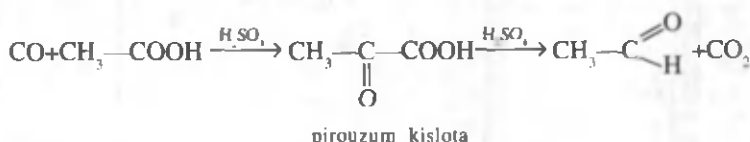
Organizmida sodir bo'ladigan biokimyoviy jarayonlarda oksokislotalardan pirouzum, asetosirka, oksalatsirka va α -ketoglutar kislotalar muhim rol o'ynaydi.

Pirouzum kislotasi birinchi marta uzum kislotani qizdirib olingani uchun (nyros – harorat, olov) shunday deb atalgan. U 140°C da suyuqlanadigan, 165°C da qaynaydigan modda bo'lib, trikarbon kislotalar davrasidagi markaziy birikmalardan biridir. U, shuningdek, uglevodlarning sut kislotasi va spirtli bijg'ishida hosil bo'ladigan oraliq mahsulot hisoblanadi.

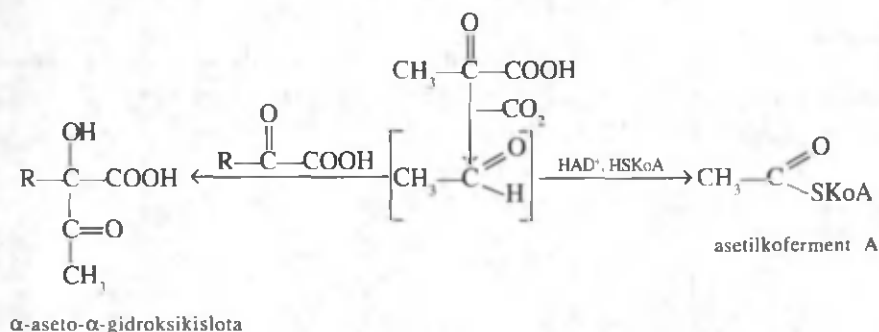
Pirouzum kislotani, yuqorida ko'rib o'tilganidek, sut kislotani oksidlab olish mumkin. Uni, shuningdek, asetilxlorid va kaliy sianid bilan quyidagi usul bilan olish mumkin:



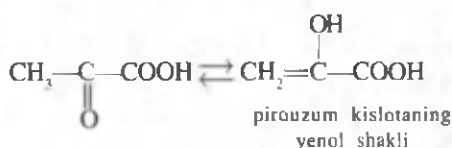
Pirouzum kislotaning tuzlari piruvatlar deb ataladi. Pirouzum kislotasi α -ketokislotalar uchun xos reaksiyalarga kirishadi. Chunonchi, u suyultirilgan sulfat kislotasi ishtirokida kuchsiz qizdirilganda dekarboksillansa, konsentrlangan sulfat kislotasi bilan qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasiga kirishadi:



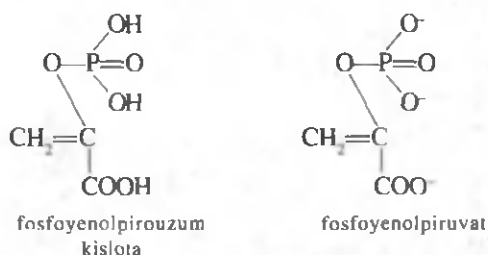
Pirouzum kislotaning in vivo dekarboksillanishi dekarboksilaza fermenti va tegishli koferment ishtirokida boradi. Bunda hosil bo'ladigan asetaldegid koferment bilan bog'langan holda α -ketokislotalarga birikib, α -aseto- α -gidroksikislotalar hosil qilishi yoki koferment A ishtirokida asetilkoferment A gacha oksidlanishi mumkin:



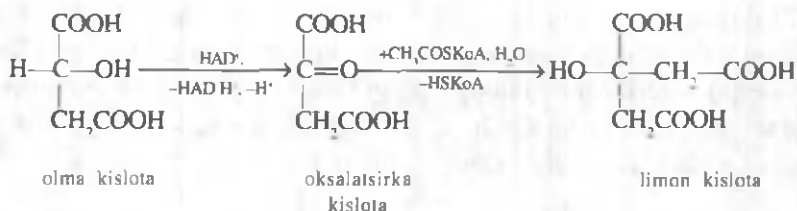
Pirouzum kislota sirka kislotadan kuchli va yenollanish xossasiga ega:



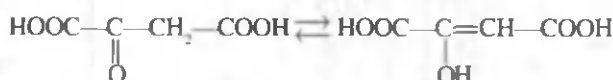
Pirouzum kislota yenol shaklining fosfat efiri fosfoyenol-pirouzum kislota deb ataladi. Shu kislotaning anioni fosfoyenol-piruvat deb ataladi va u organizmda glikoliz jarayonida hosil bo'ladi. Keyinchalik fosfoyenolpiruvat piruvatlariga aylanadi:



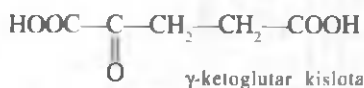
Oksalatsirka kislota ikki asosli ketonokislotalarning vakilidir. U normal moddalar almashinuvi mahsuloti bo'lib, uglevodlarning parchalanishida muhim rol o'ynaydi. U organizmda trikarbon kislotalar davrasida olma kislotaning oksidlanishidan hosil bo'ladi:



So'ngra hosil bo'lgan oksalatsirka kislota asetilkoferment A bilan kondensatlanib limon kislotaga aylanadi. Oksalatsirka kislota, asosan, yenol shaklda bo'lishi aniqlangan:



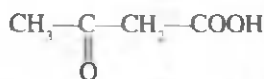
U kimyoviy reaksiyalarda har ikkala shaklda ham ishtirok etadi:



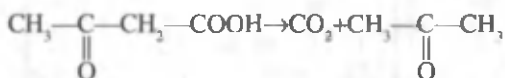
110 °C da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, bir vaqtning o'zida ham α -, ham γ -ketokislota hisoblanadi. U trikarbon kislotalar davrasida ishtirok etadi va keyinchalik muhim aminokislotalar – glutamin va γ -aminomoy kislotalarga aylanadi.

12.11.2. β -oksokislotalar

Asetosirka kislota va asetosirka efir. Asetosirka kislota qiyomga o'xshash suyuqlik.

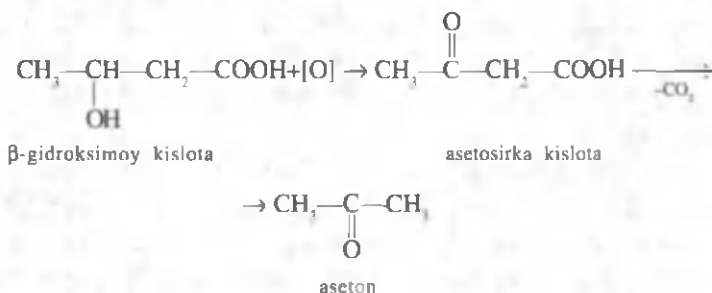


Asetosirka kislota boshqa β -oksokislotalar kabi beqaror birikma bo'lib, qizdirilganda aseton va karbonat anhidridga parchalanadi:



Ammo uning tuzlari, efirlari va boshqa hosilalari turg'un birikmalardir.

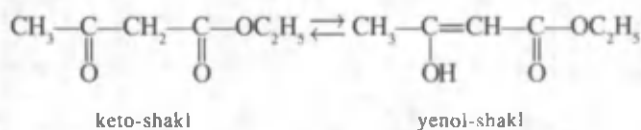
Asetosirka kislotada organizmda yuqori molekular yog' kislotalar metabolizmi jarayonida hosil bo'ladi va β -gidroksimoy kislotaning oksidlanish mahsuloti sifatida o'zining dekarboksillanish mahsuloti bilan birga diabeti bor bemor organizmda yig'iladi:



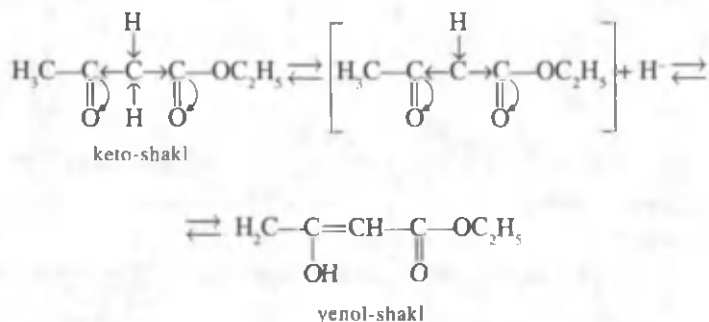
β -gidroksimoy kislotada, asetosirka kislotada va asetonlar yig'indisi "asetonli jismlar" deb ataladi.

Asetosirka kislotada hosilalaridan eng ahamiyatlisi uning etil efiri – asetosirkaefir.

Asetosirkaefirning kimyoviy xossalarini sinchiklab o'rganish uning quyidagi ikkita tautomer shakllar yig'indisidan iborat ekanligini ko'rsatadi:



Asetosirkaefir yenol shaklining hosil bo'lishi ikkita karbonil guruh orasida joylashgan metilen guruh vodorodlarining harakatchanligi bilan bog'liq. Elektronlarning ikkala karbonil guruh kislorodiga quyidagi tasvir bo'yicha siljishi hisobiga metilen guruhning vodorod atomlari ugleroddan uzilib chiqishi va keton guruhning kislorodiga birikishi mumkin:

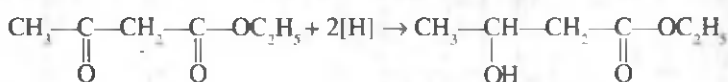


Molekulasida keton yoki yenol guruhning mavjudligiga qarab asetosirkaefirning ikki shakli – keto- va yenol-shakllar farq qilinadi. Yenol-shaklning hosil bo'lish reaksiyasi qaytardir, ya'ni o'z-o'zidan yenol-shakldan yana keto-shakl hosil bo'ladi.

Biri ikkinchisiga o'zaro o'tib turadigan izomerlar tautomer shakllar yoki tautomerlar deb ataladi. Biz yuqorida ko'rgan keton va yenol guruhlarning bir-biriga o'tib turish hodisasi ketoyenol tautomeriya deb ataladi.

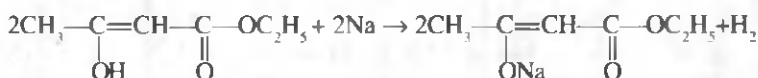
Asetosirkaefirning ikkala shakli ham olim Knorr tomonidan toza holda ajratib olingan. U yoki bu tautomer shaklning tautomerlar aralashmasidagi miqdori ularning kimyoviy tabiatiga, haroratga hamda erituvchining qutblanganligiga bog'liq. Uy haroratida asetosirkaefir tautomer shakllari aralashmasidagi keto-shaklning miqdori 93 foizni, yenol shaklniki esa 7 foizni tashkil etadi.

Asetosirkaefir ikki tautomer shaklda bo'lgani uchun keton hamda yenollarga xos bo'lgan kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Masalan, u boshqa ketonlar kabi vodorodni biriktirib oladi:



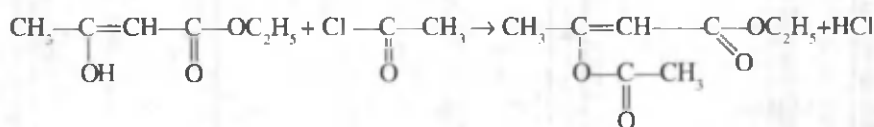
β-gidroksimoy kislotaning etil efiri

Asetosirkaefir yenol-shakl hisobiga natriy metalli, brom, asetol xlorid hamda temir (III)-xlorid eritmasi bilan reaksiyaga kirishadi:



gidroksikroton kislotaning etil efiri

natriy asetosirkaefir



α-asetoksikroton kislotaning etil efiri

Asetosirkaefir temir (III)-xlorid ta'sirida binafsha rangga bo'yaladi, asetosirkaefir ta'sirida bromli suvning rangi o'chadi. Asetosirkaefir organik sintezlarda, jumladan, turli kislotalar, ketonlar olishda, shuningdek, antipirin va amidopirinni sintezlashda dastlabki modda sifatida keng qo'llanadi.

13- bob

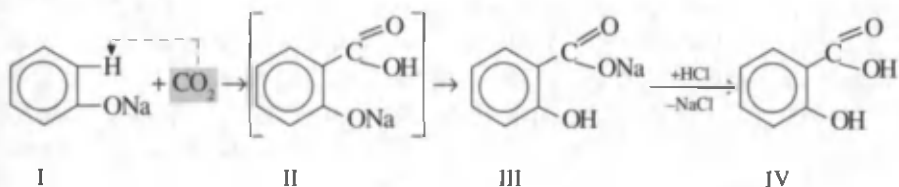
BENZOL QATORIDAGI GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

Benzolning monofunksional hosilalari aksariyat zaharli moddalar bo'lib, kimyo sanoatida dastlabki yoki oraliq moddalar sifatida keng qo'llanadi. Ular jumlasiga fenol, anilin, aromatik qatori galogenli hosilalari kiradi. Benzolning ba'zi monofunksional hosilalari, jumladan, benzoy kislota natriyli tuz holdida tibbiyotda balg'am ko'chiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. U, shuningdek, revmatizmni davolovchi va kuchsiz siydik haydovchi ta'sirga ham ega.

Benzoy kislota tabiatda peruan va toluan malhamlari tarkibida, ayniqsa benzoy smolasi tarkibida birikma holda (12–18 %) uchraydi. Odam organizmida esa benzoy kislota gippur kislota tarkibida bo'ladi. Gippur kislota aminosirka kislotaning N-benzoilli hosilasi bo'lib, jigarda benzoy va aminosirka kislotalardan hosil bo'ladi va siydik bilan organizmdan chiqarib turiladi. Benzolning geterofunksional hosilalari qator dorivor moddalar ishlab chiqarishda dastlabki moddalar sifatida qo'llanadi. Bunday geterofunksional hosilalarga salisil kislota, *p*-aminobenzoy kislota, sulfanil kislota va *p*-aminofenollar kiradi. Quyida biz shu birikmalar va ularning tibbiyotda ishlatiladigan hosilalari bilan tanishib chiqamiz.

13.1. SALISIL KISLOTA VA UNING HOSILALARI

Salisil kislota fenolkislotalarning tipik vakilidir. Uning kimyoviy nomi *o*-gidroksibenzoy kislota bo'lib, uchta izomer gidroksibenzoy kislotalar (*o*-, *m*-, *p*-)ning biridir. Salisil kislota sanoatda Kolbe usuli bilan hosil qilinadi. Bu usulda natriy fenolyatning quruq kukuni karbonat angidrid bilan avtoklavda bosim ostida (4–5 atm) +125°C gacha qizdiriladi.

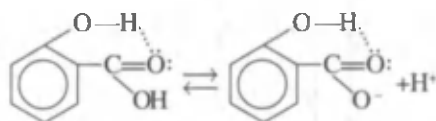


Bunda karbonat anhidrid molekulasini natriy fenolat (I) molekulasidagi fenol guruhga nisbatan *o*-holatga kiradi va salisil kislotaning fenolati (II) hosil bo'ladi. Bu birikma darhol salisil kislotaning natriyli tuziga (III) izomerlanadi, chunki karboksil guruh fenol gidroksiliga nisbatan birmuncha kuchli kislotali xossaga ega. Salisil kislotani tuzi xlorid kislotani bilan parchalanadi va salisil kislotani (IV) hosil qilinadi.

Aslida salisil kislotani fenolni karbonat anhidrid bilan to'g'ri-dan-to'g'ri karboksillab olsa bo'ladiku, ammo bunda reaksiya unumi kam bo'ladi. Bunga sabab karbonat anhidridning kuchsiz elektrofil reagent ekanligidir. Reaksiyani yaxshi o'tkazish uchun substrat, ya'ni fenolning nukleofil xossalari kuchaytirish lozim. Shu maqsadda reaksiyada fenol emas, balki natriy fenolat olinadi, chunki fenoksid – ion fenolga nisbatan kuchliroq nukleofildir.

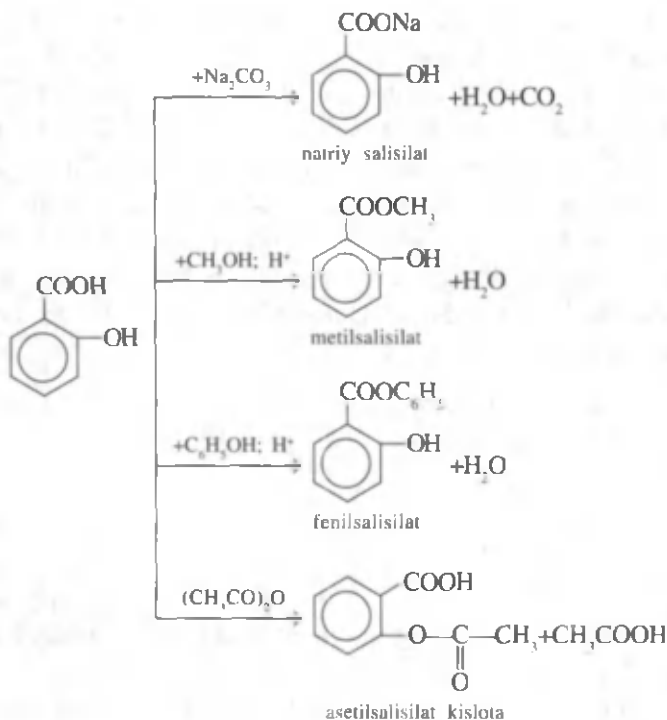
Salisil kislotani sekinroq qizdirilsa, sublimatlanib haydaladi, qattiq qizdirilganda esa fenol va karbonat anhidridga ajraladi. Salisil kislotani temir (III)-xlorid ta'sirida binafsha rang hosil qiladi (fenol gidroksiliga sifat reaksiya). Salisil kislotaning kislotali xossasi ($pK_a = 2,98$) benzoy ($pK_a = 4,20$) va *p*-gidroksibenzoy ($pK_a = 4,58$) kislotalarning kislotali xossasiga nisbatan kuchlidir. Buning sababi salisil kislotani molekulasida karboksil guruhning kislorodi bilan fenol gidroksili vodorodi orasida vodorod bog'lanishning mavjudligidir.

Bu vodorod bog'lanish tufayli dissosiasiyalanganda hosil bo'ladigan karboksilat-ion stabilashadi, oqibatda protonlanish oson kechadi.



Salisil kislotani antiseptik xossaga ega, shuning uchun u mevalar, oziq-ovqat mahsulotlari, oqsillar, vinolar va shu singarilarni konservalashda ishlatiladi. U, shuningdek, revmatizmni davolash va isitmani tushirish xossasiga ega, ammo ichilmaydi, chunki ovqat hazm qilish kanali shilliq pardasiga kuchli ta'sir qiladi. Revmatizmni davolash va isitmani tushirish maqsadida salisil kislotaning tuzlari va efilari ishlatiladi.

Salisil kislotani ham aromatik kislotalarning, ham fenollarning xossalari takrorlaydi. Salisil kislotani aromatik kislotani sifatida tuzlar (natriy salisilat), murakkab efilrilar (metilsalisilat, fenilsalisilat) hosil qiladi. U murakkab efilrilar (asetilsalisil kislotani) ni fenol gidroksili hisobiga ham hosil qiladi:



Natriy salisilat tibbiyotda isitmani tushiradigan hamda yallig'lanishga qarshi vosita sifatida ishlatiladi. U suvda yaxshi eriydi, shilliq pardalarga kuchli ta'sir etmaydi, shuning uchun eritmalar holda yoki qo'sh tuzlar (kofein-natriy salisilat) tarkibida ichishga beriladi.

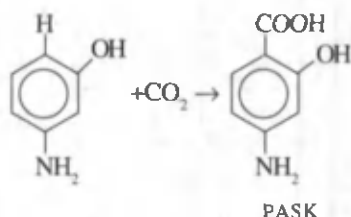
Metilsalisilat ba'zi o'simliklar efir moylari tarkibida uchraydi. Asosan, sun'iy usul bilan salisil kislotani metillab olinadi. U moysimon suyuqlik bo'lib, kuchli o'ziga xos hidi bor. Metilsalisilat sof holda hamda surtma moylar tarkibida revmatizmni davolashda ishlatiladi.

Asetilsalisil kislova yoki aspirin murakkab efir bo'lib, uni yuqoridagi reaksiyada ko'rsatilganidek, salisil kislotaga sirka angidrid ta'sir ettirib olinadi. Asetilsalisil kislova suvda yomon eriydigan, nordonroq ta'mga ega kristall modda. U tibbiyotda, ko'pincha revmatizmni davolashda, isitma tushiruvchi va og'riq qoldiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

Fenilsalisilat yoki salol ham kimyoviy jihatdan murakkab efir bo'lib, suvda yomon eriydigan kristall modda. Salol erkin holdagi fenol gidroksiliga ega bo'lgani uchun uning spirtli eritmasi temir (III)-xlorid bilan binafsha rangga bo'yaladi.

Salol tibbiyotda ayrim ichak kasalliklarini davolashda dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi. Uning dezinfeksiyalovchi ta'siri gidrolizlanish natijasida hosil bo'ladigan salisil kislota va fenol bilan bog'liq. Salol me'daning kislotali suyuqligi ta'sirida juda sekin gidrolizlanadi; gidroliz, asosan, ichakda sodir bo'ladi. Shu tufayli me'daning kislotali suyuqligiga turg'un bo'lmagan dori moddalar yuzasi salol bilan qoplanadi. Bunday dori shakllari me'dadan o'zgarishsiz o'tib, o'z ta'sirini ichakda ko'rsatadi.

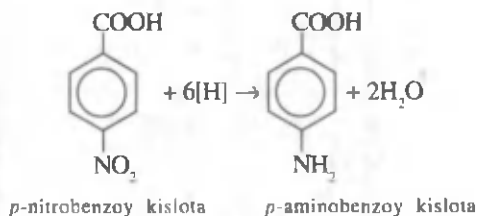
Salisil kislolaning tibbiyotda qo'llanadigan hosilalaridan yana biri *p*-aminosalisil kislota (PASK)dir. U *m*-aminofenolga uglerod dioksidini ta'sir ettirib olinadi:



PASK tibbiyotda sil kasalligini davolashda keng qo'llanadi. PASKning sil kasalligini davolovchi ta'siri uning mikroorganizmlarning normal yashashi uchun zarur bo'lgan *p*-aminobenzoy kislotaning antagonist ekanligi bilan tushuntiriladi.

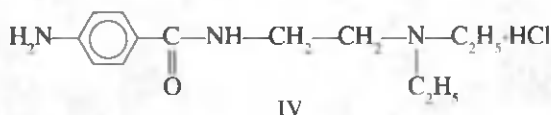
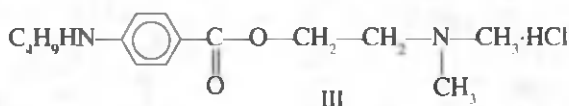
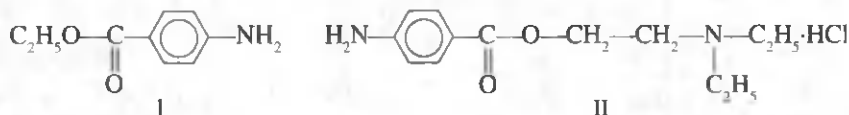
13.2. *p*-AMINOBEZYOY KISLOTA VA UNING HOSILALARI

p-aminobenzoy kislota oqsillar tarkibiga kirmaydigan aromatik aminokislota bo'lib, rangsiz kristall modda. U *p*-nitrobenzoy kislotani qaytarish orqali olinadi:



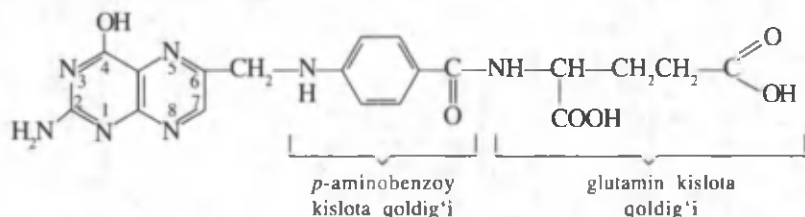
Aromatik aminokislotalarning efirlari og'riqni qoldiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir ayniqsa para-hosilalarda keng namoyon bo'ladi. Tibbiyotda *p*-aminobenzoy kislotaning etil efiri (I) anestezin, β -diethylaminoetil efiri (II) esa novokain nomi bilan og'riq qoldiruvchi vosita sifatida xlorgidrat tuzi holida keng ishlatiladi, chunki ular tuz holida suvda

yaxshi eriydi. Shuningdek, *p*-butilaminobenzoy kislota dimetil-aminoetil efirining xlogidrat tuzi (III) dikain nomi bilan ko'z, quloq, tomoq, burun kasalliklarini davolashda og'riq qoldiruvchi vosita sifatida qo'llanadi. *p*-aminobenzoy kislota dietilaminoetilamidining xlogidrat tuzi (IV) esa novokainamid nomi bilan aritmiyaga qarshi vosita sifatida ishlatiladi:



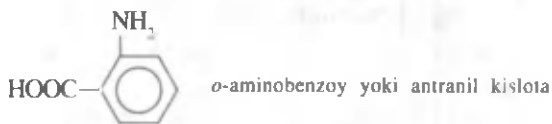
Anestezin va novokainning og'riq qoldiruvchi ta'siri ilgari tibbiyot amaliyotida qo'llangan kokainning shunday ta'siridan kam. Ammo hozir kokainning ishlatilishi cheklab qo'yilgan, chunki surunkali qo'llanganda organizm unga o'rganib qoladi.

p-aminobenzoy kislota qoldig'i vitamin – foli kislota molekulasining tarkibiga ham kiradi:



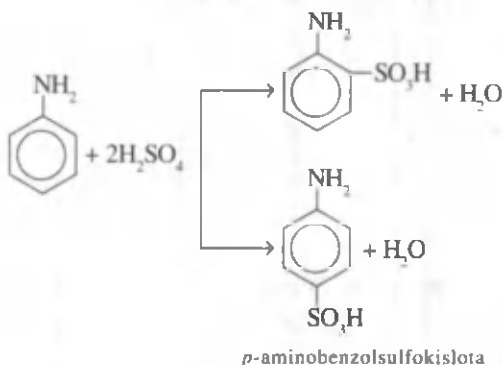
Foli kislota. Kislotaning nomi uning ismaloq bargidan (lotincha foliym – barg) olinganligi bilan bog'liq. Foli kislota – sariq yoki sarg'ish-zarg'aldoq rangli gigroskopik kristall modda. Suvda va spirtda deyarli erimaydi, ishqor eritmalarida yaxshi eriydi. Foli kislota yangi uzilgan sabzavotlarda (loviya, pomidor, ismaloq), yashil barglarda, shuningdek, hayvonlar jigari va buyragida uchraydi. Bu birikma nuklein kislotalar va oqsillar metabolizmida muhim rol o'ynaydi, organizmning o'sishini boshqaradi. Tibbiyotda jigar kasalliklarini, kamqonlikning ba'zi turlarini davolashda qo'llanadi.

Antranil kislota kristall modda bo'lib, uni *o*-nitrobenzoy kislota bilan qaytarib olish mumkin. Antranil kislota bo'yoq va dorivor moddalar sintezida hamda oziq-ovqat sanoatida keng ishlatiladi.

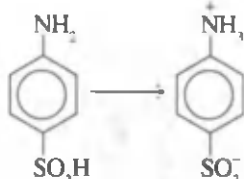


13.3. SULFANIL KISLOTA VA UNING HOSILALARI

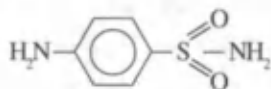
Sulfanil kislota yoki *p*-aminobenzolsulfokislota anilinni sulfolab olinadi:



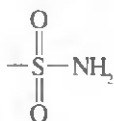
U o'z molekulasida asosli xossaga ega bo'lgan – NH_2 guruh, kislotali xossaga ega bo'lgan – SO_3H guruh saqlagani uchun amfoter xossaga ega va bipolyar ion holida bo'ladi:



Bu kislota ning amidi – sulfanilamid tibbiyotda streptosid nomi bilan qo'llanadi. Streptosid sulfanilamidlar deb ataladigan antibakterial ta'sirga ega bo'lgan dori moddalarning asosi hisoblanadi. Sulfanilamid 1908- yilda sintezlangan bo'lib, uning antibakterial ta'sirga ega ekanligi 1935- yili aniqlangan. U turli streptokokk va pnevmokokk mikroblarini yo'qotishda, hosilalari esa yuqumli kasalliklarni davolashda ishlatiladi:

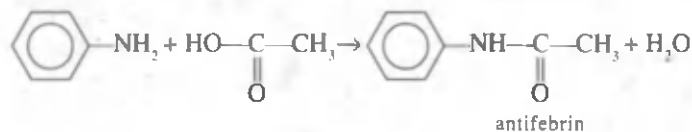


Norsulfazol, etazol, sulfapiridazin, sulfazin, sulfadimetoksin, sulfadimezid sulfanilamid hosilalari bo'lib, ular molekulasida uchun sulfamid guruh xosdir:

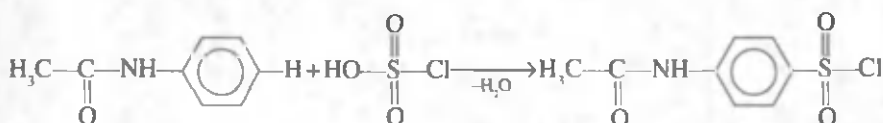


Streptosid dorishunoslik sanoatida ko'p miqdorda sintez qilinadi. Bu sintez bir necha bosqichda analga oshiriladi:

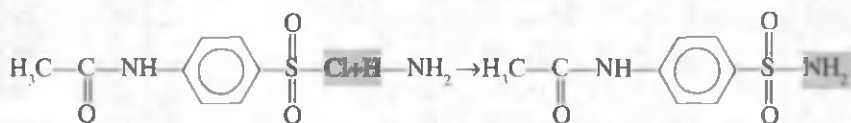
1) anilin molekulasidagi aminoguruhni "himoya qilish" maqsadida anilin asetillanib antifebringa o'tkaziladi:



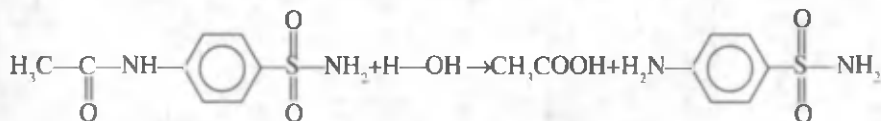
2) antifebringa xlorosulfon kislota ta'sir ettiriladi. Bunda *p*-holatdagi vodorod xlorosulfon kislota qoldig'iga o'rin almashinadi.



3) hosil qilingan birikmaga ammiak ta'sir ettirilsa, xlorosulfon kislota qoldig'idagi galogen aminoguruhga almashinadi va sulfamid hosil bo'ladi:



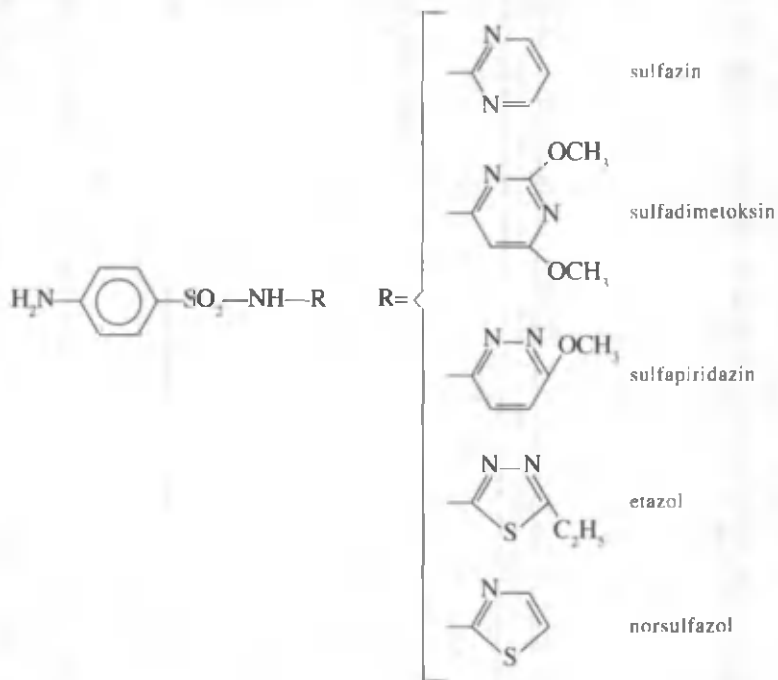
4) olingan amid suyultirilgan kislotalar ishtirokida gidrolizlansa, streptosid va sirka kislota hosil bo'ladi:



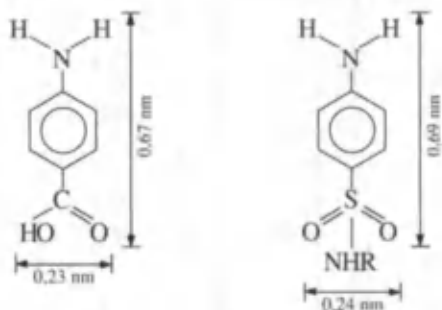
Agar streptosidni emas, balki boshqa sulfanilamid moddalarni sintez qilish lozim bo'lsa, u holda reaksiyaning 3- bosqichida *p*-asetaminobenzosulfoxloridga ammiak emas, balki tegishli amin R-NH₂ ta'sir ettiriladi.

Streptosidning qo'shimcha zararli ta'sir qilish xususiyati mavjudligi sababli keyingi yillarda streptosid o'rnida uning hosilalari keng qo'llanil-

moqda. Bu hosilalar ichida geterohalqali birikmalar qoldig'ini saqlagan sulfanilamid moddalari eng katta faollikni namoyon qiladi. Masalan:

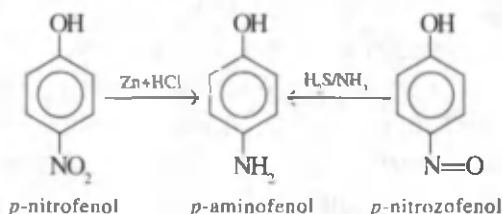


Sulfanilamid moddalarning antibakterial ta'siri ularning *p*-aminobenzoy kislota nisbatan antimetabolit ekanligiga asoslangan. Buning sababi, *p*-aminobenzoy kislota mikroorganizmlarda foli kislotaning biosintezida ishtirok etadi. Sulfanil kislota amidi tuzilishi jihatdan *p*-aminobenzoy kislota juda o'xshash, shuning uchun odamga sulfanilamid moddasi berilganda sulfanilamid qismi *p*-aminobenzoy kislota o'rniga kirib, foli kislota biosintezini to'xtatib qo'yadi. Foli kislotasiz mikroorganizmlar yashay olmaydi va ular nobud bo'ladi:



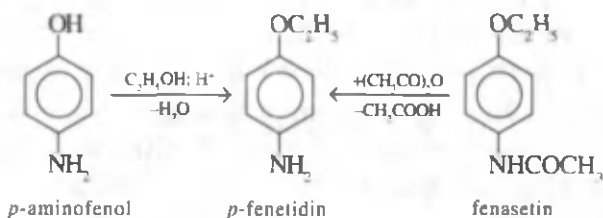
13.4. *p*-AMINOFENOL VA UNING HOSILALARI

Anilin molekulasida halqasidagi vodorod atomlari gidroksilga almashtirilsa, turli aminofenollar hosil bo'ladi. Ulardan eng ahamiyatlisi *p*-aminofenoldir. *p*-aminofenol *p*-nitrofenol yoki *p*-nitrozofenolni qaytarib olinadi.

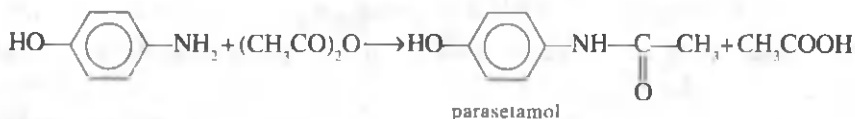


p-aminofenol amfoter birikma, u kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham tuzlar hosil qiladi, suvda yaxshi eriydi. +M ta'sir tufayli gidroksil va aminoguruhlar halqadagi elektron zichlikni ko'paytirib *p*-aminofenolning reaksiya qobiliyatini oshiradi. *p*-aminofenol juda oson oksidlanadigan modda, shuning uchun fotografiyada ochiltirgich sifatida keng ishlatiladi. *p*-aminofenol ham aminoguruh, ham fenol gidroksili hisobiga turli-tuman reaksiyalarga kirishib, har xil birikmalar hosil qiladi. Ular ichida eng ahamiyatlisi *p*-fenetidin, fenasetin va parasetamoldir.

p-aminofenol etil spirt bilan eterifikatsiya qilinsa, *p*-aminofenolning etil efiri, ya'ni *p*-fenetidin hosil bo'ladi. *p*-fenetidin asetillanganda isitma tushiradigan va og'riqni qoldiradigan modda – fenasetin olinadi:



Parasetamol *p*-aminofenolning *p*-asetilli hosilasidir. Uni olish uchun *p*-aminofenol sirka anhidrid bilan asetillanadi:



Parasetamol tibbiyotda og'riq qoldiruvchi va isitma tushiruvchi modda sifatida keng ishlatiladi.

14- bob

BIOLOGIK MUHIM GETEROHALQALI BIRIKMALAR

14.1. GETEROHALQALI BIRIKMALAR TASNIFI VA UMUMIY TA'RIFI

Molekulasida uglerod atomlaridan tashqari bir yoki bir necha boshqa element atomlari bo'lgan yopiq zanjirli birikmalar geterohalqali birikmalar deyiladi. Halqadagi ugleroddan boshqa element atomlari geteroatomlar (yunoncha geteros – har xil, turli demakdir) deyiladi. Geterohalqaning hosil bo'lishida ikki va undan ortiq valentli har bir element ishtirok etishi mumkin deb ayta olamiz. Lekin geterohalqali birikmalardan eng barqarori, keng tarqalgani, yaxshi o'rganilgani va ahamiyatlisi tarkibida azot, kislorod va oltingugurt saqlagan geterohalqali birikmalardir. Geterohalqali birikmalarning halqalari uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli bo'lishi mumkin. Geterohalqali birikmalarning besh va olti a'zoli halqadan tashkil topganlari keng tarqalgan. Buning sababi shuki, bunday halqalardan iborat moddalar barqaror, chunki ularda Bayer nazariyasiga binoan kuchlanganlik eng kam bo'ladi.

Bundan tashqari, geterohalqa hosil bo'lishida ishtirok etgan geteroatom yoki geteroatomlarning soniga ko'ra, geterohalqalar bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli bo'lishi mumkin.

Geterohalqali birikmalarning halqalari to'yingan va to'yinmagan, oddiy yoki kondensatlangan bo'ladi.

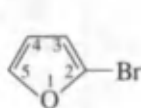
Ushbu kursda biz besh va olti a'zoli bir va ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar hamda ularning benzol halqasi bilan kondensirlanishidan hosil bo'lgan sistemalar bilan tanishamiz.

Geterohalqali birikmalarning ahamiyati nihoyatda katta. Qon gemi, yashil o'simliklarning xlorofili, nuklein kislotalar, ko'pgina vitaminlar, antibiotiklar, alkaloidlar va bir qator dorilar, bo'yoqlar, insektisidlar molekulasida geterohalqalar saqlanadi.

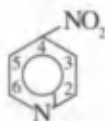
Geterohalqali birikmalar ham ochiq zanjirli birikmalar, aromatik birikmalar kabi galogenli hosilalar, spirtlar, aldegidlar, kislotalar va hokazo hosilalarga bo'linadi.

Odatda, geterohalqali birikmalarning empirik nomlari – pirrol, tiofen, piridin va boshqalar keng ishlatiladi. Xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuyiga ko'ra nomlashda ham geterohalqaning empirik nomi asos

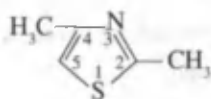
qilib olinadi, halqadagi o'rinbosarlarning holati esa raqam bilan ko'rsatiladi. Kondensatlanmagan geterohalqali birikmalarda halqadagi atomlarni tartibli raqamlash geteroatomdan boshlanib, geteroatom bir raqami bilan belgilanadi. Masalan:



2-bromofuran



4-nitropiridin



2,4-dimetil tiazol

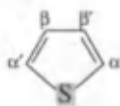


tiazin

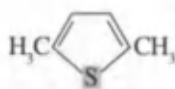
Agar halqada bir necha har xil geteroatomlar bo'lsa, unda avval O ga 1, keyin C ga 2, so'ngra N ga 3 raqamlar qo'yib chiqiladi, ya'ni ularni tartibli raqamlash kisloroddan boshlanib, oxiri azotda tamom bo'ladi.

Geterohalqada ikkilamchi va uchlamchi azot atomlari bo'lsa, ikkilamchi azot 1 raqami bilan belgilanadi. Demak, ikki va undan ortiq geteroatomli geterohalqalar O, S, NH, N-tartibiga rioya qilingan holda tartibli raqamlanadi.

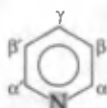
Bir geteroatomli geterohalqali birikmalarni rasional nomlar majmuiga ko'ra nomlashda ham empirik nomlar asos qilib olinadi. Besh a'zoli geterohalqalardagi 2- va 5- holatlar α , α' - bilan, 3- va 4- holatlar β , β' - bilan, olti a'zoli geterohalqalardagi 2- va 6- holatlar α , α' bilan, 3- va 5- holatlar β , β' - bilan, 4- holat esa γ bilan belgilanadi:



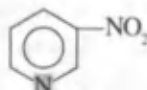
tiofen



α, α' -dimetil tiofen

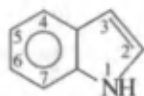


piridin



β -nitropiridin

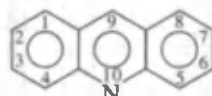
Kondensatlangan sistemada geteroatom halqalar tutashgan joyda turmagan bo'lsa, tartibli raqamlash halqalar tutashgan joyning yaqinida turgan atomlardan boshlanadi va bunda geteroatomga eng kichik raqam to'g'ri kelishi kerak:



indol



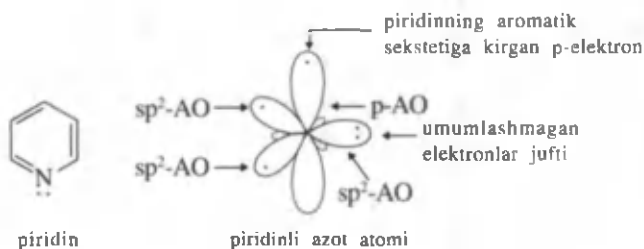
izoxinolin



akridin

Agar geteroatom ikki tomondan karbohalqali halqalar bilan tutashgan bo'lsa, eng katta raqam geteroatomga to'g'ri keladigan qilib raqamlanadi (akridin molekulasiga qarang).

To'yingan geterohalqali birikmalar kimyoviy xossalari jihatdan o'ziga to'g'ri keluvchi ochiq zanjirli birikmalardan deyarli farq qilmaydi. Besh va olti a'zoli O, N, S- geteroatomlari saqlagan to'yinmagan geterohalqali birikmalar aromatiklikning mezoniga mos keladi. Biroq, molekulada geteroatomning mavjudligi elektron zichlikning notekis taqsimlanishiga olib keladi. Geteroatomning, masalan, azotning halqaga ta'siri uning aromatik sekstet hosil bo'lishida bitta yoki ikkita p-elektron qo'shganiga bog'liq holda o'zgaradi. Chunonchi, piridin molekulasida azot atomi sp^2 -gibridlangan holda bo'lib, uning uchta sp^2 -gibridlangan orbitalaridan ikkitasi σ - bog'larni hosil qiladi. U aromatik sekstet hosil bo'lishida bitta p-elektron bilan ishtirok etadi:



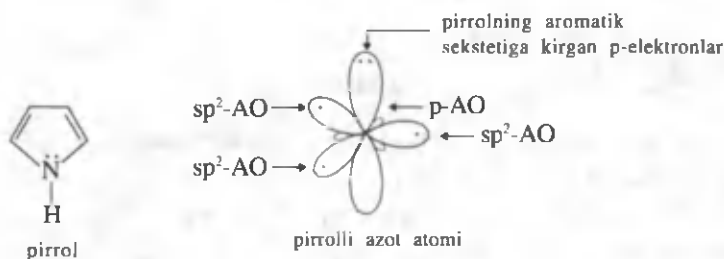
piridin

piridinli azot atomi

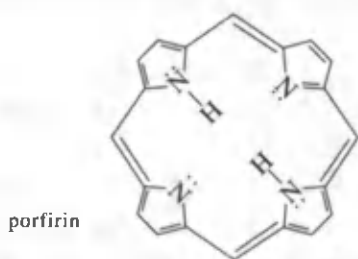
O'z-o'zidan tushunarliki, sp^2 -gibridlangan orbitaldagi umumlashmagan erkin elektronlar jufti piridinning asos xossasini belgilaydi. Yuqorida keltirilgan elektron tuzilishga ega bo'lgan azot atomini piridinli azot atomi deb atash qabul qilingan. Piridinli azot atomi uglerod atomlariga nisbatan ko'proq elektromanfiylikka ega bo'lgani uchun aromatik halqa uglerod atomlarining elektron buluti zichligini anchagina kamaytiradi. Shuning uchun piridinli azot atomi saqlagan sistemalar p-yetishmovchi sistemalar deyiladi.

Pirrol molekulasida aromatik sekstet hosil bo'lishi uchun azotning gibridlashmagan p-orbitalida joylashgan umumlashmagan elektronlar jufti qatnashadi. sp^2 -gibridlangan orbitalarda joylashgan uchta elektron

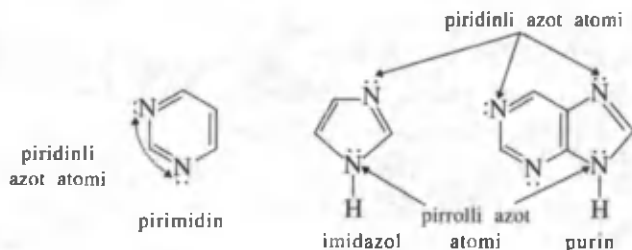
uchta σ -bog'ning hosil bo'lishida ishtirok etadi. Mana shunday elektron tuzilishga ega bo'lgan azot atomi pirrolli azot atomi deb ataladi. Pirrol molekulasida oltita elektronli π -bulut halqaning beshta atomida taqsimlangan, shuning uchun pirrol π -ortiqcha sistemaga kiradi. Bunday sistemaga furan va tiofen ham kiradi:



Pirrol va uning qaytarilish mahsulotlari har xil tabiiy birikmalar tarkibiga kiradi. Ulardan eng ahamiyatligi porfirinlar bo'lib, porfirinlar xlorofili va qon gemining asosini tashkil etadi. Porfirinlar asosida, o'z navbatida, aromatik tabiatli geterohalqali sistema – porfin yotadi. Porfinning yassi makrohalqasi 26 ta l- elektrondan tashkil topgan o'zaro ta'sirlashgan sistemadir (11 ta qo'shbog' va 2 ta pirrolli azot atomlarining umumlashmagan elektronlar jufti). Mezomer energiyaning katta qiymati (840 kJ/mol) porfinning yuqori darajada turg'unligini ko'rsatadi.



Pirimidin, imidazol va geterohalqalardan tashkil topgan kondensatslangan sistema – purin ham aromatik xossaga ega bo'lgan birikmalardir:

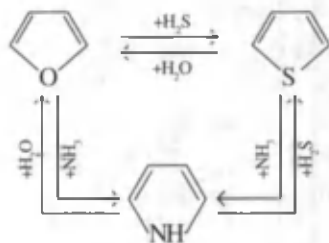


Bu geterohalqali aromatik birikmalar yuqori termodinamik turg'unlikka ega. Ular muhim biologik polimerlar – nuklein kislotalarning tuzilish birliklari sifatida ishtirok etadi.

14.2. BESH A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

14.2.1. Bir geteroatomli besh a'zoli geterohalqali birikmalar

Bir geteroatomli besh a'zoli geterohalqali birikmalarning eng muhim vakillari furan, tiofen va pirroldir. Har uchala geterohalqa bir-biri bilan uzviy bog'langan. Rossiya kimyogari Y.K. Yurev pirrol, furan va tiofen bir-biriga oson aylanishini aniqladi, buning uchun bu moddalarni suv, vodorod sulfid yoki ammiak bilan 400–450°C da katalizator Al_2O_3 ishtirokida qizdirish lozim:



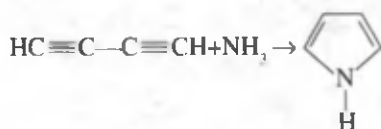
Bu birikmalarning elektron tuzilishi va aromatik xossasi yuqorida ko'rib o'tilgan edi. Furan, tiofen va pirrollarning taqsimlanish (delokallanish) energiyasi (DE) har xil bo'lib, u furan uchun 67,2 kJ/mol, tiofen uchun 117,6 kJ/mol va, nihoyat, pirrol uchun 88,2 kJ/mol qiymatga teng. Demak, bu besh a'zoli geterohalqalardan eng barqarori tiofen bo'lib, u o'z xossalari bilan benzolga juda yaqin turadi. Aksincha, furanning taqsimlanish energiyasi eng kichik qiymatga ega. Shuning uchun ba'zi reaksiyalarda aromatik birikmalardan ko'ra ochiq zanjirli diyen xossalarini ko'proq namoyon qiladi.

Pirrol, furan va tiofen π -ortiqcha geterohalqalarga kiradi, ya'ni ular halqasida elektron zichlik katta, shuning uchun bu birikmalar elektrofil o'rin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan oson kirishadi.

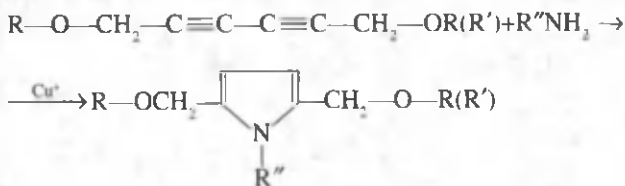
Pirrol. Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqalardan pirrol eng muhim ahamiyatga ega. U yog'sizlantirilgan suyaklarni quruq haydash bilan hosil qilinadi. Pirrol, shuningdek, suyak moyidan ham ajratib

olinishi mumkin. Sanoatda pirrol Yurev usulida furanga ammiak ta'sir ettirib olinadi.

Hozir pirrol diasetilenga ammiak ta'sir ettirib olinmoqda:



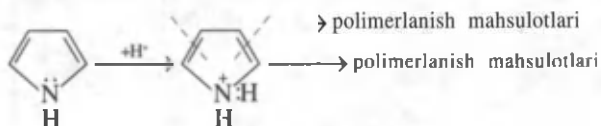
Pirrolning almashingan 1, 2, 5-uchhosilari esa quyidagi dipropargil efirlarga birlamchi aminlar ta'sir ettirib olinadi:



Pirrol 130°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan rangsiz suyuqlik, havoda qo'ng'ir tusga kiradi (oksidlanadi). Pirrolning hidi xloroform hidini eslatadi.

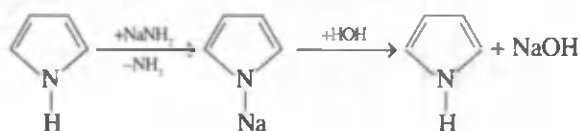
Pirrol bir vaqtning o'zida ham kuchsiz asosli, ham kuchsiz kislotali xossaga ega. Pirrolning juda kuchsiz ifodalangan asosli xossasini azot atomidagi erkin elektronlar juftining halqadagi ikkita konyugirlangan qo'shbog'larning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi bilan tushuntirish mumkin. Bunday ta'sirlashuv natijasida halqa "aromatik tabiatga" ega bo'lib qoladi va oqibatda protonning azot atomiga birikishi qiyinlashadi.

Kuchli kislotalar pirrolni juda tez smolaga aylantiradi, bunda pirrol polimerlanadi. Bu hodisani asidofoblik deb, kuchli kislotalar ta'sirida polimerlanadigan moddalar esa asidofob moddalar deb ataladi. Kuchli kislotalar pirrolga ta'sir qilganda kislota protoni geteroatomning elektronlar juftiga birikadi, natijada elektronlarning "aromatik seksteti" buziladi, aromatik xossa yo'qoladi va pirrol xuddi konyugirlangan diyen birikmalar kabi polimerlanadi:

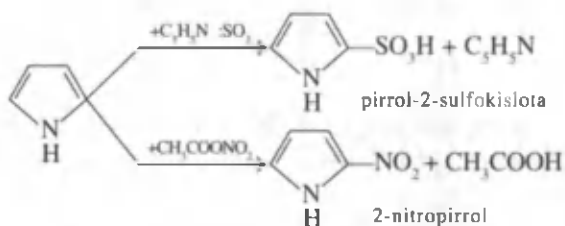


Pirrol va uning xosilalari aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi – oson galogenlanadi, nitrolanadi va sulfolanadi.

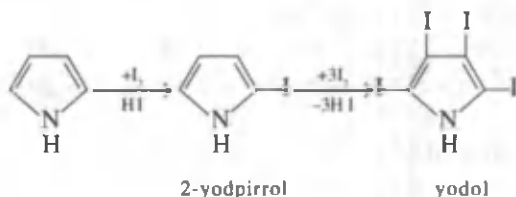
Yuqorida aytib o'tilganidek, pirrol "asidofob" bo'lgani uchun sulfolash va nitrolashda N-piridinsulfotrioksid va asetilnitrat ishlatiladi:



Pirrolning kuchsiz kislotali xossasi uning natriy, kaliy, natriy amid, kuchli KOH eritmasi ta'sirida imin guruhidagi (-NH) vodorodning metallga almashinishida namoyon bo'ladi. Bunda hosil bo'ladigan pirrolnatriy yoki pirrol kaliy suv bilan oson parchalanib, yana dastlabki pirrol va ishqoriy metall gidroksidiga aylanadi:

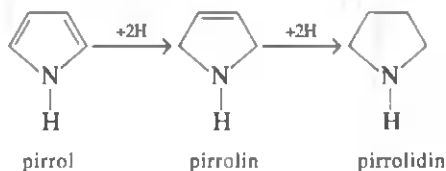


Galogenlanganda, masalan, yodlanganda, dastlab 2-yodpirrol, so'ngra 2,3,4,5-tetrayodpirrol hosil bo'ladi:

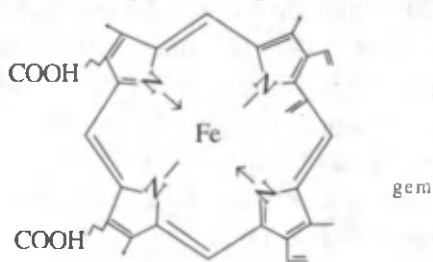


2,3,4,5-tetrayodpirrol tibbiyotda yodol nomi bilan antiseptik modda sifatida ishlatiladi.

Pirrol yumshoq sharoitda ($\text{Zn} + \text{HCl}$) qaytarilganda molekulaga ikkita vodorod atomi birikib pirrolin yoki digidropirrol hosil bo'ladi. Kuchliroq qaytarilish sharoitida (masalan, HI ta'sir ettirilganda) to'liq gidrogenlanish ketib pirrolidin yoki tetragidropirrol hosil bo'ladi:

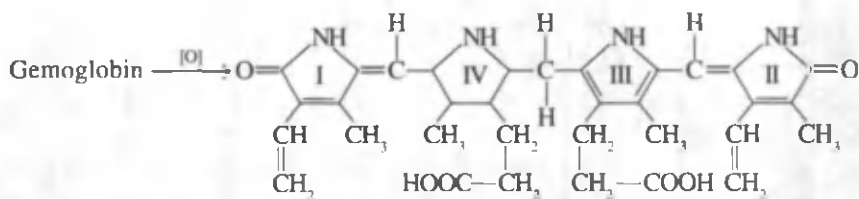


Ikkita vodorod atomi birikishi natijasidayoq, ya'ni pirrolin hosil bo'lishi bilanoq, geterohalqaning xossalari keskin o'zgarish ro'y beradi: pirrolning aromatik xossasi, shuningdek, uning kuchsiz asosli xossasi yo'qoladi. Hosil bo'lgan pirrolin to'yinmagan yog' qatori aminlariga o'xshash kuchli asosli xossaga ega. Pirrolidin esa to'yingan aminlarning xossalari ega kuchli asosdir. Pirrolidin 88°C da qaynaydigan, suvda eriydigan suyuqlik. Uning halqasi nikotin, atropin, kokain kabi alkaloidlar molekulasida, shuningdek, oqsillarning tuzilishida ishtirok etadigan ba'zi aminokislotalar molekulasida saqlanadi. Avval aytib o'tilganidek, pirrol va uning qaytarilish mahsulotlari tabiiy birikmalar bo'lgan porfirinlar tarkibiga kiradi. Porfirinlar asosida aromatik tabiatli geterohalqali sistema – porfin yotadi. Porfirinlar porfin hosilalari bo'lib, ularda pirrol halqasidagi vodorodlar turli guruhlar ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) ga qisman yoki to'liq almashingan bo'ladi. Porfirinlar tabiatda metallar bilan kompleks birikmalar holida uchraydi. Porfirinning magniy metali bilan hosil qilgan kompleksi xlorofill molekulasining asosida yotadi. Porfirinlarning temir metali bilan hosil qilgan komplekslari gemoproteidlarning prostetik guruhi vazifasini o'taydi. Gemoproteidlarga kislorod tashuvchi oqsillar, jumladan gemoglobin, sitoxromlar va katalaza, peroksidaza kabi ba'zi bir fermentlar kiradi. Ikki valentli temir ioni saqlovchi porfirin hosilalari gemlar deb ataladi. Gemoglobinning oqsil bo'lmagan qismi gemlarga misol bo'lishi mumkin. Gem molekulasida pirrol halqalarining to'rtta azot atomi yassi kvadrat hosil qilib, uning o'rtasida temir joylashgan:



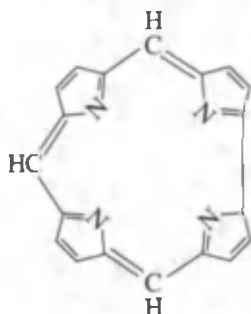
Sitoxromlar organizmda elektronlarni oksidlanayotgan substratdan kislorodga tashiydi.

Pirrol yadrosi o't suyuqligi pigmentlari tarkibiga ham kiradi. O't suyuqligi pigmentlari o'z navbatida organizmda gemoglobinning biologik oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi. Bunda pirrol halqalari yopiq halqa tarzida birikkan tetrapirrol sistema uzilib, chiziqli tarzda bog'langan tetrapirrol sistemaga o'tadi. O't suyuqligi pigmentlarining vakili bilirubindir:



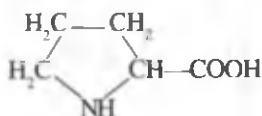
Bilirubin – zarg'aldoq rangli modda. suvda erimaydi, ammo ishqorlarda oson eriydi. Sariq kasalligida gem saqlovchi oqsillarning haddan tashqari ko'p pachalanishi natijasida qonda o't suyuqligi pigmentlari, jumladan, bilirubin ko'payib ketadi, bu esa terining sarg'ayib ketishiga olib keladi.

Korrin halqasi porfin halqasi kabi yopiq tetrapirrolli sistemani saqlaydi, biroq porfindan farqli ravishda ikkita pirrol halqa o'zaro uglerod atomi hilan emas, balki bevosita birikkan bo'ladi:



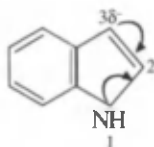
Korrin halqasi B_{12} vitamin molekulasining tarkibiga kirib, uning to'rtta azot atomi kobalt bilan bog'langan bo'ladi. Kobalt esa o'z navbatida sianid guruh bilan bog'langan, shunga ko'ra B_{12} vitamin siankobolamin deb ham ataladi. B_{12} vitamin tarkibida yana ribofuranoza, benzimidazol halqasi, fosfat kislotasi qoldig'i va ba'zi boshqa qoldiqlar saqlanadi. Bu vitamin organizmda normal qon ishlab chiqarish uchun zarur. U, shuningdek, kichik miqdorda xavfli kamqonlilikni davolashda ham qo'llanadi.

Prolin yoki α -pirrolidinkarbon kislotasi – oqsil moddalarning gidrolizida hosil bo'ladigan aminokislotadir:



Prolin, shuningdek, har xil usullar bilan sintez qilingan. Tabiiy prolin 220–222°C da suyuqlanadi, qutblangan nur tekisligini chappa buradi. Prolin qoldig'i qimmatbaho antibiotik modda – C gramisidini molekulasining tarkibiga kiradi.

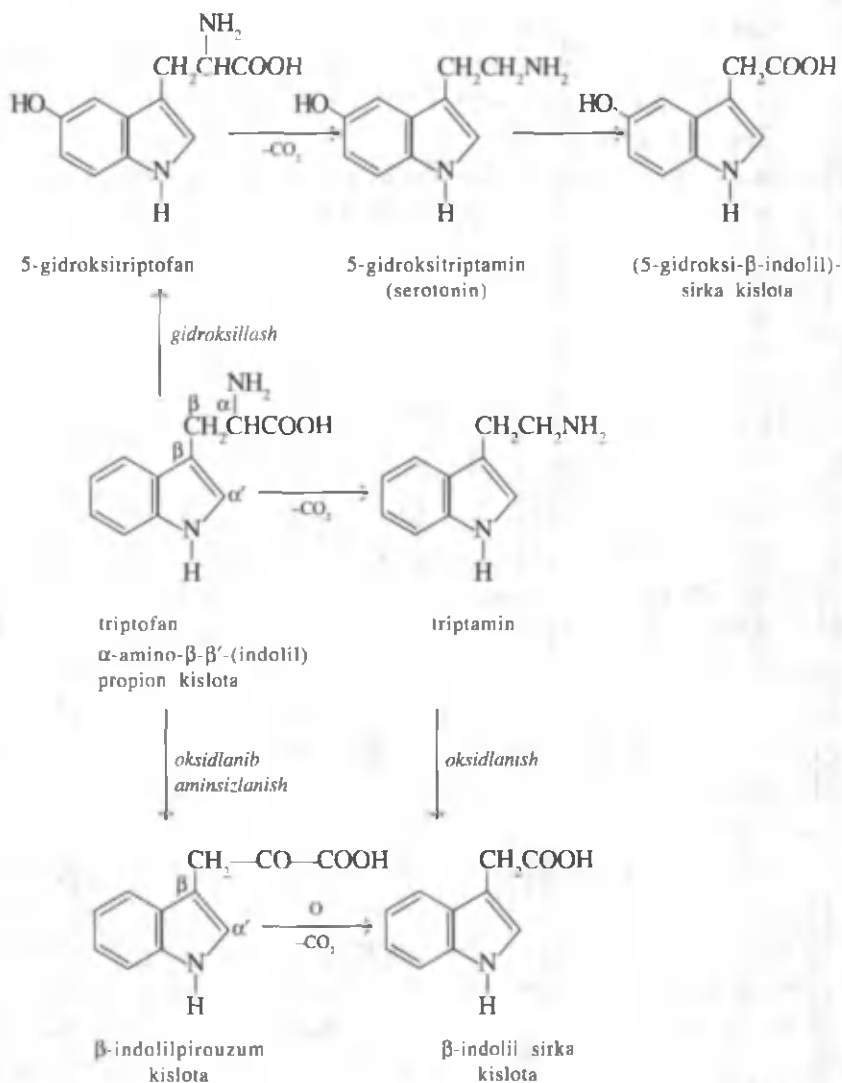
Indol. Qator muhim birikmalarda pirrol halqasi benzol halqasi bilan kondensirlangan holda uchraydi. Bunday kondensatlangan sistema indol yoki benzpirrol deb ataladi:



Indol 52°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, u toshko'mir smolasida va jasmin, apelsin, oq akasiya gullarining efir moylari tarkibida uchraydi. Indol aromatik xossaga ega. Uning umumlashgan π -sistemi 10 ta π -elektronidan ($4n + 2$, $n = 2$) tashkil topgan. Kimyoviy xossalari bo'yicha indol pirrolga juda o'xshash. U amalda asosli xossaga ega emas, asidofob, kuchsiz kislotali xossaga ega, havoda oksidlanishi tufayli qorayadi. Indol elektrofil o'rin olish reaksiyalariga faol kirishadi, bunda birinchi navbatda pirrol halqasining β -holatdagi vodorod o'rin almashinadi.

Indol halqasi qator biologik faol birikmalar molekulasida uchraydi.

Triptofan – α -amino- β -(β' -indolil)-propion kislota; o'simlik va hayvon organizmidagi polipeptidlar tarkibiga kiruvchi aminokislota. U eng muhim almashinmaydigan aminokislota bo'lib, odam ovqatining zaruriy qismidir. Triptofan metabolizmining muhim yo'nalishida triptofan dastlab gidroksillanib 5-gidroksitriptofanga o'tadi. Keyin u dekarboksillanib 5-gidroksitriptamin (serotonin)ga aylanadi. Serotonin hayotiy jarayonlarda sezilarli rol o'ynaydi. U hosh miya neyro-mediatorlaridan biri deb taxmin qilinadi. Organizmda serotonin almashinuvining buzilishi shizofreniya kasalligining kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Normal holatda serotonin (5-gidroksi- β -indolil) sirka kislota-gacha oksidlanadi va siydik bilan organizmdan chiqarib yuboriladi:

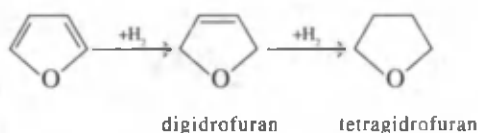


Triptofan metabolizmining boshqa yo'nalishida β -indolilsirka kislota (geteroauksin)ga aylanadi. Bu esa o'z navbatida quyidagi ikki usul bilan amalga oshiriladi. Birinchi va asosiy usul bo'yicha triptofan dastlab oksidlanib aminsizlanadi. Bunda β -indolilpirouzum kislota hosil bo'ladi. Bir vaqtning o'zida β -indolilpirouzum kislota shu sharoitda dekarboksilaniib β -indolilsirka kislotaga aylanadi. Ikkinchi usulda triptofan avval triptaminga aylanib, so'ngra triptamindan β -indolilsirka kislota hosil bo'ladi.

Geteroauksin o'simliklar gormoni vazifasini bajaradi. Geteroauksin o'simliklar o'sishini tezlashtiruvchi tabiiy moddalar guruhiga kiradi va qishloq xo'jaligida keng qo'llaniladi.

Furan va uning hosilalari pirrol va uning hosilalarini eslatadi. Furan xloroform hidli, rangsiz, harakatchan suyuqlik, 320°C da qaynaydi, suvda erimaydi, havoda oksidlanib qorayadi. Elektrofilyk o'rinish reaksiyalariga kirishadi. U ham asidofob birikma, shuning uchun nitrolash va sulfolash reaksiyalarida mineral kislotalar emas, balki *p*-piridinsulfotrioksid va asetilnitrat qo'llanadi. Bunda o'rinbosarlar pirroldagi kabi α -holatga boradi.

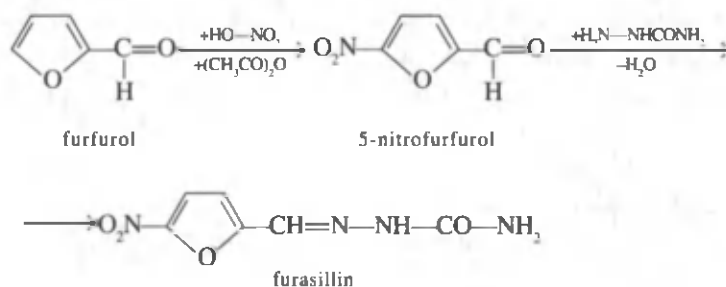
Furan nikel katalizatori ishtirokida gidrogenlanib tetragidrofuranga aylanadi:



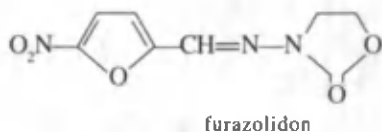
Tetragidrofuran ochiq zanjirli oddiy efir xossalariga ega bo'lib, inert erituvchi sifatida keng ishlatiladi. U aromatik xossaga ega emas.

Furfurol – furanning muhim hosilasi. U pentozalarni kislotalar bilan qizdirilganda hosil bo'ladi. Furfurol moysimon suyuqlik, suvda yomon eriydi, 162°C da qaynaydi, havoda oson oksidlanib, qora smolaga aylanadi.

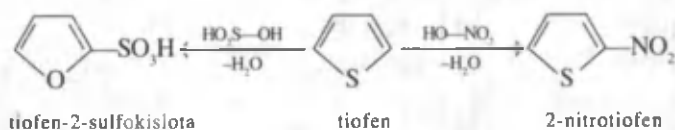
Furfurol kimyoviy xossalari jihatdan benzaldegidga o'xshash. U aldegidlarga xos bo'lgan hamma reaksiyalarga kirishadi. Furfurol kuchli bakterisid xossalarga ega bo'lgan furan qatori 5-nitroxosilalari sintezlanadi. Shunday moddalardan tibbiyotda furasillin va furazolidon ishlatiladi. Furasillinni sintezlash uchun furfurol sirka angidridi ishtirokida nitrat kislota bilan nitrolanib 5-nitrofurfurolga o'tkaziladi. So'ngra 5-nitrofurfurol semikarbazid bilan reaksiyaga kiritilib, furasillin hosil qilinadi.



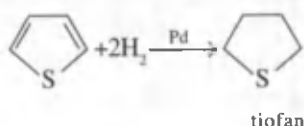
Furazolidon ham furasillin kabi sintezlanadi, u quyidagi tuzilishga ega:



Tiofen – rangsiz suyuqlik. U toshko‘mir qatronidan olinadi. Tiofen fizik va kimyoviy xossalari bo‘yicha benzolga juda yaqin. Getero-halqali birikmalar orasida “aromatik” xossa eng kuchli namoyon bo‘ladigani tiofendir, chunonchi, tiofen molekulasida ikki valentli oltingugurt bo‘lishiga qaramay, oksidlovchilar ta‘siriga chidamli, biriktirib olish reaksiyalariga qiyin, elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga esa oson kirishadi. Mineral kislotalar ta‘siriga turg‘un. Tiofenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri sulfat kislota bilan sulfolash, nitrat kislota bilan nitrolash mumkin. Bunda tegishli ravishda tiofen-2-sulfokislota va 2-nitrotiofen hosil bo‘ladi:



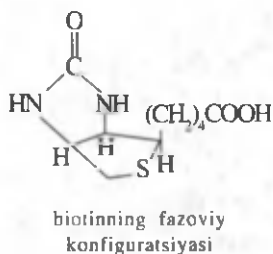
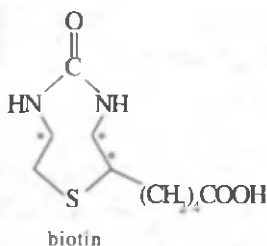
Tiofen palladiy ishtirokida 2–4 atm bosim ostida vodorodni biriktirib olib, tetragidrotiofen – tiofanga aylanadi:



Tiofen tibbiy modda – ixtiol tarkibida uchraydi. Ixtiol yallig‘lanishga qarshi, antiseptik ta‘sirga ega. U ba‘zi teri kasalliklarini, jumladan, saramasni davolashda ishlatiladi.

Tiofen hosilalariga yana biotin (H vitamin) kiradi. Ovqatda biotin etishmasa, organizmda oqsil va yog‘larning almashinuvi buziladi va turli teri kasalliklari paydo bo‘ladi.

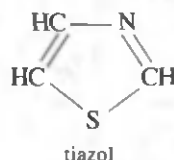
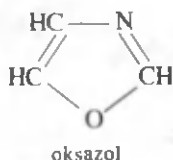
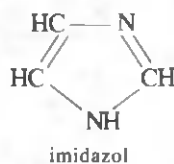
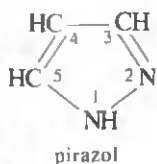
Biotin molekulasi ikki halqali sistema bo‘lib, unda α -holatda valerian kislota qoldig‘i saqlagan tiofan halqasi mochevina bilan kondensirlangan:



Biotin molekulasida uchta xirallik markazi bor, shuning uchun uning sakkizta fazoviy izomeri bo'lishi mumkin. Bu izomerlardan faqat tabiatda topilgan o'ngga buruvchi (+) biotin biologik faollikni namoyon qiladi. (+)-biotinda xirallik markazlari bilan bog'langan uchala vodorod atomlari ham bir-biriga nisbatan sis-konfiguratsiya holatida joylashgan.

14.2.2. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a'zoli geterohalqalar

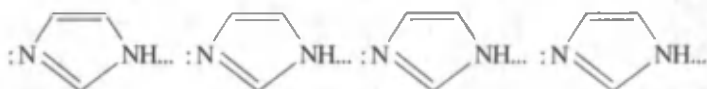
Oralatma qo'shboq' tutgan besh a'zoli halqada bir necha geteroatom bo'lsa, bunday halqada elektron zichlik notekis taqsimlangan bo'ladi. Bu esa ushbu birikmalarning kimyoviy xossalari aks etadi hamda elektrofil va nukleofil hujumning yo'nalishini belgilaydi. Bu birikmalar ichida azollar katta ahamiyatga ega. Eng muhim azollarga imidazol, pirazol, tiazol va oksazol kiradi:



Imidazol va uning hosilalari. Imidazol 90°C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi, qutbsiz organik erituvchilarda yomon eriydigan qattiq modda. Uning molekulasida ikkita azot atomi bo'lib, ulardan biri pirrolli azot atomi, ikkinchisi – piridinli azot atomidir. Pirrolli azot

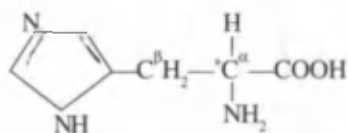
atomi imidazolning kuchsiz kislotali xossasini belgilasa, piridinli azot atomi uning kuchsiz asosli xossalarini belgilaydi. Shunday qilib, imidazol amfoter birikma bo'lib, u kuchli kislotalar bilan ham, ishqoriy metallar bilan ham tuz hosil qiladi.

Tekshirishlar imidazol molekulari assosiasiyalangan holda bo'lib, ular orasida molekulararo vodorod bog'lanishlar mavjudligini ko'rsatdi. Bunday bog'lanishlar 3- holatdagi azot atomining erkin elektron jufti va 1- holatdagi azot atomining vodorodi orasida hosil bo'ladi:



Imidazol aromatik xossaga ega. U elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi – oson galogenlanadi, nitrolanadi va sulfolanadi. Bunda o'rinbosarlar 4-uglerod atomiga kelib joylashadi.

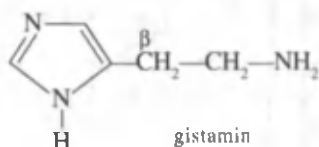
Tabiatda imidazolning katta biologik ahamiyatga ega bo'lgan ko'pgina hosilalari uchraydi. α -aminokislota gistidin va uning dekarboksillanish mahsuloti gistamin ularning eng muhimlaridir. Gistidin yoki β -imidazolil- α -alanin geterohalqali aminokislota bo'lib, oqsil moddalarning gidrolizida hosil bo'ladi. Gemoglobinning oqsil qismi – globinda anchagina miqdorda saqlanadi. Gemoglobin molekulasida globin oqsili gistidindagi imidazol qismining piridinli azot atomi hisobiga gemning temir atomi bilan bog'lanadi:



gistidin

Imidazol halqasining tuzilishidagi o'ziga xoslik gistidinning ba'zi bir fermentativ reaksiyalardagi muhim rolini, jumladan, uning kislotali (pirrolli azot atomi hisobiga) va asosli (piridinli azot atomi hisobiga) katalizni amalga oshirishdagi rolini tushuntirib beradi.

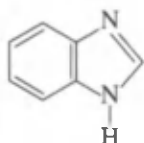
Gistamin yoki β -imidazoletilamin gistidin fermentativ parchalanganda yoki mineral kislotalar bilan qizdirilganda hosil bo'ladi:



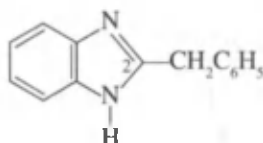
gistamin

Kuchli zaharli modda, kam konsentrasiyada qon bosimini pasaytirish, qon tomirlarni kengaytirish, silliq muskullarni faollash xususiyatiga ega.

Benzimidazol geterohalqa bo'lib, imidazolning benzol bilan kondensirlanishidan hosil bo'lgan. Benzimidazol halqasi B₁₂ vitamin, shuningdek, sintetik preparat – dibazol tarkibiga kiradi. Dibazol kimyoviy jihatdan 2-benzilbenzimidazol bo'lib, qon bosimini tushirish ta'siriga ega:



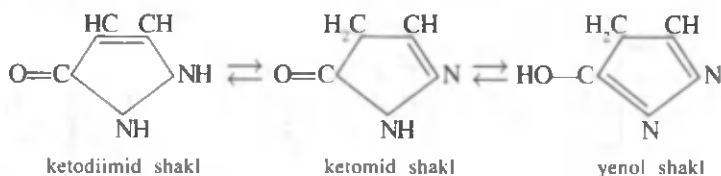
benzimidazol



2-benzilbenzimidazol, dibazol

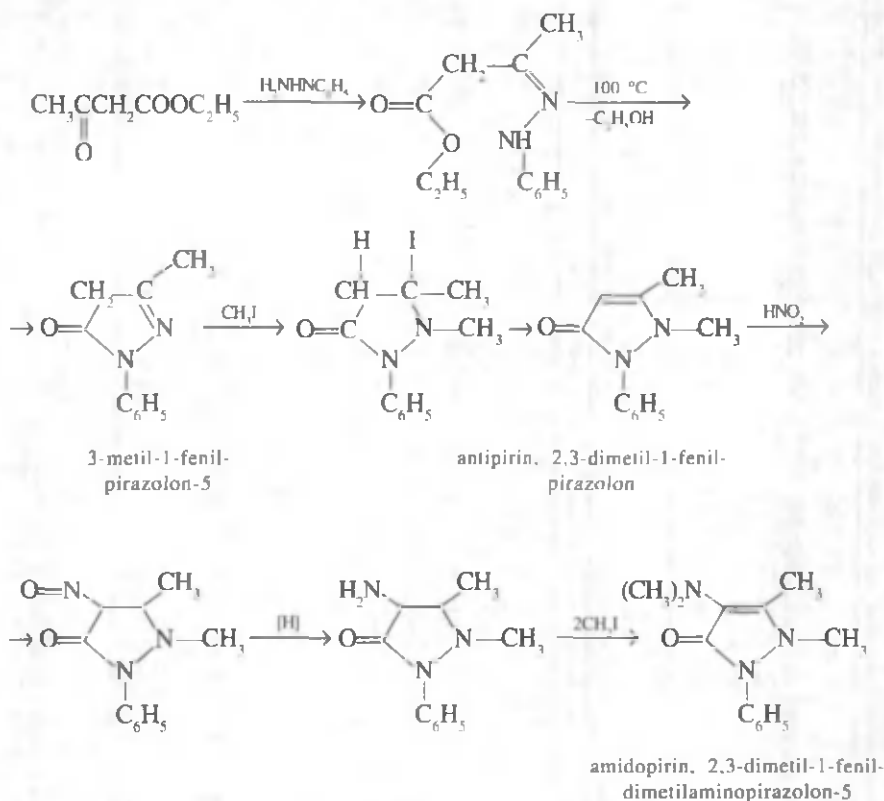
Pirazol va uning hosilalari. Pirazol – imidazol izomer. 69°C da suyuqlanadigan, suv, spirt, efir va benzolda yaxshi eriydigan piridin hidli kristall modda. Kimyoviy xossalari jihatdan pirazol imidazolga yaqin. Imidazol kabi pirazol ham amfoter modda, assosiatlar hosil qiladi. Pirazol aromatik tabiatga ega. U elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Pirazol tegishli kislotalar ta'sirida nitrolanadi va sulfoflanadi, galogenlar ta'sirida galogenlanish reaksiyasiga kirishadi. Bunda o'rinbosarlar 4-uglerod atomiga kelib joylashadi.

Pirazol hosilalari tabiatda uchramaydi, biroq uning asosida muhim dorivor vositalar sintezlangan. Bu dorivor vositalarni pirazonon-5 hosilalari deb ham yuritiladi. Taxmin qilinishicha, pirazonon-5 quyidagi tautomer shakllarda bo'lishi mumkin:

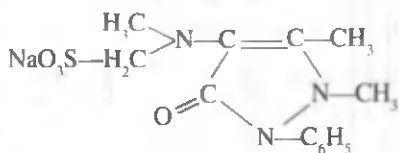


Pirazonon-5 hosilalaridan tibbiyotda antipirin, amidopirin va analgin ishlatiladi. Ularni sintezlash uchun dastlabki modda sifatida asetosirka efir olinadi. Bunda asetosirka efirga fenilgidrazin ta'sir ettirilsa, asetosirka efirning fenilgidrazoni hosil bo'ladi. Asetosirka efir fenilgidrazoni qizdirilganda etil spirt ajralib chiqadi va halqa yopilib 3-metil-1-fenilpirazonon-5 hosil bo'ladi. Olingan mahsulot metillanganda, 2, 3-dimetil-1-fenilpirazonon-5, ya'ni antipirin hosil bo'ladi. Antipirin aromatik tabiatga ega. U nitrozolanganda 4-nitrozoantipirin hosil bo'ladi.

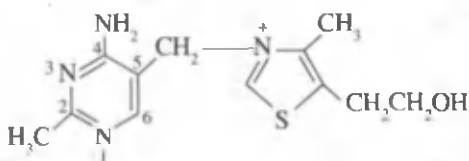
4-nitrozoantipirin qaytarilib 4-aminoantipirin olinadi. Keyin aminoantipirin metillanib 2, 3-dimetil-1-fenil-4-dimetilaminopirazolon-5, ya'ni amidopiringa o'tkaziladi:



Antipirin va amidopirin tibbiyotda isitma tushiruvchi, og'riq qoldiruvchi va tinchlantiruvchi vosita sifatida keng qo'llanadi. Analgin kimyoviy jihatdan amidopirinning sulfohosilasi bo'lib, faolligi va tez ta'sir ko'rsatishi bo'yicha amidopirin va antipirindan afzal.



Tiazol va oksazol – ikkita har xil geteroatom saqlagan besh a'zoli geterohalqalar vakili. Ularni NH guruhi oltingugurtga yoki kislorodga almashingan imidazol hosilasi deb qarash mumkin.



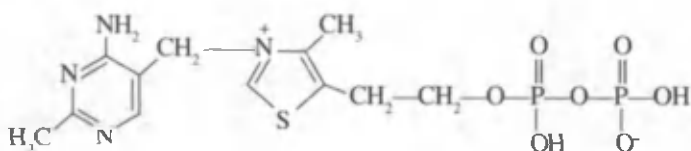
Tiazol halqasi B_1 vitamin (tiamin), koferment kokarboksilaza va dorivor modda norsulfazol tarkibiga kiradi.

B_1 vitamin eng muhim vitaminlardan bo'lib, molekulasida metilen guruh orqali birikkan pirimidin va tiazol halqalarini saqlaydi.

Tiazoldagi azot atomi musbat zaryadlangan bo'ladi (ammoniyli azot). Shuning uchun ham tabiiy manbalardan olingan yoki sintezlangan B_1 vitamin odatda to'rtlamchi ammoniyli tuz (tiaminxlorid yoki tiamin bromid) holida bo'ladi.

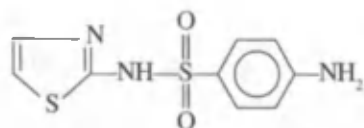
Ovqatda B_1 vitamin yetishmasligi Sharqda "beri-beri" deb ataladigan kasallikning kelib chiqishiga sabab bo'lgan. O'tgan asrda bu kasallik bilan yapon baliqchilari ko'p og'riganlar, chunki ularning ovqatlanish ratsioni asosan tozalangan guruchdan tayyorlanar edi. Keyinchalik B_1 vitamin guruchning qobig'ida ko'p miqdorda saqlanishi aniqlandi.

Organizmda B_1 vitamining bo'lgan ehtiyoji uning koferment kokarboksilazaning tarkibiga kirishi bilan bog'liqligi endi bizga ma'lum. Kokarboksilaza organizmda α -ketonokislotalarning dekarboksillanishida va asetilkoferment A ning sintezida ishtirok etadi. Kokarboksilaza kimyoviy jihatdan tiamin bilan pirofosfat kislotaning murakkab efiridir, ya'ni tiamindifosfatdir:



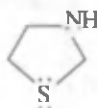
tiamindifosfat (kokarboksilaza)

Norsulfazol, boshqa hamma sulfanilamid moddalar kabi, streptosid hosilasidir:

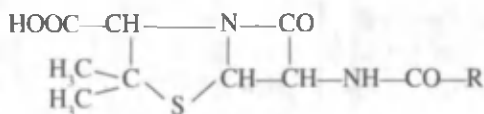


norsulfazol

Norsulfazol tibbiyotda zotiljam, so‘zak, meningit hamda streptokokkli sepsis kasalliklarini davolashda ishlatiladi. To‘liq gidrogenlangan tiazol – tiazolidin halqasi esa penisillin molekulasida saqlanadi:



Penisillin birinchi marta antibiotik modda sifatida V.A. Manassein va N.G. Polotebnov tomonidan aniqlangan. Ular *Penicillium notatum* mog‘orining yiringli yaralarning bitishiga ijobiy ta‘sir qilishini ko‘rsatib berdilar. Ikkinchi jahon urushi vaqtida ingliz olimi Fleming va boshqalar penisillinni ajratib olishga va uning tuzilishini aniqlashga muvaffaq bo‘ldilar. Aniqlanishicha, umumiy tuzilishga ega bo‘lgan bir necha penisillin mavjud bo‘lib, ular faqat radikal (R) bilan farq qilgan ekan:



Penisillin K da $\text{R} = -\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$

Penisillin G da $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

Penisillin F da $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

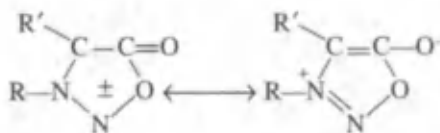
Penisillin V da $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$

Penisillin X da $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

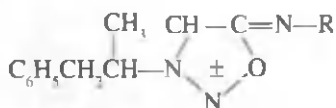
Penisillinlar molekularining asosida o‘ta turg‘un bo‘lmagan to‘rt a‘zoli β -laktam halqasi bilan kondensirlangan tiazolidin halqasi yotadi.

Fenoksimetilpenisillin, ya‘ni radikali $-\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$ bo‘lgan penisillin juda muhimdir, chunki u kislotalarga anchagina turg‘un va shu tufayli og‘iz orqali qo‘llanilishi mumkin.

Uchta geteroatomli besh a‘zoli geterohalqalarning alohida guruhi 1, 2, 3-oksadiazol hosilalari – sidnonlar bo‘lib, ular mezoionli birikmalar qatoriga kiradi. Mezoionli birikmalarning tuzilishini oddiy valent bog‘lar yordamida qoniqarli ifodalash mumkin emas. Ularning tuzilishi, odatda, bir necha ionli formulalarning o‘rtachasi tarzida ifodalanadi, masalan:



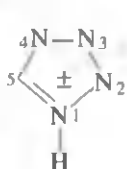
sidnonlar



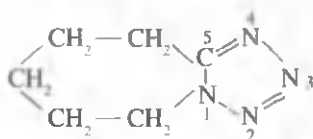
R = H sidnofel
 R = CO—NHC₆H₅ sidnokarb

Ba'zi sidnonlar tibbiyot amaliyotida ruhiy holatni davolashda qo'llanadi. Ana shunday vositalarga sidnonimin hosilalari – sidnofen va sidnokarb kiradi.

To'rt geteroatomli besh a'zoli geterohalqalarning vakili tetrazoldir. Uning hosilasi – 1,5-pentametilentetrazol, ya'ni korazol tibbiyot amaliyotida markaziy nerv sistemasini qo'zg'atuvchi sifatida qo'llanadi:



tetrazol



1,5-pentametilentetrazol
 (korazol)

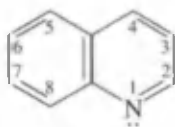
14.3. OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

14.3.1. Olti a'zoli azot atomi saqlagan geterohalqalar

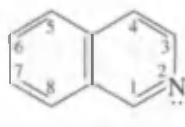
Eng muhim olti a'zoli bitta azot geteroatomi saqlagan birikmalardan biri piridindir. Piridin bilan bir qatorda uning bitta yoki ikkita benzol halqasi bilan kondensirlangan sistemalari ham katta ahamiyatga ega. Bunday kondensirlangan sistemalar xinolin, izoxinolin va akridin deb ataladi.



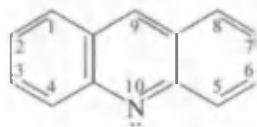
piridin



xinolin



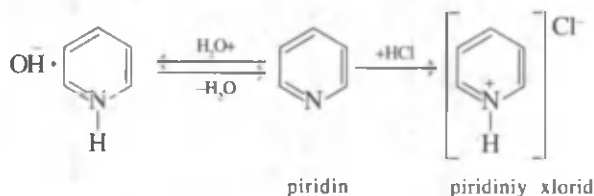
izoxinolin



akridin

Piridin va uning hosilalari. Piridin C_5H_5N – kuchli yoqimsiz hidga ega bo'lgan, $115^\circ C$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. U o'zining gomologlari bilan birga toshko'mir qatronida saqlanadi va undan ajratib olinadi. Suv bilan, shuningdek, bir qator organik erituvchilar bilan xohlagan nisbatda aralashadi. Piridin zaharli modda, uning bug'lari odamning nerv sistemasini og'ir jarohatlaydi.

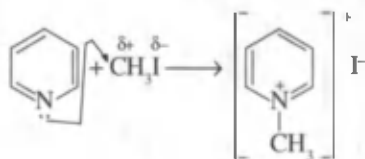
Piridin ham pirrol kabi aromatik sekstetga ega. Aromatik sekstet hosil bo'lishida uglerod atomlari, shuningdek, azot atomi ham bittadan elektron beradi. Pirroldan farqli o'laroq, piridindagi azot atomining erkin elektronlar jufti halqa π -elektronlarining aromatik sekstetini hosil qilishda ishtirok etmaydi. Shuning uchun piridin asosli xossaga ega. Piridinning suvdagi eritmasi lakmusni ko'k rangga bo'yaydi, chunki piridin aminlar kabi suv bilan ammoniy gidroksid $(NH_4^+)OH^-$ ga o'xshash birikma hosil qiladi. Kuchli mineral kislotalar bilan piridin yaxshi kristallanadigan piridiniy tuzlarini hosil qiladi:



Piridin Lyuis kislotalari bilan donor-akseptorli komplekslar hosil qiladi. Misol tariqasida piridinning oltingugurt trioksidi bilan hosil qilgan N-piridinsulfotrioksid $C_5H_5NSO_3$ ni ko'rsatish mumkin.

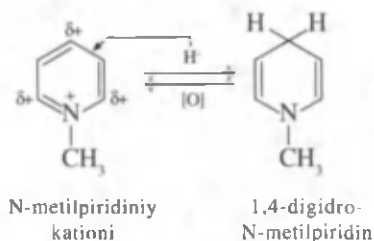
Piridinning asosligi ochiq zanjirli aminlarning asosligidan ancha kam. Bu azot atomi erkin elektronlar juftining sp^2 -gibridlangan orbitalda joylashganligi bilan bog'liq. Piridindagi azot atomi oddiy aminlardagi sp^3 -gibridlangan azot atomiga nisbatan elektromanfiyroq, binobarin, u o'z elektron juftini mustahkamroq ushlab turadi.

Piridin alkilgalojenidlar bilan reaksiyaga kirishganda uning azot atomi nukleofil xossalarini namoyon qiladi. Masalan, piridinga metil yodid ta'sir ettirilsa, to'rtlamchi N-metilpiridiniy yodid tuzi hosil bo'ladi:



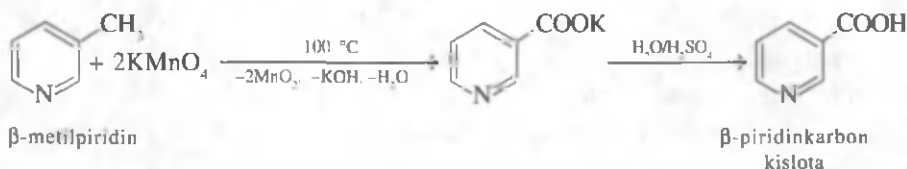
N-metilpiridiniy yodid

Bunday tuzlarda musbat zaryadlangan azot atomi hisobiga piridinning geterohalqasi yana ham elektronodefisit bo'lib, nukleofil hujumga yanada moyil bo'lib qoladi. Chunonchi, kuchli nukleofil gidrid-ionning N-metilpiridiniy kationiga ta'siri uning 1,4-digidro-N-metilpiridingacha qaytarilishiga olib keladi:



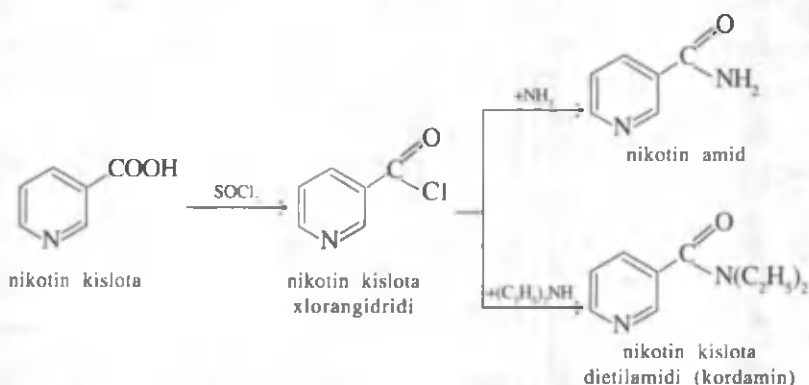
1,4-digidro-N-metilpiridinda aromatiklik buzilgan, shuning uchun uning molekulasida turg'un emas va u qaytar reaksiya – oksidlanish hisobiga yana aromatik holatga o'tishga harakat qiladi. Natijada oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar tarkibiga almashingan piridiniy kationi kirgan muhim koferment NAD^+ ta'sirining andozasidir. Azot uglerodga nisbatan kuchliroq elektromanfiy element bo'lgani uchun halqaning elektron zichligini o'ziga tortadi, natijada uglerod atomlaridagi elektron bulutlarining zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar buluti zichligidan kamayadi. Shuning uchun piridin elektrofil o'rin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan qiyin kirishadi, ammo oson gidrogenlanadi.

Piridin halqasi benzol halqasi kabi oksidlanishga turg'un, ammo uning gomologlari oson oksidlanadi. Bunda tegishli piridinkarbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, β -metilpiridin (β -pikolin) oksidlanganda β -piridinkarbon (nikotin) kislotaga aylanadi:

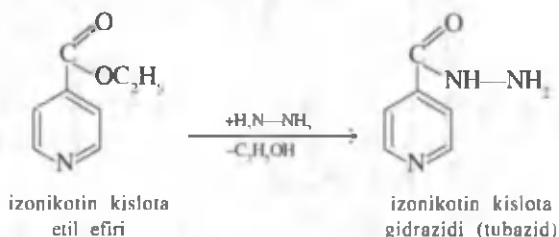


Nikotin kislotasi va uning amidi nikotinamid tibbiyotda pellagra kasalligini davolashda qo'llanadigan PP vitaminning ikkita shakli sifatida ma'lum. Nikotinamid organizmda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini boshqaradigan ferment sistemalar tarkibiga kiradi. Nikotin kislotaning dietilamidi – kordiamin esa markaziy nerv sistemasining

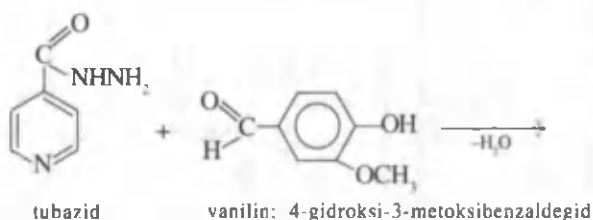
faoliyatini uyg'unlashtiradi. Nikotinamid va kordiamin nikotin kislotadan quyidagicha sintezlanishi mumkin:

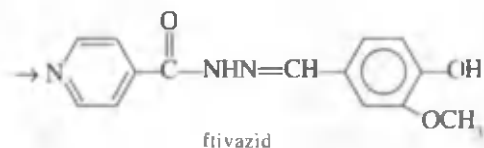


Yuqorida β-pikolin oksidlanganda nikotin kislota hosil bo'lishini ko'rgan edik. Xuddi shunga o'xshash γ-pikolin, ya'ni β-metilpiridin oksidlansa γ-piridinkarbon kislota, ya'ni izonikotin kislota hosil bo'ladi. Keyingi vaqtda izonikotin kislota hosilalari – izonikotinoilgidrazidlar katta ahamiyat kasb etmoqda. Ana shunday hosilalarga misol qilib sil kasalligini davolashda ishlatiladigan modda – tubazid (izoniazid)ni ko'rsatish mumkin. Tubazid yoki izonikotin kislota gidrazidi quyidagicha sintez qilinadi. Buning uchun izonikotin kislota olib, unga dastlab tionil xlorid, so'ngra etil spirt va nihoyat, gidrazin ta'sir ettiriladi:



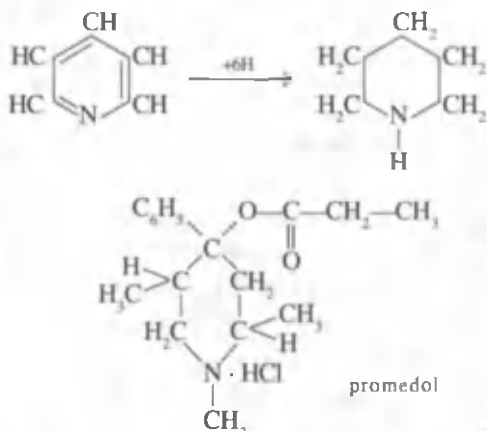
Tubazid anchagina zaharli. Tubazidning zaharligini kamaytirish uchun unga aromatik aldegid – vanilin ta'sir ettiriladi. Bunda hosil bo'lgan gidrazon ftivazid deb ataladi:





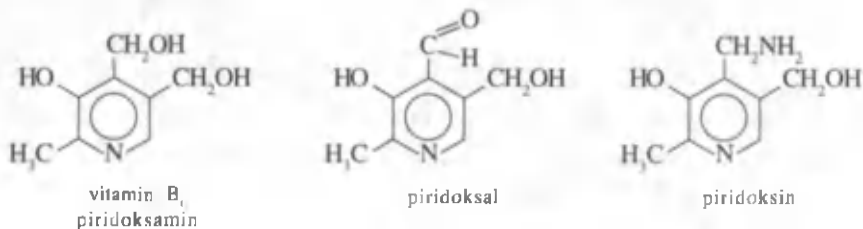
Ftivazidning silni davolashdagi faolligi PASK va streptomitsinning faolligidan ham yuqori.

Piridin katalitik qaytarilganda asta-sekin vodorodning birikishi sodir bo'lib, pirovardida oltita vodorod atomining birikishi natijasida piperidin hosil bo'ladi. Piperidin halqasi eng muhim og'riq qoldiruvchi modda – promedol molekulasining asosini tashkil qiladi:



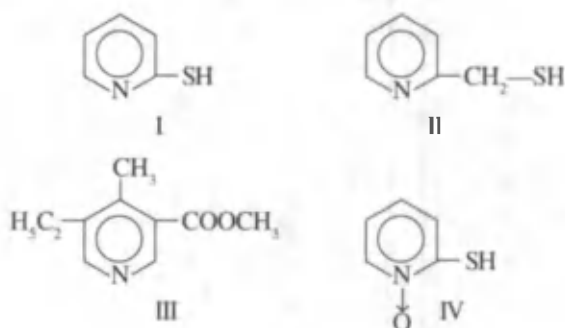
Promedol kimyoviy jihatdan 1,2,5-trimetil-4-fenil-4-propionil-oksipiperidin gidroxlordir.

Piridin halqasi yana ko'pchilik alkaloidlar hamda B₆ vitaminning asosida yotadi. B₆ vitamin quyidagi shakllarda bo'ladi:



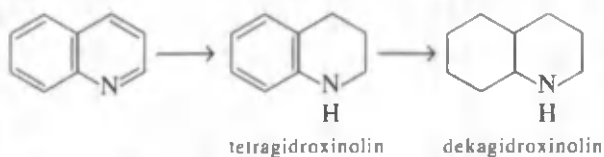
Organizmدا piridoksin oson oksidlanib piridoksalga aylanadi. Piridoksal aminlar bilan reaksiyaga kirishib piridoksamin hosil qiladi. Odam va hayvon organizmida oqsil almashinuvining normal borishida B₆ vitaminning roli katta.

Nihoyat, piridinning quyida keltirilgan hosilalari I–IV ni koʻrsatib oʻtamiz. Ulardan I va II erigan kofe hidiga ega boʻlsa, III xitoy jasmini hidini eslatadi. IV modda antibakterial taʼsirga ega boʻlib, shampunlarga qazgʻoqqa qarshi modda sifatida qoʻshiladi:

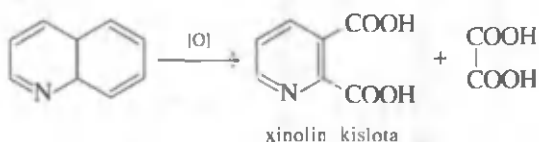


Xinolin toshkoʻmir qatronini yoki suyak moyini fraksiyalash orqali olinadi. Sintetik xinolin esa Skraup usuli bilan hosil qilinadi. Xinolin 238°C da qaynaydigan, oʻziga xos hidli rangsiz moysimon suyuqlik, suvda kam eriydi. Kimyoviy xossalari jihatidan xinolin piridinga oʻxshash. U piridin kabi kuchsiz asosli xossaga ega, kuchli kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi, alkil galogenidlar bilan reaksiyaga kirishib, toʻrtlamchi xinoliniy tuzlariga aylanadi.

Xinolin qaytarilganda vodorod atomlari birinchi navbatda piridin halqasiga birikib tetragidroxinolin hosil boʻladi. Kuchli qaytaruvchilar, masalan, vodorod yodid kislota taʼsir ettirilganda benzol halqasi ham gidrogenlanadi va dekagidroxinolin hosil boʻladi. U kuchli asosli xossaga ega.



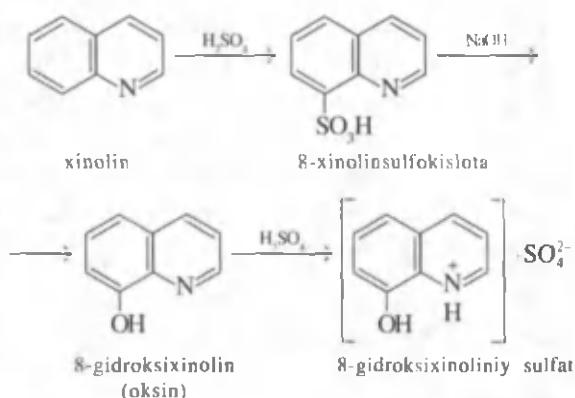
Xinolin gomologlari oksidlanganda, odatda, yon zanjirlar oksidlanadi. Shiddatliroq oksidlanganda esa benzol halqasi ham uziladi va ikki asosli xinolin kislota hosil boʻladi:



Xinolin molekulasining benzol halqasida elektron bulutning zichligi piridin halqasidagiga nisbatan yuqori. Shunga ko'ra elektrofil o'rin olish reaksiyalarida elektrofil reagentning hujumi molekulaning benzol qismiga, birinchi navbatda 5- va 8- holatlarga yo'naladi.

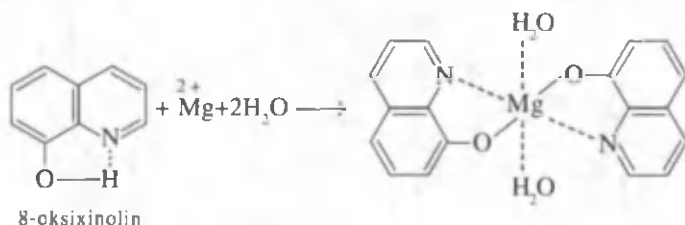
8-gidroksixinolinni nitrolash bilan olinadigan 8-gidroksi-5-nitroxinolin (5-NOK) ham kuchli bakterisid ta'sirga ega.

Xinolin halqasi ba'zi alkaloidlarning va dorivor vositalarning tarkibiga kiradi. 8-oksixinolin va uning hosilalari ana shunday dorivor vositalardir. 8-oksixinolin olish uchun xinolin sulfolanib 8-xinolinsulfokislota o'tkaziladi. Bu kislota ishqor bilan qizdirilsa, 8-oksixinolin (oksin) hosil bo'ladi. Oksin sulfat tuzi holida antiseptik vosita sifatida qo'llanadi:



Ba'zi ichak kasalliklarini davolashda 8-gidroksixinolinning yana bir hosilasi – 8-gidroksi-7-yod-5-xlorxinolin (enteroseptol) ishlatiladi.

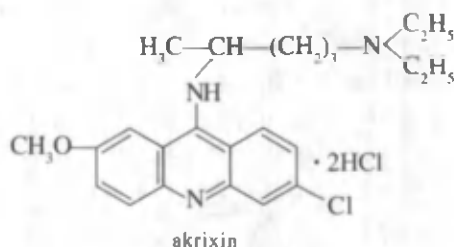
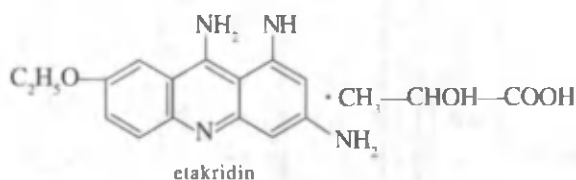
8-gidroksixinolin qatori moddalarining biologik ta'siri asosida bu moddalarning ba'zi bir metall ionlari bilan ichki kompleks tuzlar (xelatlar) hosil qilish qobiliyati yotadi. Ana shu usul bilan kasallik qo'zg'atuvchi ichak bakteriyalarining yashashi uchun zarur bo'lgan mikroelementlar "bog'lab olinadi". 8-gidroksixinolinning magniy kationi bilan xelat hosil qilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Izoxinolin. Izoxinolin xinolin bilan birga toshko'mir qatronida oz miqdorda saqlanadi. U benzaldegid hidiga o'xshash hidli qattiq modda, 24°C da suyuqlanadi. Xossalari jihatdan xinolindan kam farqlanadi. Izoxinolin halqasi qator alkaloidlar, masalan, morfin, papaverin va boshqalar molekulasida mavjuddir.

Akridinni o'rta halqasidagi CH guruhi uch valentli azotga almashingan antratsen deb qarash mumkin. Uni toshko'mir qatronidan ajratib olinadi, sintetik yo'l bilan ham hosil qilinadi. Akridin rangsiz kristall modda, 107°C da suyuqlanadi, kuchsiz asosli xossaga ega. Uning asosli xossasi piridin va xinolinnikidan ham kuchsiz. Shunga qaramay, u kuchli mineral kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Akridin tuzlari sariq rangga bo'yalgan bo'ladi.

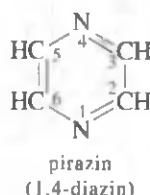
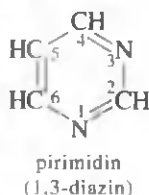
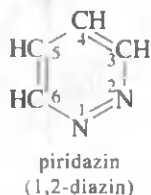
Akridinning ba'zi hosilalari kuchli bakterisid ta'sirga ega. Ana shunday moddalarga misol qilib etakridinni ko'rsatish mumkin. Etakridin (rivanol) kimyoviy tuzilishi jihatdan 2-etoksi-6,9-diaminoakridindir. U Rossiyada sut kisloata bilan hosil qilgan tuz holida ishlab chiqariladi. Etakridin – sariq kristall modda, suvda yaxshi eriydi. Tibbiyotda yiringli yaralar, angina va boshqa kasalliklarni davolashda kuchli bakterisid modda sifatida ishlatiladi:



Akridin hosilalaridan yana biri – akrixin digidroxlorid tuzi holida bezgakni davolashda qo'llanilgan.

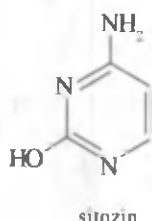
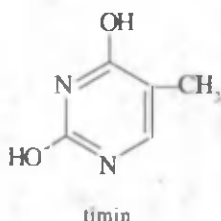
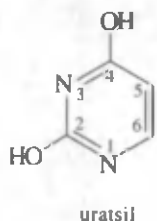
14.3.2. Ikki va undan ortiq geteroatomli olti a'zoli geterohalqali birikmalar

Olti a'zoli ikkita azot atomi saqlagan geterohalqalar diazinlar deb ataladi. Diazinlarda geteroatomlar qo'shni holatda joylashishi, yoki bitta yohud ikkita CH guruhi bilan ajralib turishi mumkin. Bunday izomer moddalar piridazin, pirimidin va pirazin deb yuritiladi:

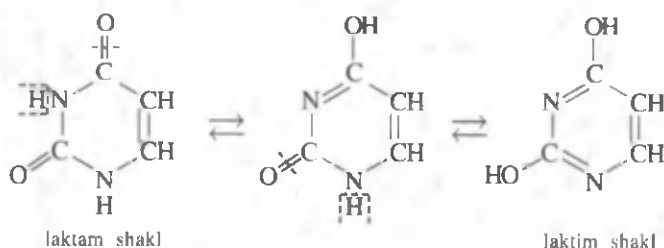


Ko'pincha bu moddalar hayotiy jarayonlarda muhim ahamiyatga ega bo'lgan kimyoviy birikmalar tarkibiga kiradi.

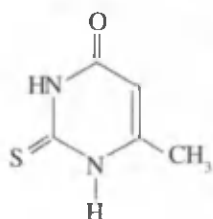
Pirimidin va uning hosilalari. Pirimidin kristall modda bo'lib, kuchsiz asosli xossaga ega. Pirimidin vitaminlar, nuklein kislotalar, sintetik dorivor moddalar tarkibiga kiradi. Pirimidin nuklein kislotalar tarkibida urasil, timin va sitozin holida bo'ladi:



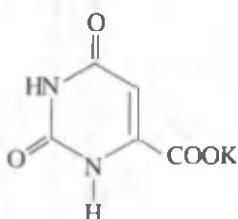
Urasil, timin va sitozin – yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda eriydigan, qutbsiz organik erituvchilarda erimaydigan qattiq moddalardir. Bu birikmalar uchun laktim-laktam tautomeriya xos. Masalan, urasil tautomer shakllarining bir-biriga o'tib turishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Pirimidinning ko'p sonli gidroksi-, amino- va tiohosilalari tibbiyotda dorivor vositalar sifatida qo'llanadi. Chunonchi, urasil-6-karbon kislotaning kaliyli tuzi – kaliy orotat moddalar almashinuvining stimulyatori sifatida, metiltiourasil esa qalqonsimon bez faoliyatining buzilishi bilan bog'liq bo'lgan kasalliklarni davolashda qo'llanadi:



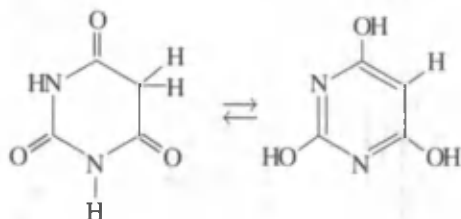
metiltiourasil



kaliy orotat

Pirimidinning gidroksillik hosilalari kislotali xossaga ega. 2, 4, 6-trigidroksipirimidin, ya'ni barbitur kislota ayniqsa kuchli kislotali xossani namoyon qiladi.

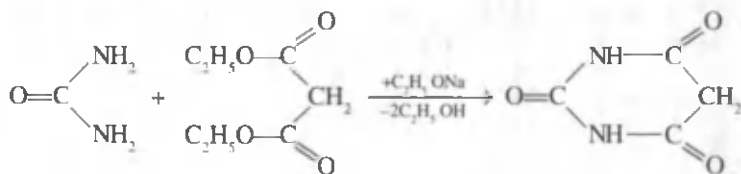
Barbitur kislota. Barbitur kislota – kristall modda bo'lib, sovuq suvda yomon, issiq suvda esa oson eriydi.



trikso shakl

trigidrokso shakl

Barbitur kislotani mochevina va ikki asosli malon kislota qoldiqlaridan tashkil toptan halqali ureid deb qarash mumkin:

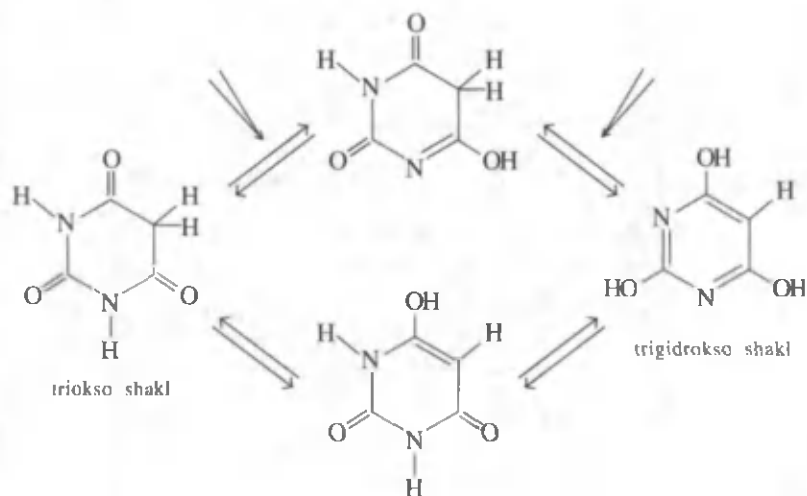


mochevina

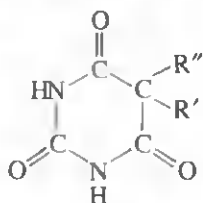
malon efiri

barbitur kislota

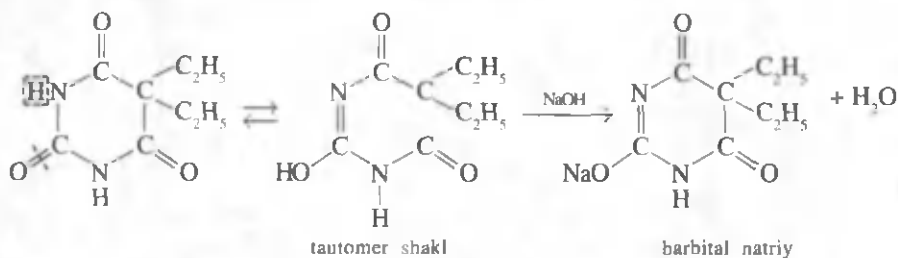
Barbitur kislota uchun tautomeriyaning ikki turi – laktim-laktam va keto-yenol tautomeriyalar xosdir:



Tibbiyotda barbitur kislotasi molekulasining beshinchi uglerodidagi vodorodlarning radikallarga almashinishi hisobiga olingan hosilalar katta ahamiyatga ega. Bunday hosilalar barbituratlar deb yuritiladi va ular, asosan, uyqu keltiruvchi vositalar sifatida qo'llaniladi. Barbituratlarning umumiy formulasi:



Agar $R = R' = C_2H_5$ bo'lsa, bunday modda barbital deb yuritiladi. Barbital ham laktim shakli hisobiga kuchsiz ifodalangan kislotali xossaga ega va oson gidrolizlanadigan tuzlar hosil qiladi. Barbitalning natriyli tuzi tibbiyotda barbital-natriy yoki medinal nomi bilan ishlatiladi:

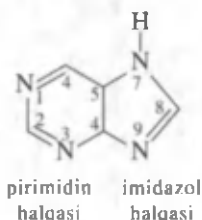


Barbital suvda yomon erisa, medinal juda oson eriydi. Uyqu dorisi fenobarbital (lyuminal) molekulasida esa $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$ ga teng.

14.4. GETEROHALQALARDAN TASHKIL TOPGAN KONDENSIRLANGAN SISTEMALAR

Geterohalqalardan tashkil topgan kondensirlangan sistemalardan eng ko'p ahamiyatga ega bo'lganlari purin, pteridin va ularning hosilalarini ko'rib chiqamiz.

Purin va uning hosilalari. Purin pirimidin va imidazol halqalarining kondensirlanishidan hosil bo'lgan murakkab geterohalqali sistemadir:



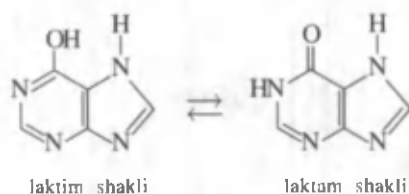
Purin molekulasi aromatik xossaga ega. Unda qo'shboq'larning sakkizta π -elektronlari va ikkilamchi azot atomining umumlashmagan elektronlar jufti aromatik deset ($4n + 2$, $n = 2$) hosil qiladi.

Purin tabiatda uchramaydi, u birinchi marta Y. Fisher tomonidan sintezlangan. Purin 217°C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda yaxshi eriydi, uning suvli eritmasi neytral tabiatga ega, ammo purin kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham tuzlar hosil qiladi. Oksidlovchilar ta'siriga chidamli.

Purin hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Ular nuklein kislotalar va nukleoproteidlar tarkibiga kiradi. Quyida biz purin hosilalaridan birinchi navbatda uning gidroksihosilalarini: gipoksantin, ksantin va siydik kislotani ko'rib chiqamiz.

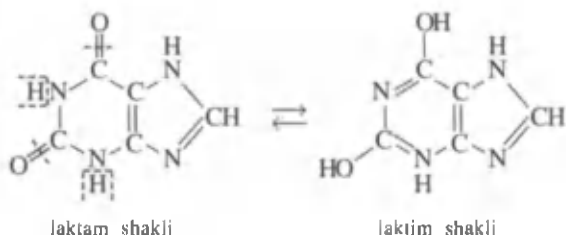
Gipoksantin yoki 6-gidroksipurin o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan. U nuklein kislotalarning gidrolizida ham hosil bo'ladi. Suvda kam eriydi.

Gidroksipurinlar, jumladan, gipoksantin uchun, laktim-laktam tautomeriya xosdir:



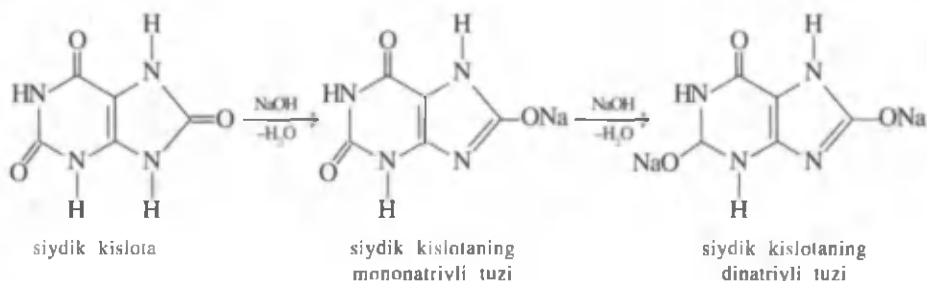
Gipoksantin kuchsiz ifodalangan kislotali va asosli xossaga ega, lekin u amfoter moddadir.

Ksantin yoki 2, 6-digidroksipurin o'simliklar (choy) da va hayvonlar organizmi (qon, jigar, siydik)da uchraydi. Ksantin – kristall modda, suvda yomon eriydi. Uning ishqorda oson erishi laktam va laktim shakllarida bo'lishini ko'rsatadi. Laktim shaklidagi gidroksillar, fenol gidroksillari kabi, kislotali xossaga ega:



Kuchsiz ifodalangan kislotali xossa bilan bir qatorda ksantin kuchsiz asosli xossaga ham ega, u kuchli mineral kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi.

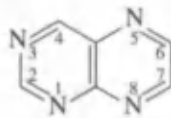
Siydik kislota yoki 2,6,8-trigidroksipurin odam va hayvon organizmida purin hosilalari metabolizmining oxirgi mahsuloti bo'lib, peshob orqali bir kecha-kunduzda taxminan 0,5–1 g miqdorda tashqariga chiqariladi. Siydik kislota kristall modda bo'lib, suvda juda yomon eriydi, spirt va efirda erimaydi. U ishqor eritmalarida erib, ishqorning bir yoki ikki qiymati bilan tuzlar hosil qiladi:



Bu odatdagi sharoitda molekuladagi uchta karbonil guruhdan faqat ikkitasi (2- va 8- holatlardagisi) yenollanishini ko'rsatadi. Siydik kislota tuzlari uratlar deb ataladi. Ba'zi kasalliklar (masalan, podagra kasalligi)da bu tuzlar bo'g'imlarda yig'ilib qoladi yoki "siydik toshi" holida buyrakda va siydik yo'llarida to'planadi.

Ksantinning N-metilhosilalari ham tibbiyotda katta ahamiyatga ega, biz ular bilan "Alkaloidlar" mavzusida tanishamiz.

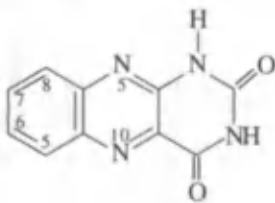
Pteridin va uning hosilalari. Pteridin – pirimidin va pirazin halqalarining jipslashuvidan tashkil toptan ikki halqali geterohalqadir:



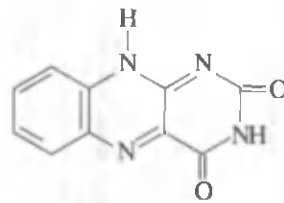
Pteridin molekulasi aromatik xossaga ega, oksidlovchilar ta'siriga turg'un, asosli xossaga ega. Pteridin kapalaklar qanotida topilgan va undan ajratib olingan. Pteridin halqasi vitamin – foli kislota molekulasining asosida yotadi.

Pteridinning benzol halqasi bilan jiplashuvidan benzopteridinlar hosil bo'ladi. Quyida biz ana shunday sistemalardan alloksazin va izoalloksazinlar bilan tanishamiz.

Alloksazin molekulasida benzol, pirazin va gidrogenlangan pirimidin halqalari o'zaro jiplashadi:



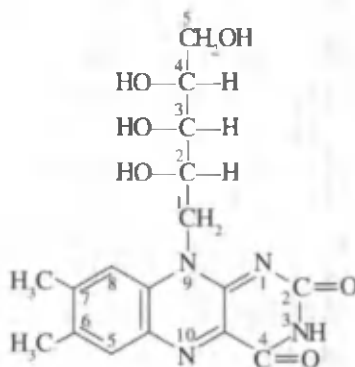
alloksazin



izoalloksazin

Izoalloksazin alloksazindan bitta vodorod atomining va bitta qo'sh-bog'ning birmuncha boshqacha joylashishi bilan farq qiladi. Izoalloksazin yorqin sariq rangga ega, shuning uchun u flavin deb ham ataladi. Izoalloksazinning tibbiyotda ishlatiladigan hosilalaridan biri laktoflavindir.

Laktoflavin yoki riboflavin yoki B₂ vitamin kimyoviy tuzilishi jihatdan 6,7-dimetil-9-ribitilizoalloksazindir:



Riboflavin sariq rangli modda bo'lib, birinchi marta sutdan ajratib olingan. Laktoflavin nomi ana shundan kelib chiqqan. Laktoflavinning tuzilishida qaytarilgan riboza qoldig'i ishtirok etishi aniqlangandan keyin riboflavin deb ataldi.

Riboflavin – achchiq ta'mli sarg'ish-zarg'aldoq kristall modda, o'ziga xos kuchsiz hidga ega. Suvda va spirtida kam eriydi. Riboflavin o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan. U qatiq zardobi, tuxum oqsili, go'sht, baliq, jigar va no'xat tarkibida bo'ladi. Oziq-ovqatda riboflavinning yo'qligi yoki yetarli miqdorda bo'lmasligi o'sishni to'xtatadi va bir qator kasallik alomatlarining paydo bo'lishiga olib keladi.

Riboflavin tibbiyotda vitamin sifatida hamda ko'z kasalliklarini davolashda qo'llanadi.

14.5. ALKALOIDLAR

Ayrim o'simliklarda uchraydigan, fiziologik ta'sirga ega bo'lgan azot saqlovchi geterohalqali asoslar **alkaloidlar** deyiladi. Alkaloidlar ko'proq miqdorda zaharli bo'lib, oz miqdorda esa qimmatbaho dorivor moddalar hisoblanadi. Alkaloid so'zi arabcha *alqaly* – ishqor, yunoncha *oxdes* – simon so'zlaridan olingan bo'lib, “ishqorsimon” degan ma'noni anglatadi.

O'simliklarda alkaloidlar miqdori turlicha bo'ladi. Xinna daraxtining po'stlog'ida, koridalis, barbaris o'simliklarida alkaloidlar miqdori 10–15% ga yetadi. Lekin bunday o'simliklar juda kam. Umuman, tarkibida 1–2% alkaloid bo'lgan o'simliklar alkaloidga boy o'simlik hisoblanadi. Alkaloidlar o'simliklarda olma, limon, oksalat, kaxrabo, sirka, propion, sut, sulfat, fosfat kislotalarning tuzlari holda uchraydi. O'z tuzlaridan hosil qilingan erkin alkaloidlar asosli xossaga ega bo'lganligi uchun **alkaloid-asoslar** deb yuritiladi.

Alkaloidlar o'simliklardan tuz yoki erkin asoslar holda ekstraksiyalash yo'li bilan ajratib olinadi. Bunda alkaloidlarning tuzlari suvda va spirtida yaxshi erib, boshqa organik erituvchilarda erimasligi, alkaloidlarning o'zi esa suvda yomon erib, organik erituvchilarda yaxshi erishidan foydalaniladi. Shunday qilib, o'simliklardan bir necha alkaloidlarning aralashmasi – “alkaloidlar yig'indisi” ajratib olinadi. So'ngra bu aralashma maxsus usullar yordamida alohida-alohida sof holdagi alkaloidlarga ajratiladi.

Ko'pchilik alkaloidlar optik faol bo'lib, rangsiz, oson kristallanadi. ulardan ba'zilar (konnin, nikotin, anabazin) suyuq holda bo'ladi.

Alkaloidlar kimyosini rivojlantirishda V.M. Rodionov, N.A. Preobrajenskiy, A.P. Orexov, A.G. Menshikov, R.A. Konovalova, S.I. Kanevskaya,

S.Yu. Yunusov, O.S. Sodiqov, H.A. Aslonov singari olimlarning xizmatlari katta. Alkaloidlar kimyosining asoschisi A.P. Orexovdir.

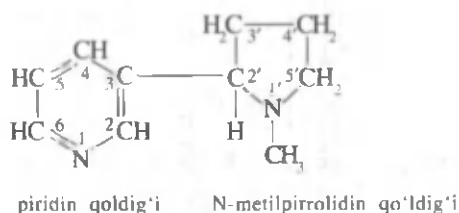
Alkaloidlarni o'rganish oson bo'lishi uchun ularni guruhlariga bo'linadi. Alkaloidlarning kimyoviy tuzilishi hali yetarli darajada o'rganilmagan bir davrda, ularni qaysi o'simlikdan olinishiga qarab guruhlariga bo'lingan. Masalan, xin po'stlog'i alkaloidlari, ko'knor alkaloidlari va hokazo. Hozirgi vaqtda alkaloidlar ular molekulasiga kiradigan geterohalqa tabiatiga qarab tasnif qilinadi. Masalan:

1. Piridin va piperidin guruhi alkaloidlari (nikotin, konnin, anabazin).
2. Xinolin guruhi alkaloidlari (xinin, sinxonin).
3. Fenantren-izo-xinolin alkaloidlari (morfin, kodein).
4. Purin guruhi alkaloidlari (teofillin, teobromin, kofein).
5. Tropan guruhi alkaloidlari (atropin, kokain).
6. Izoxinolin guruhi alkaloidlari (papaverin).
7. Indol guruhi alkaloidlari (rezerpin, lizergin kislota) va hokazo.

Quyida biz alkaloidlarning ayrim vakillari ustida qisqacha to'xtalamiz:

Nikotin yoki 3-[2-(N-metilpirrolidin)] – piridin tamaki o'simligidan olinadi. Umuman tamaki o'simligida o'ndan ortiq alkaloid borligi aniqlangan. Nikotin moysimon suyuqlik bo'lib, havoda tezda oksidlanishi sababli qo'ng'ir tusga kiradi, optik faol modda, uning suvdagi eritmasi qutblangan nur tekisligini chapga buradi.

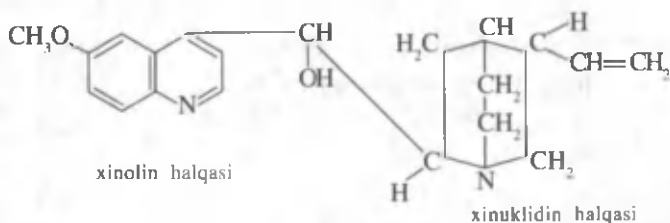
Nikotinni 1828- yilda Posselt va Reymanlar sof holda ajratib olganlar. Nikotin molekulasini piridin halqasi va azotda metillangan pirrolidindan tashkil topgan:



Nikotin eng zaharli alkaloidlardan biri. Uning bir necha milligrammi og'ir zaharlanishga olib keladi: bunda bosh og'riydi, qayt qilinadi, hushdan ketiladi. Nikotin yurak uchun kuchli zahar hisoblanadi, uning kishini o'limga olib keladigan dozasi 40 mg atrofida. Organizm asta-sekin bu zaharga o'rganadi, biroq kashandalarda bora-bora nikotin bilan uzoq davom etadigan zaharlanish sodir bo'ladi.

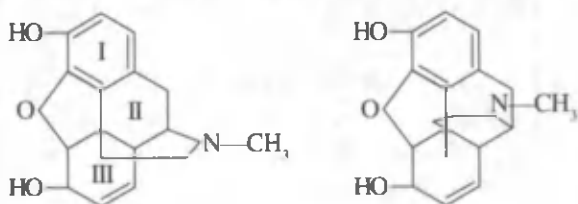
Nikotin qishloq xo'jaligida zararkunandalarga qarshi insektisid sifatida keng ishlatiladi.

Xinin 1820- yilda xinna daraxtining po'stlog'idan olingan. Undan hozirgacha yigirmaga yaqin alkaloid ajratib olingan. Xinin suvda oz, spirt va efirda yaxshi eriydigan, 177°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. U qutblangan nur tekisligini chapga buradi. Uning tuzlari achchiq ta'mga ega:



Xinningning tuzilishi turli reaksiyalar va sintez orqali isbotlangan. Uning molekulasida xinolin va xinuklidin halqalaridan tashkil topgan. Xinin tibbiyotda bezgak kasalligini davolashda ishlatilgan.

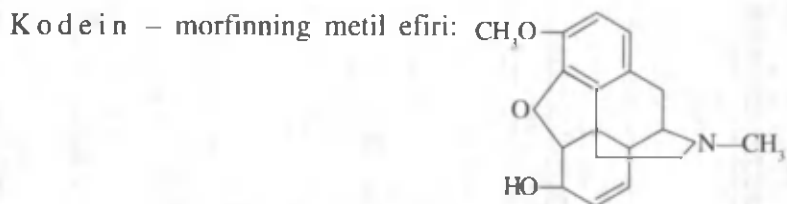
Morfin boshqa bir qancha alkaloidlar bilan birga 8–12% miqdorda ko'knor tarkibida uchraydi. Morfin molekulasining tuzilishi asosida izoxinolin halqasi bilan jipslashgan fenantren halqasi yotadi. Morfinning quyida keltirilgan ikkita bir xil formulasining chappdagsida yo'g'onroq chiziqlar bilan qisman gidrogenlangan fenantren halqasi, o'ngdagsida esa deyarli to'liq gidrogenlangan izoxinolin halqasi ko'rsatilgan:



Morfin molekulasida turli xossaga ega bo'lgan ikkita gidroksil guruh mavjud. Ulardan biri benzol halqasida joylashganligi uchun fenol xossasiga, ikkinchisi gidroksil fenantrenning deyarli to'liq gidrogenlangan halqasida joylashgani uchun spirt xossasiga ega.

Morfin – kristall modda, suvda kam eriydi, efir va benzolda yanada kam eriydi. O'yuvchi ishqorlarda yaxshi eriydi. U xlorid kislota bilan suvda yaxshi eriydigan tuz hosil qiladi.

Morfin xlorid kislotali tuz holida og'riqni qoldiruvchi va uyqu keltiruvchi vosita sifatida qo'llanadi. Morfinning keng qo'llanilishiga unga o'rganib qolish xavfi – morfinizm halaqit beradi. Morfinizm esa asta-sekin og'ir surunkali zaharlanish ro'y beradi.



Kodein oz miqdorda (0,5–0,8%) ko'knor tarkibida bo'ladi va undan olinadi. Kodeinning asosiy qismi morfinni metillash yo'li bilan olinadi. Kodein – kristall modda, suvda yomon, efirda esa yaxshi eriydi, optik faol, uning eritmasi qutblanish tekisligini chapga buradi.

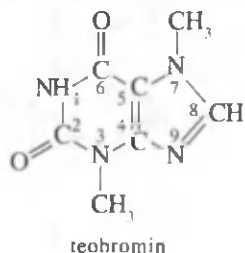
Kodein yo'tal markazining sezuvchanligini kamaytirish xossasiga ega. U tibbiyotda kodein – asos yoki fosfat kislotali tuz holida yo'tal dorisi sifatida ishlatiladi. Purin guruhi alkaloidlariga azot bo'yicha metillangan ksantin hosilalari – teofillin, teobromin va kofein kiradi.

Teofillin yoki 1,3-dimetilksantin choy barglarida bo'ladi:



U sovuq suvda qiyin, issiq suvda esa oson eriydigan kristall modda. Kuchli siydik haydash xossasiga ega.

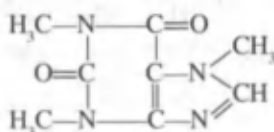
Teobromin yoki 3,7-dimetilksantin birinchi marta A.A. Voskresenskiy tomonidan topilgan. U kakao mevasida ko'p miqdorda bo'ladi va sanoatda undan ajratib olinadi. Teobromin birmuncha miqdorda choyda ham bo'ladi:



Teobromin faqat issiq suvda eriydigan qattiq modda. U kuchli siydik haydovchi ta'sirga ega, shuningdek, markaziy nerv sistemasini qo'zg'atuvchi omil hisoblanadi. Teobromin suvda juda kam erishi

tufayli tibbiyotda odatda uning suvda yaxshi eriydigan qo'sh tuzlari ishlatiladi. Shunday tuzlardan diuretin keng miqdorda qo'llanadi. Diuretin teobromin bilan salisil kislota natriyli tuzining aralashmasidan iborat.

Kofein yoki 1,3,7-trimetilksantin kofeda va, ayniqsa, choyda anchagina miqdorda bo'ladi. Uni sanoatda choy ishlab chiqarish sanoatining chiqindilaridan olinadi. Kofein olishning sintetik usullari ham mavjud.



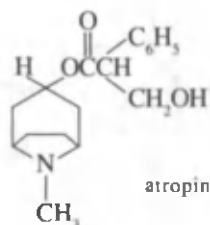
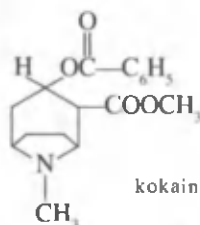
Kofein – kristall modda, u parchalanmay sublimatlanadi. Suvda va xloroformda yaxshi eriydi. Tibbiyotda odatda natriy benzoat va natriy salisilatlar bilan hosil qilgan qo'sh tuzlar holida ishlatiladi. Markaziy nerv sistemasini qo'zg'atadi va oz miqdorda kishining ish qobiliyatini oshiradi. Kofein saqlaydigan choy, kofe va kakaoning keng iste'mol qilinishi ana shunga asoslangan. Kofein yurak faoliyatini va siydik ajralishini ham kuchaytiradi.

Tropan guruhi alkaloidlaridan eng ahamiyatli atropin va kokaindir.

Atropin dorivor belladonna va bangidevona o'simliklari tarkibida uchraydigan alkaloid. Kristall modda, eng kuchli zaharlardan biri. Juda kichik dozada tibbiyotda dori sifatida qo'llanadi. U silliq muskullar spazmatik ravishda qisqarib turadigan har xil kasalliklarda, ichak, jigar va buyrak sanchiq-lari hamda bronxial astmada naf beradi.

Atropin bunday hollarda silliq muskullarning bo'shashuviga sabab bo'ladi va og'riq sezgilariga barham beradi.

Kokain Janubiy Amerikada o'sadigan kokka o'simligining barg-lari tarkibida uchraydi. 98°C da suyuqlanadigan kristall modda. Tibbiyot-da kokain alkaloidining xlorid kislotali tuzi ko'z, quloq, tomoq, burun bo'shlig'idagi shilliq qavatlar kasalliklarida hamda operatsiya qilishda og'riq qoldiruvchi vosita sifatida qo'llanadi. Kokain narkotik ta'sirga ega (kokainizm).



V qism

HAYOTIY MUHIM BIOPOLIMERLAR

15- bob

PEPTIDLAR VA OQSILLAR

Oqsillar kimyosining rivojlanishiga A.Y. Danilevskiy, N.D. Zelinskiy, V.S. Sodiqov, D.L. Talmud, shuningdek, Y. Fisher, T. Kurpius, M. Bergman, F. Shorm, F. Senjer va boshqalar katta hissa qo'shdilar.

Oqsillar hujayra kimyoviy faoliyatining moddiy asosini tashkil qiladi. Tabiatda oqsillar har xil funksiyalarni bajaradi. Fermentlar (biokatalizatorlar), gormonlar, tuzuvchi oqsillar (keratin, elastin, kollagen), tashuvchi oqsillar (gemoglobin, mioglobin), qisqaruvchi (aktin, miozin), himoyachi (immunoglobulinlar), zaharli oqsillar (ilon zahari, difteriya toksini) va boshqalar shular jumlasidandir. Oqsillarning molekular massasi keng doirada o'zgarib turadi va ko'p million daltonlar bilan o'lchanishi mumkin. Molekular massaning qiymatiga qarab tekshirilayotgan moddani peptidlar va oqsillarga ajratiladi. Peptidlarning molekular massasi oqsillarnikidan kichik.

Biologik nuqtayi nazardan peptidlar oqsillardan o'z faoliyatining cheklanganligi bilan farq qiladi. Peptidlar uchun hammadan ko'ra boshqaruvchanlik funksiyasi xos (gormonlar, antibiotiklar, toksinlar, fermentlarning ingibitorlari, faollatuvchilari va boshqalar). Uzoq vaqt davomida peptidlar organizmda oqsillardan hosil bo'ladigan "parchalar" deb qarab kelindi. Faqat XX asrning o'rtalaridan boshlab, ya'ni birinchi peptidli gormon – oksitosinning tuzilishi aniqlanib, so'ngra sintezlangandan keyin, peptidlar kimyosi mustaqil ahamiyat kasb etdi.

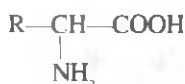
Yaqinda aniqlangan bosh miya peptidlari – neuropeptidlar katta qiziqish uyg'otdi. Bu peptidlarning o'qish va eslab qolish jarayonlariga ta'sir qilishi, uyquni boshqarishi, og'riq qoldirish ta'siriga ega ekanligi aniqlandi.

Tabiiy peptidlar va oqsillarning analoglarini sintetik yo'l bilan olish juda ko'p masalalarni aniqlashga, jumladan, bu birikmalarning hujayra darajasida ta'sir qilish mexanizmini o'rganishga, peptidlar va

oqsillar faolligi bilan ularning fazoviy tuzilishi orasidagi bog'liqlikni aniqlashga, yangi dorivor vositalar topishga imkon beradi. Oqsilni kimyoviy yo'l bilan olish sifatli oziq-ovqat mahsulotlarini sintezlash bilan ham bog'liq. Jahon sog'liqni saqlash tashkilotining ma'lumotlariga ko'ra, planetamiz aholisi yarmidan ko'prog'ining ovqatlanishini, shu ovqatlarda oqsil etishmasligi tufayli, qoniqarli deb bo'lmaydi. Dunyo miqyosida ozuqa oqsilining kamligi yiliga 15 mln tonnaga teng. Qishloq xo'jalik mahsulotlari ishlab chiqarishning rivojlanish sur'atlari insoniyatning oqsilga bo'lgan ehtiyojini to'liq qondira olmaydi. Bu muammoni hal qilish yo'llaridan biri – sun'iy ozuqa oqsilini yaratishdir. O'zbekistonda bu sohada keng tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu tadqiqotlar natijasida neft uglevodorodlari va sanoat chiqindilari asosida ozuqa achiqilarini ishlab chiqarish vujudga keldi va rivojlanmoqda. Olingan oqsilli massa chorvachilikda ozuqa sifatida ishlatilmoqda.

15.1. α -AMINOKISLOTALAR

α -aminokislotalar kislotalarning hosilalari bo'lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



α -aminokislotalarda bitta amin va bitta karboksil (bir asosli monoaminokislota), bitta amin va ikkita karboksil (kislota xossali ikki asosli monoaminokislota), bitta karboksil va ikkita amin guruhlar (ishqoriy xossali bir asosli diaminokislotalar) bo'lishi mumkin.

α -aminokislotalarning ahamiyati juda katta, chunki hayot uchun zarur bo'lgan oqsillarning molekulari α -aminokislotalardan tuzilgan. Yuqori polisaxaridlar (masalan, kraxmal) gidrolizlanganda monosaxaridlarga parchalanganidek, oqsillar gidrolizlanganda α -aminokislotalarga parchalanadi. Hamma oqsillar tarkibida doimo bo'ladigan eng muhim α -aminokislotalar soni yigirmaga teng. Bu aminokislotalardan ba'zilari odam organizmida sintezlansa, boshqalari organizmida sintezlanmaydi, balki organizmga ularni saqlovchi oqsillar bilan birga qabul qilinadi. Organizmda sintezlanishi mumkin bo'lgan aminokislotalar almashinadigan, sintezlanmaydiganlari esa almashinmaydigan aminokislotalar deyiladi. Almashinmaydigan aminokislotalar odam organizmi uchun juda muhim ahamiyatga ega. Ularga valin, leysin, izoleysin, lizin,

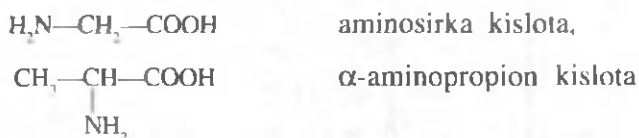
treonin, metionin, fenilalanin va triptofan kiradi. Bu aminokislotalarning ovqat tarkibida yetarli bo'lmashligi organizmda oqsil sintezlanishining buzilishiga olib keladi. Ba'zi sut emizuvchi hayvonlar uchun arginin va gistidin ham almashinmaydigan aminokislotalar hisoblanadi.

Yuqoridagi α -aminokislotalardan har bir odam bir kecha-kunduzda 21–31 grammgacha iste'mol qilishi kerak.

15.2. NOMLAR MAJMU'I, TASNIFI VA IZOMERIYASI

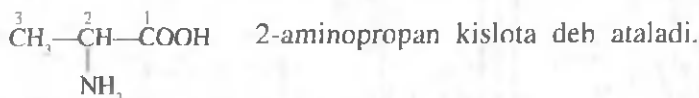
Ko'pchilik α -aminokislotalar empirik nom bilan ataladi. Chunonchi, ikkita uglerod atomi tutgan aminokislota H_2N-CH_2-COOH glikokol deb ataladi. U shirin ta'mga ega bo'lib, birinchi marta "hayvon yelimi" dan ajratib olingan (yunoncha *glukos* – shirin va *kolla* – yelim so'zlaridan glikokol nomi kelib chiqqan).

α -aminokislotalarni rasional nomlar majmuyi bo'yicha atashda α -aminokislotalar qaysi kislotalarning hosilasi bo'lsa, shu kislotalar nomi oldiga amino old qo'shimchasi qo'shib ataladi, radikalidagi uglerod atomlari esa karboksildan keyin α -, β -, γ - va hokazolar bilan belgilanadi. Masalan,

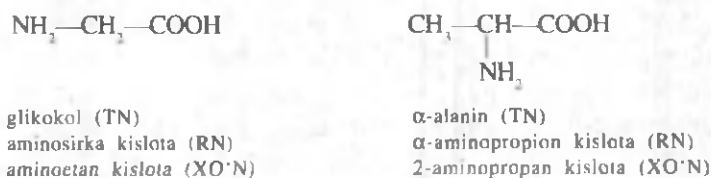


deb yuritiladi.

α -aminokislotalarni xalqaro o'rinbosarli nomlar majmuyi bo'yicha atashda tegishli kislota nomiga amino- old qo'shimchasi qo'shilib, aminoguruh NH_2 ning holati raqam bilan ko'rsatiladi, masalan:



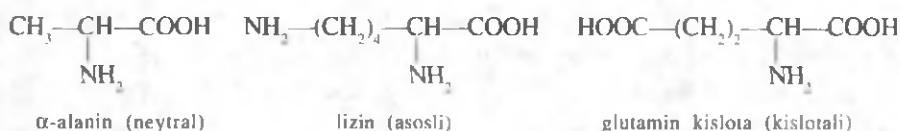
Shunday qilib, α -aminokislotalarning birinchi ikkita vakili turli nomlar majmuyida quyidagicha nomlanadi:



α -aminokislotalar, ularni guruhlarga bo'lishda asos qilib olingan belgilarga qarab, turlicha tasnif qilinadi.

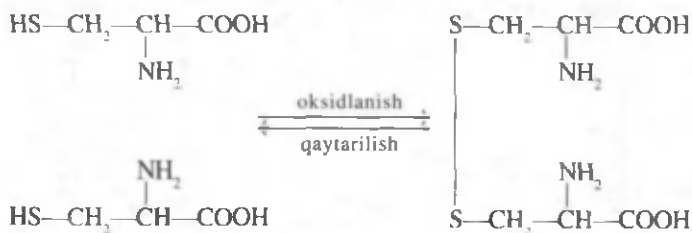
Radikal R ning kimyoviy tabiatiga qarab α -aminokislotalar ochiq zanjirli aromatik va geterohalqali aminokislotalarga bo'linadi. Ochiq zanjirli radikalda karboksil $-\text{COOH}$ guruh, amino $-\text{NH}_2$ guruh, gidroksi $-\text{OH}$ guruh va oltingugurt bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra, ochiq zanjirli α -aminokislotalar bir asosli monoaminokislotalarga (glisin, alanin, valin, leysin, izoleysin), ikki asosli monoaminokislotalarga (asparagin va glutamin kislotalar), bir asosli diaminokislotalarga (lizin, arginin), gidroksiaminokislotalarga (serin, treonin) va oltingugurt saqllovchi aminokislotalarga (sistein, sistin, metionin) bo'linadi.

Molekuladagi karboksil va aminoguruhlarining umumiy soniga ko'ra α -aminokislotalar neytral (bir asosli monoaminokislotalar), asosli (bir asosli diaminokislotalar) va kislotali (ikki asosli monoaminokislotalar) bo'ladi. Masalan:



Yuqoridagi α -aminokislotalar ichida oltingugurt saqllovchi aminokislotalar funksiyasi ko'proq o'rganilgan. Masalan, metionin hamma oqsillarda, ayniqsa, fermentlar va gormonlarda bo'ladi hamda metabolik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Metionin organizmda sodir bo'ladigan metillanish reaksiyalarida (noradrenalin \rightarrow adrenalin, kolamin \rightarrow xolin) metil guruhining manbai bo'lib xizmat qiladi.

Sistein va sistinning o'zaro bir-biriga o'tib turishi hujayrada boradigan qator oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining asosida yotadi. Sistein, hamma tiollar kabi, oson oksidlanib disulfidsistinga aylanadi. Sistindagi disulfid bog'i o'z navbatida oson qaytarilib sistein hosil bo'ladi:



α -aminokislotalar kimyosida radikalning qutblanganligi, radikalda qanday funksional guruhlar mavjudligi, bu guruhlarning dissotsiatsiyalanishga moyilligi kabi masalalar ham muhim ahamiyatga ega, chunki bu masalalar oqsillarning fazoviy kimyosi bilan bog'liq.

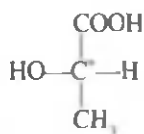
α -aminokislotalarning radikallari qutblangan yoki qutblanmagan bo'lishi mumkin. Oqsillarda α -aminokislotalarning qutblanmagan radikallari, odatda, makromolekulaning ichida joylashadi va gidrofobli ta'sirlanishni keltirib chiqaradi.

α -aminokislotalarning qutblangan radikallarida ionlanadigan yoki ionlanmaydigan funksional guruhlar bo'ladi. Masalan, tirozin va serin molekularining qutblangan radikalida funksional —OH guruh mavjud bo'lib, u tirozin uchun ionlanadigan, serin uchun esa ionlamaydigan guruh hisoblanadi. Tirozin molekulasidagi —OH guruhning ionlanishiga sabab uning fenol gidroksilida ekanligi o'z-o'zidan tushunarli. Radikalida ionlanadigan funksional guruh saqlagan α -aminokislotalarga asparagin va glutamin kislotalar, tirozin, sistein, lizin, arginin va gistidin kiradi. Oqsillarda bu α -aminokislotalarning ionlanadigan funksional guruhlari odatda makromolekulaning yuzasida joylashadi va elektrostatik (ionli) ta'sirlanishni yuzaga keltiradi.

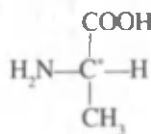
α -aminokislotalarning qutblangan ionlanmaydigan radikallarida spirt gidroksili, yoki amid guruh saqlanadi. Bunday radikallar tutgan α -aminokislotalarga serin, treonin va gidroksiprolin misol bo'la oladi.

Tabiiy manbalardan olinadigan qariyb hamma α -aminokislotalar optik faollikka ega, chunki ular molekulasidagi α -uglerod atomi asimmetrik uglerod atomidir (xirallik markazi). Glikokol yoki glisin H_2N-CH_2-COOH bundan mustasno, chunki uning molekulasida xirallik markazi yo'q.

α -aminokislotalarning nisbiy konfiguratsiyasi, xuddi gidroksi kislotalardagi kabi, konfiguratsion etalon — glitserin aldegid bo'yicha aniqlanadi. Tabiiy α -aminokislotalar L-sut kislota kabi konfiguratsiyaga ega, ya'ni L-qatori moddalariga kiradi:



L-sut kislota



L-alanin

15.3. OLINISH USULLARI

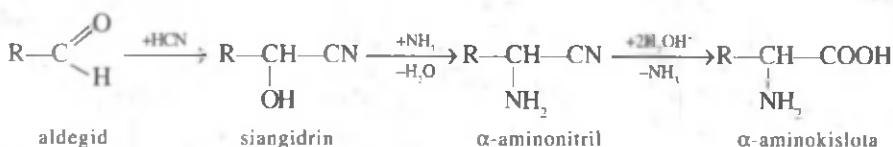
L-qatori α -aminokislotalarini olish usullari ko'p va yaxshi o'rganilgan. Bu usullardan asosiylari quyidagilar:

1. **Oqsilli moddalarni gidrolizlash.** Ma'lumki, oqsillar gidrolizlanganda L- α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Hozir bu aralashmadan alohida sof L- α -aminokislotalarni ajratib olishga imkon beradigan qator usullar ishlab chiqilgan. Talaygina aminokislotalar ko'p miqdorda ana shu usulda olinadi, chunki bu usul aminokislotalarni sintez yo'li bilan olishga qaraganda, iqtisod jihatdan foydalidir.

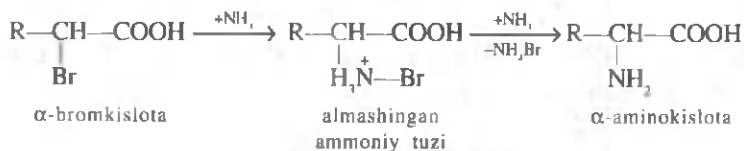
2. **Sintetik yo'l bilan α -aminokislotalar olish va ularni enantiomerlarga ajratish.** Bu usulda avval rasemik α -aminokislotalar sintezlanib, so'ngra ular alohida-alohida enantiomerlarga ajratiladi. Hozir rasematni enantiomerlarga ajratish uchun kimyoviy yoki fermentativ usullardan foydalanilmoqda.

Laboratoriya sharoitida α -aminokislotalar quyidagi ikki usul bilan olinadi:

a) **Siangidrin usuli.** Aldegid va ketonlarga ammoniy sianid ($\text{NH}_4\text{CN} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCN}$) ta'sir ettirilsa, oraliq mahsuloti sifatida siangidrin hosil bo'ladi. Keyin siangidrin α -aminonitrilga, so'ngra gidrolizlanib α -aminokislotaga aylanadi:



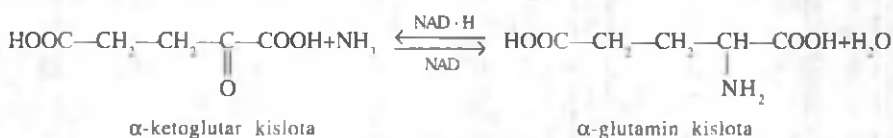
b) **α -galogenkarbon kislotalarni ammoniolizlash.** α -galogenkarbon kislotalarga ko'p miqdorda ammiak ta'sir ettirilsa α -aminokislotalar hosil bo'ladi:



Odam va hayvonlar organizmida α -aminokislotalar α -ketokislotalarni qaytarish yoki aminalmashtirish (transaminlash) usuli bilan olinadi:

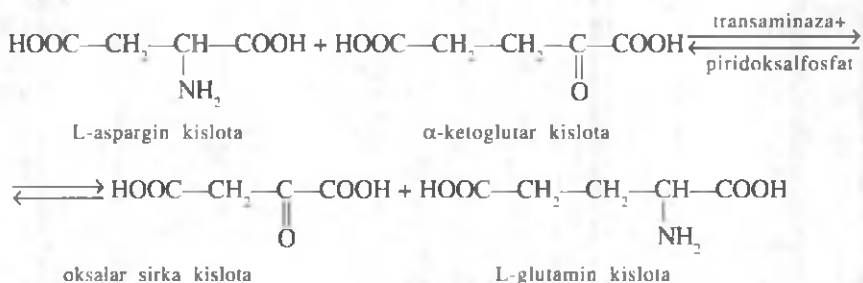
a) Organizmda ketonokislotalar ammiak ishtirokida qaytaruvchi agent NAD-H bilan qaytarilishi natijasida α -aminokislotalarga aylanadi.

Masalan, hujayrada karbon suvlar metabolizmining mahsuloti α -ketoglutar kislotaga NAD-H bilan qaytarilib L-glutamin kislotaga aylanadi:



Bu reaksiyada faqat bitta fazoviy izomer, ya'ni L-qator α -aminokislotaning hosil bo'lishi ushbu reaksiyaning katalizatori bo'lgan fermentning fazoviy maxsus tuzilishi bilan tushuntiriladi.

b) Aminalmashtirish (transaminlash) reaksiyasi α -aminokislotalar biosintezining asosiy usuli hisoblanadi. Reaksiya transaminaza fermentlari ishtirokida boradi. Bu fermentlar kofermenti piridoksalfosfat hisoblanadi. Reaksiya juda murakkab bo'lganligi uchun biz sodir bo'ladigan hamma jarayonlarni yozib o'tirmay, balki uning mohiyati ustida to'xtalamiz, xolos. Aminalmashtirish reaksiyasining mohiyati ikkita funksional guruhlar – amin va karbonil guruhlarning o'zaro almashinishidir. Organizmda L-asparagin kislotaga va α -ketoglutar kislotadan L-glutamin kislotaning olinishi aminalmashtirish reaksiyasiga misol bo'la oladi:



Aminalmashtirish jarayoni oqsillar (aminokislotalar) bilan uglevodlar (ketokislotalar) metabolizmi orasidagi bog'lovchi zvenodir. Bu jarayon yordamida ba'zi aminokislotalarning ortiqcha miqdori boshqa moddalarga aylantiriladi va shu yo'l bilan hujayralardagi α -aminokislotalar miqdori boshqarib turiladi.

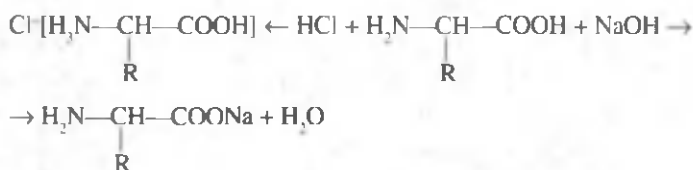
15.4. FIZIK XOSSALARI

α -aminokislotalar qattiq, kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faol moddalardir. D-qatori α -aminokislotalari achchiq yoki ta'msiz, L-qatori α -aminokislotalari esa, odatda, shirin bo'ladi.

15.5. KIMYOVIY XOSSALARI

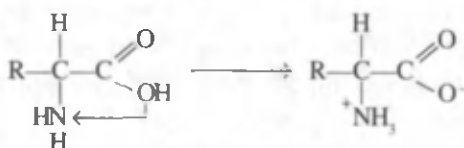
α -aminokislotalar bifunksional birikmalar bo'lib, molekulasida ham amin, ham karboksil guruhlar saqlaydi. Shunga ko'ra ular karboksil guruh va aminoguruhga xos reaksiyalarga kirishadi, kislota-asosli xossani namoyon qiladi.

1. **Kislota-asosli xossalari.** Molekulasida kislota (COOH) va asos (NH_2) xossali funksional guruhlar mavjud bo'lgani uchun α -aminokislotalar amfoter birikmalar hisoblanadi. Ular ishqorlar bilan ham, kislotalar bilan ham tuzlar hosil qiladi:



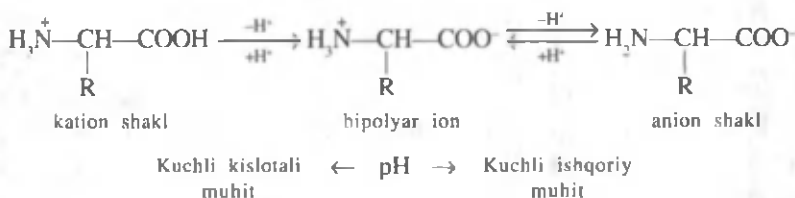
α -aminokislotalardagi funksional guruhlar bir molekulaning o'zida o'zaro ta'sirlashadi va ichki tuzlar hosil qiladi.

Aminokislotalarning ichki tuzlari hosil bo'lishida karboksil guruhdan ajralib chiqqan vodorod ioni aminoguruhga birikadi, bunda aminoguruh almashingan ammoniy ioniga aylanadi:



Ichki tuz molekulasining ikki joyida qarama-qarshi zaryadlar bo'lib, molekula NH_3^+ ko'rinishidagi musbat ionga va COO^- guruh ko'rinishidagi manfiy ionga ega bo'ladi. Shuning uchun aminokislota ichki tuzining molekulasini bipolyar ion, ya'ni ikki qutbga, ikkita qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan ion deb ataladi.

α -aminokislotalar qattiq holatda bipolyar ion holida bo'ladi. Bu kislotalarning ha'zi o'ziga xos xossalari yuqori haroratda suyuqlanishi, uchuvchan emasligi, suvda erishi va qutbsiz organik erituvchilarda erimasligi ularning bipolyar ion tuzilishiga ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Suvli eritmalarda α -aminokislotalar bipolyar ion, kation va anion shakllarning muvozanatdagi aralashmasi holida bo'ladi. Muvozanat holati muhit pH ga bog'liq:



Brensted nazariyasi nuqtai nazaridan to'liq protonlangan α -aminokislota (kation shakl) ikki asosli kislota deb qaraladi, chunki uning molekulasida ikkita kislota guruhi: dissosiatlangan karboksil guruh va protonlangan aminoguruh bor. Bu funksional guruhlar pK_{a_1} va pK_{a_2} larning tegishli qiymatlari bilan ifodalanadi.

Bunday ikki asosli kislota bitta proton bergach kuchsiz bir asosli kislota – bipolyar ionga aylanadi. Bipolyar ionda esa faqat bitta kislotali NH_3^+ guruh bor. Bipolyar iondan protonning ajralishi α -aminokislota anion shaklining, ya'ni karboksilat-ionning hosil bo'lishiga olib keladi. Brensted nazariyasi bo'yicha karboksilat-ion asos hisoblanadi. α -aminokislotalar karboksil guruxining kislotali xossasini ifodalaydigan pH qiymatlari, odatda, 1 dan 3 gacha oraliqda, ammoniy guruhining kislotaliligini ifodalaydigan pK_{a_1} qiymatlari 9 dan 10 gacha bo'lgan oraliqda yotadi.

Muvozanatning holati, ya'ni suvli eritmada pH ning ma'lum qiymatlarida α -aminokislota turli shakllarining nisbati radikalning tuzilishiga, birinchi navbatda, radikalda ionlanadigan guruhlarning mavjudligiga bog'liq. Kuchli kislotali muhitda ($\text{pH} = 1-2$) kation shaklning va kuchli ishqoriy muhitda ($\text{pH} = 13-14$) anion shaklning ko'p bo'lishi hamma α -aminokislotalar uchun umumiydir.

α -aminokislota bipolyar ionining konsentratsiyasi eng ko'p, kation va anion shakllarining minimal konsentratsiyalari o'zaro teng bo'ladigan pH ning qiymati izoelektrik nuqta (IEN, p_i) deyiladi. p_i qiymati quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$p_i = 1/2 pK_{a_1} + pK_{a_2}$$

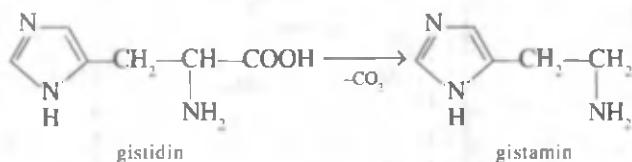
Izoelektrik nuqtada α -aminokislota molekulasining zaryadlar yig'indisi 0 ga teng. Bipolyar ionlarning elektr maydonida siljishi kuzatilmaydi. Muhit pH ning qiymatlari p_i qiymatidan kichik bo'lganda, α -aminokislotalarning kation shakli katodga harakat qilsa, pH qiymatlari p_i qiymatidan yuqori bo'lganda α -aminokislotalarning karboksilat-ioni anodga siljiydi. α -aminokislotalarni ajratishning elektroforez usuli ana shunga asoslangan.

α -aminokislotalarning kislota-asosli xossasi ularni ajratish va aniqlash uchun ionalmashinuvchi xromatografiyani qo'llashga imkon beradi.

Galogenidrlarni olish α -aminokislota karboksil guruhini faollashtirish usullaridan biri bo'lib, polipeptidlar sintezida qo'llanadi.

e) α -aminokislotalarning dekarboksillanishi. α -aminokislotalar molekulasidagi bitta uglerod atomida ikkita har xil xususiyatli guruhlar (NH_2 va COOH) mavjud bo'lgani uchun ular oson dekarboksillanadi.

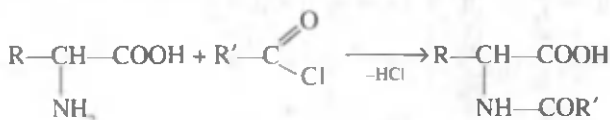
α -aminokislotalar laboratoriya sharoitida CO_2 ni yutuvchi moddalar (masalan, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) ishtirokida dekarboksillanadi. Organizmda bu reaksiya dekarboksilaza fermenti ta'sirida boradi, natijada bioaminlar va bioregulyator hosil bo'ladi. Masalan, gistidin dekarboksillanganda bioamin – gistamin hosil bo'ladi:



Kolamin, triptamin, serotonin, kadaverin, noradrenalin, dofamin, β -alanin kabi biominlar va bioregulyatorlar tegishli α -aminokislotalarning dekarboksillanishi natijasida hosil bo'ladi.

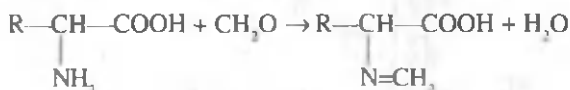
3. Aminoguruh reaksiyalari.

a) N-asilhosilalarning olinishi. α -aminokislotalar kislota galogenangidridlari yoki anhidridlari bilan asillanganda α -aminokislotalarning N-asilhosilalari olinadi:



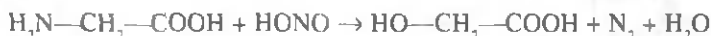
Olingan N-asilhosilalar oson gidrolizlanadi va dastlabki α -aminokislota erkin holda ajralib chiqadi. Shuning uchun ham α -aminokislotalarni asillash reaksiyasidan ulardagi aminoguruhni muhofaza qilish uchun foydalaniladi.

b) α -aminokislotalarga formaldegidning ta'siri. α -aminokislotalarga formaldegid ta'sir ettirilganda N-metilen hosilalar olinadi:



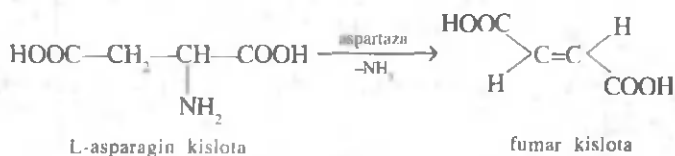
Bu reaksiyada qo'shilgan formaldegid aminoguruhni bog'lashi tufayli karboksil guruh erkin holda ajraladi va uni ishqor bilan titrlash mumkin. Shuning uchun formaldegid ishtirokida aminokislotalarni titrlash aminokislotalarning miqdorini aniqlashda qo'llanadi (Zerensen usuli).

d) α -aminokislotalarga nitrit kislotaning ta'siri. α -aminokislotalarga nitrit kislotaga ta'sir ettirilganda α -hidroksikislotalar hosil bo'ladi:

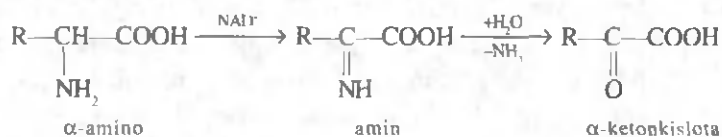


Bu reaksiyada ajralib chiqqan azotning hajmiga qarab α -aminokislotalarning miqdori haqida fikr yuritish mumkin (Van-Slayk usuli).

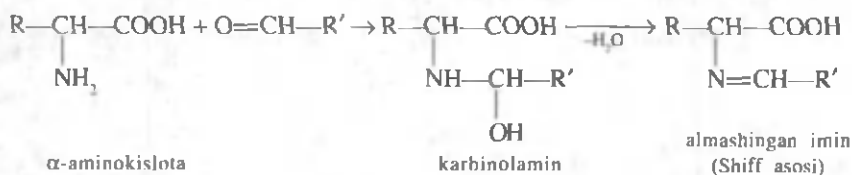
e) **Aminsizlanish reaksiyasi.** α -aminokislotalarning biologik muhim reaksiyalaridan biri aminsizlanish reaksiyasidir. Bu reaksiya yordamida organizmdagi α -aminokislotalarning ortiqcha miqdori organik kislotalarga aylanadi. Aminsizlanish reaksiyasi kislorod ishtirokisiz (a) yoki oksidlovchilar ta'sirida (b) borishi mumkin. Kislorod ishtirokisiz aminsizlanish fermentlar ta'sirida boradi, bunda ammiak ajralib chiqib, α , β -to'yinmagan kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:



f) Oksidlanib aminsizlanish oksidaza fermentlari ishtirokida boradi. Bu fermentlarning kofermenti NAD^+ hisoblanadi. Reaksiya jarayonida ammiak ajralib chiqib, pirovardida tegishli α -ketonokislota hosil bo'ladi:



g) Almashingan iminlar (Shiff asosi) hosil bo'lishi. α -aminokislotalar aldegidlar bilan o'zaro ta'sirlashganda avval karbinolaminlar, so'ngra almashingan iminlar hosil bo'ladi:



h) Gidantoin va feniltiogidantoinlarning hosil bo'lishi (Edman reaksiyasi). α -aminokislotalar mochevina bilan reaksiyaga kirishib gidantoin, fenilizotiosianat bilan esa feniltiogidantoinlarni hosil qiladi:

Hozir oqsil molekulari bir yoki bir necha polipeptid zanjirdan iborat bo'lishi aniqlangan. Har bir polipeptid zanjir ochiq, tarmoqlangan va halqali bo'lishi mumkin. Ochiq polipeptid zanjirning bir uchida erkin holdagi karboksil guruh tutgan aminokislota (C-uchli aminokislota) tursa, ikkinchi uchida erkin holdagi aminoguruh tutgan aminokislota (N-uchli aminokislota) bo'ladi. Agar bir polipeptid zanjirdagi diamino-kislotaning ikkita aminoguruhiga ikkita polipeptid zanjir biriksa, tarmoqlangan polipeptid zanjir vujudga keladi. Halqali polipeptid zanjirlarda bunday aminokislotalar mavjud bo'lmaydi.

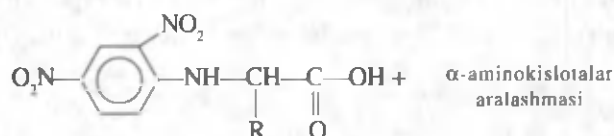
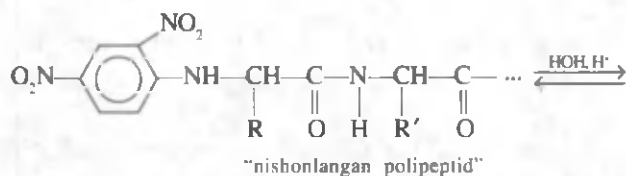
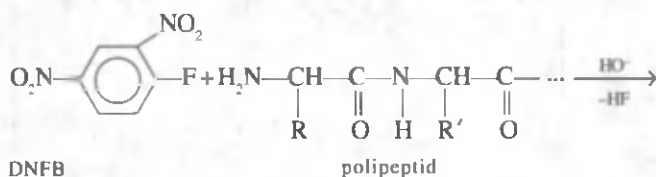
Peptidlar o'zaro faqat aminokislotalar qoldiqlarining soni va tabiati bilan emas, balki aminokislotalarning polipeptid zanjirda joylanish tartibi bilan ham farqlanadi. Oqsil molekularining juda katta molekular og'irlikka ega ekanligi va g'oyat xilma-xilligi shu bilan tushuntiriladi. Hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, o'nta har xil aminokislotadan $10^{10} - 10^9 = 9 \cdot 10^9$ har xil deka-peptidlar tuzish mumkin.

Peptidlarni ajratib olish va tuzilishini aniqlash. Peptidlarning eruvchanligidagi farq kam bo'lgani uchun aralashmalardan alohida peptidlarni ajratib olish uchun mahsus usullardan foydalaniladi. Fraksion dializ, taqsimlovchi xromatografiya, adsorbsion xromatografiya, elektroforez va boshqalar ana shunday usullarga kiradi. Ajratib olingan peptidni ifodalash, uning tuzilishini aniqlash uchun aminokislotalar tarkibi miqdoriy tahlil qilinadi va peptid zanjirning uchlaridagi guruhlar aniqlanadi.

Peptidlar tuzilishini o'rganish ikki xil yo'nalishda olib boriladi: a) peptidlarning to'liq va qisman gidrolizlanishini sinchiklab o'rganish; b) gidrolizning eng so'ngi mahsuloti bo'lgan aminokislotalardan murakkabroq moddalar sintez qilish. So'ngra sintez qilib olingan moddalar peptidlar yoki oksidlarning gidrolizlanishi jarayonida hosil bo'lgan oraliq mahsulotlar bilan taqqoslanadi.

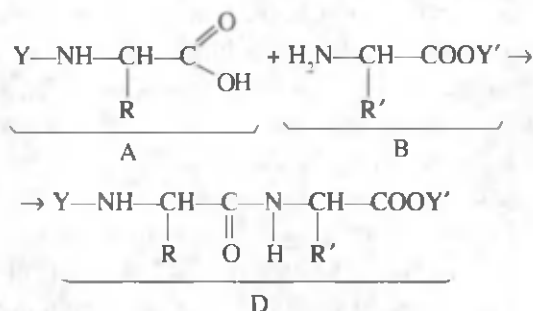
Peptid tarkibidagi aminokislotalarni aniqlash uchun uni, odatda, suyultirilgan xlorid yoki sulfat kislotalar bilan gidrolizlanadi. Bunda hamma aminokislotalar tuz holida hosil bo'ladi. Triptofan bundan mustasno, chunki, u gidroliz jarayonida parchalanib ketadi. Shuning uchun triptofan boshqa usullar bilan aniqlanadi. Ishqorlar ham peptidlarni gidrolizlaydi. ammo ishqorlar ta'sirida ko'pchilik aminokislotalar rase-matlanadi. Peptidlarni gidrolizlashni fermentlar (pepsin, tripsin, erepsin, peptidazalar) ta'sirida ham olib borish mumkin.

Polipeptid molekulasidagi aminokislotalar ketma-ketligini aniqlashning dastlabki usuli F. Senjer (1945) tomonidan taklif qilingan bo'lib, bu usulda polipeptidga kuchsiz ishqoriy muhitda 2,4-dinitroftorbenzol-DNFB ta'sir ettiriladi. Bunda polipeptidning N-uchidagi α -aminokislota DNFB bilan reaksiyaga kirishadi. So'ngra olingan "nishonlangan polipeptid" to'liq gidrolizlanadi, gidrolizatsidan N-uchli aminokislota DNFB li hosila ko'rinishida ajratib olinadi va identifikatsiya qilinadi:

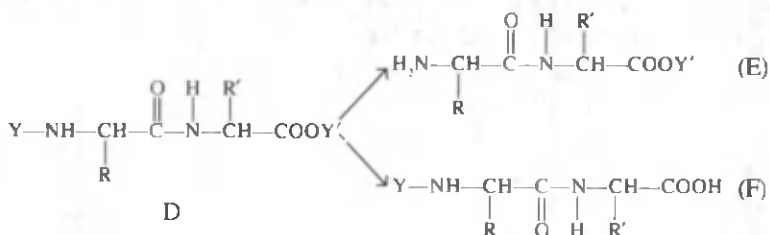


N-uchli aminokislotalaning DNFB li hosilasi

Peptidlarning sintezi α -aminokislotalarni ma'lum tartibda bog'lashi uchun karboksil va aminoguruhlar orasidagi nomaqbul kondensatlanishning oldini oluvchi "himoya qiluvchi guruh"lar kerak. Bunday guruhlar keyinchalik peptid bog'larga tegmagan holda ajralib chiqishi zarur. Bu shartga javob beradigan peptid sintezi quyidagicha olib boriladi:

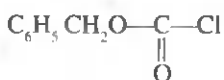


Aminoguruhi (D) guruh bilan himoya qilingan aminokislota (A) karboksil guruhi (Y') bilan himoya qilingan aminokislota (B) bilan kondensatlanadi. Bunda to'liq himoya qilingan dipeptid (B) hosil bo'ladi. So'ngra dipeptid (D) dan yo Y, yoki Y' tanlab chiqarib yuboriladi. Bunda yoki karboksil, yoxud aminoguruh erkin holda ajralib chiqadi:

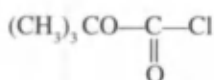


Hosil bo'lgan almashingan (E) yoki (F) peptidlar funksional guruhlaridan biri himoya qilingan keyingi molekula α -aminokislota bilan kondensatlanadi va hokazo.

Aminoguruhni himoya qiladigan reagentlarni topish sohasidagi tadqiqotlar karbonat kislota xlorangidridining hosilalari eng qulay reagentlar ekanligini ko'rsatdi. Hozir bu hosilalardan keng qo'llaniladiganlari:



karbobenzoksixlorid



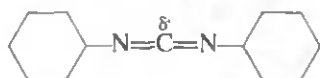
butoksikarbonilxlorid

Himoya qilish uchun kiritilgan karbobenzoksiguruhni chiqarib yuborish uchun himoyalangan molekula palladiy katalizatorligida vodorod bilan qaytarilsa, uchlamchi-butoksikarbonil guruhni chiqarib yuborish uchun esa molekulaga vodorod bromid va sirka kislotalar aralashmasi ta'sir ettiriladi. Bu sharoitda peptid bog' o'zgarishsiz saqlanib qoladi. α -aminokislotalarning karboksil guruhini himoya qilish uchun eterifikatsiyadan foydalaniladi. Keyinchalik karboksilni himoya qilish uchun kiritilgan guruhni chiqarib yuborishda himoyalangan molekula ishqoriy muhitda gidrolizlanadi. Bu sharoitda murakkab efir gidrolizlangan holda, peptid bog'i o'zgarishsiz qoladi, chunki ishqoriy muhitda peptid bog'i qiyinchilik bilan parchalanadi.

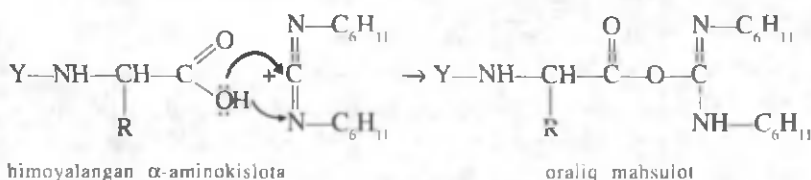
Bir α -aminokislotaning karboksil guruhi bilan boshqa α -aminokislotaning aminoguruhi orasida peptid bog'ning hosil bo'lishi nukleofil o'rin olish mexanizmi bo'yicha boradi. Gidroksil guruhning karbonil guruh bilan p, r-ta'sirlanishi tufayli karboksil guruhning elektrofilligi

yuqori emas. Shuning uchun bunday reaksiyalarda katalizator qo'llash yoki karboksil guruhni anhidridga yoxud xlorangidridga o'tkazish bilan faollashtirish lozim.

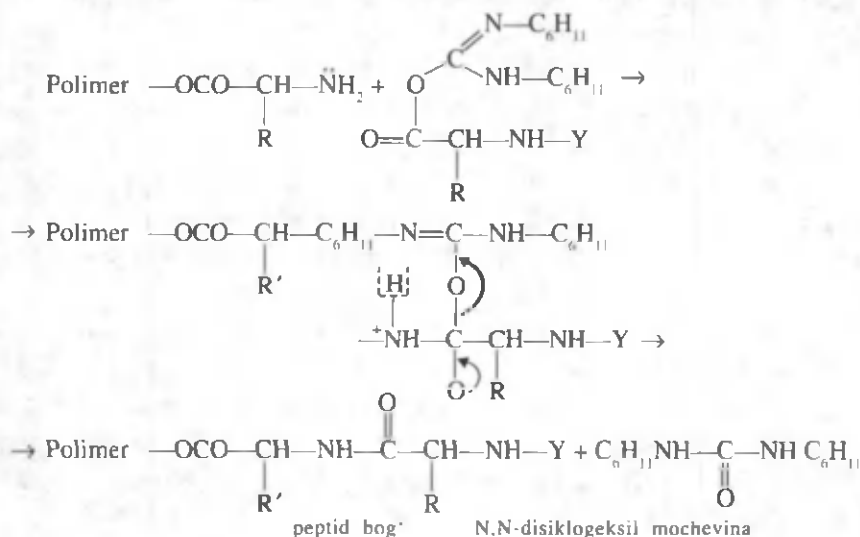
Peptidlarning qattiq fazali sintezida qattiq modda (polimer) yuzasi bilan kimyoviy bog'langan va erkin NH_2 guruh tutgan α -aminokislota aminoguruhi himoya qilingan va karboksil faollangan boshqa α -aminokislota molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashadi. Karboksil guruhni faollash uchun aminoguruhi himoya qilingan aminokislota disiklogeksilkarbodiimid (DSGK) ta'sir ettiriladi. DSGK qo'sh bog'li birikmadir:



Qo'sh bog'lar kuchli reaksiyaga kirishuvchanlik xossasiga ega. Kislotalar bilan o'zaro ta'sirlashganda DSGK kimyoviy tuzilishi va reaksiyon qobiliyati anhidridlarga o'xshash oraliq birikma hosil qiladi:



Reaksiyon qobiliyati kuchli bo'lgan oraliq mahsulot polimerda mahkam o'mashgan α -aminokislota aminoguruhi bilan reaksiyaga kirishadi:



Shunday qilib, peptidlarning qattiq fazali sintezida α -aminokislota-ning karboksil guruhi disiklogeksilkarbodiimid bilan faollashtiriladi. Bunda hosil bo'lgan kuchli reaksiyon qobiliyatli anhidridsimon oraliq mahsulot qattiq fazada mahkam o'mashgan aminokislota bilan reaksiyaga kirishib almashingan peptid hosil qiladi.

Hozirgi vaqtda bir nechta tabiiy biologik faol peptidlarni sintez usuli bilan olishga muvaffaq bo'lindi. Ularga gipofiz gormonlari oksitosin (9 ta aminokislotadan tuzilgan), vazopressin (9 ta aminokislotadan tuzilgan), me'da osti bezi gormoni insulin (51 ta aminokislotadan tuzilgan) va antibiotik – C gramisidin (10 ta aminokislotadan tuzilgan) kiradi.

15.7. PEPTID VA OQSILLARNING IKKILAMCHI, UCHLAMCHI VA TO'RTLAMCHI TUZILISHI

Hozirgi vaqtda oqsil molekulalarining bir yoki bir qancha peptid zanjirlardan tashkil topganligi ma'lum. Oqsil molekulasini peptid bog'lar orqali tuzilganligiga uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Oqsil molekulalarida peptid zanjirlar yo vodorod bog'lar $>C=O...NH$ yoki disulfid bog'lar orqali bog'langan bo'ladi. Oqsil molekulasining polipeptid zanjirida α -aminokislota qoldiqlari ma'lum tartibda joylashadi. Bu oqsil moddalar molekulasi tuzilishining birinchi tartibi yoki oqsillarning birlamchi tuzilishi deb ataladi. Oqsil molekulasini peptid bog'i orqali tuzilganligi uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Biroq oqsillarning birlamchi tuzilishi ularning hamma xossalarini namoyon qila olmaydi. Polipeptid zanjirning fazoda joylanishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining o'zaro joylanishiga mos ravishda polipeptid zanjir, odatda, spiralsimon buralgan bo'ladi. Bu oqsil molekulasi tuzilishining ikkinchi tartibi yoki oqsillarning ikkilamchi tuzilishi deyiladi. Spiralning mustahkamligi uning qo'shni o'ramlaridagi CO va NH guruhlar orasida vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi bilan aniqlanadi.

Polipeptid zanjirda spiral holatda o'ralgan aminokislota radikallari spiralning tashqi tomoniga yo'nalgan bo'ladi. Bu esa uchlamchi tuzilishning hosil bo'lishi uchun ahamiyatli. Hamma vaqt ham barcha polipeptid zanjirlar spiralsimonlashmagan. Turli oqsillar har xil darajada spirallangan bo'ladi. Ba'zi tekshirilgan oqsillarda spirallanish darajasi 11 dan 100% gacha bo'ladi.

Ba'zi oqsillar, masalan, soch keratini cho'zilganda α -spirallar chiziqsimon shaklga yaqinlashadi, qo'shni molekulalar orasida molekulalararo vodorod bog'lanishlar vujudga keladi. Oqsillarning bunday ikkilamchi tuzilishi β -struktura deb ataladi.

Ba'zi murakkab oqsillar molekulasida ularning uchlamchi va, hatto to'rtlamchi tuzilishi ham mavjud bo'ladi. Uchlamchi tuzilish polipeptid zanjiriga birikkan funksional guruhlarning o'zaro ta'siri natijasida saqlanib turadi. Masalan, karboksil $-\text{COOH}$ guruhlar bilan amino $-\text{NH}_2$ guruhlar tuz ko'prigini, oltingugurt atomlari disulfid $-\text{S}-\text{S}-$ ko'priklarni, gidroksil $-\text{OH}$ va karboksil $-\text{COOH}$ guruhlar murakkab efir ko'priklarini hosil qiladi. Demak, yuqoridagi kimyoviy bog'lar ishtirokida spiral holidagi polipeptid zanjirlar fazoda ma'lum shaklni egallab, oqsilning uchlamchi tuzilishini hosil qiladi:

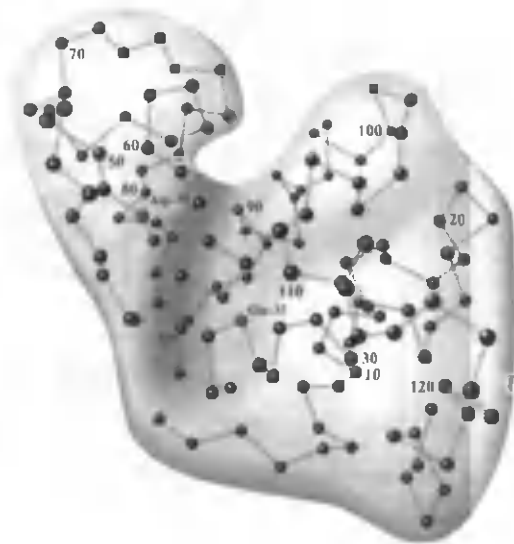


14- rasm. Lizozim molekulasining birlamchi tuzilishi.

Uchlamchi tuzilishning fazoda joylashuvi o'ziga xos biologik faollikni ifodalaydi.

Bir nechta uchlamchi tuzilishga ega bo'lgan polipeptidlardan tashkil topgan birikmalarga to'rtlamchi tuzilishli oqsillar deyiladi.

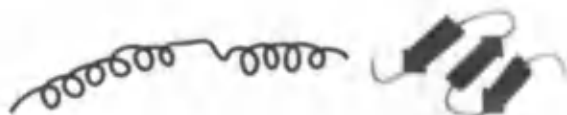
Molekuladagi hamma uchlamchi tuzilishli polipeptid zanjirlari birgalikda yagona oqsil moddaning xususiyatini aks ettiradi. To'rtlamchi tuzilish alohida-alohida polipeptid zanjirlar orasidagi vodorod bog'lanishlar va gidrofob o'zaro ta'sirlanishlar hisobiga saqlanib turadi. Oqsillar organik birikmalar rivojlanishining yuqori shaklidir.



15- rasm. Lizozim molekulasining uclamchi tuzilishi.

Ala—Val—Thr—Asp—Pro—Leu—Gly

Oqsil molekulasining birlamchi tuzilishi.



16- rasm. Oqsil molekulasining ikkilamchi tuzilishi.



17- rasm. Oqsil molekulasining uclamchi tuzilishi.



18- rasm. Oqsil molekulasining to'rtlamchi tuzilishi.

Oqsillar tasnifi. Oqsillar oddiy va murakkab oqsillarga bo'linadi. Oddiy oqsillar proteinlar deb, murakkab oqsillar esa proteidlar deb ataladi. Proteinlar faqat aminokisotalar qoldiqlaridan iborat va gidrolizlanganda aminokisotalargina hosil bo'ladi. Murakkab oqsillar molekulasida esa oddiy oqsillardan tashqari oqsil bo'lmagan qism – prostetik guruh bo'ladi. Murakkab oqsillar tarkibiga prostetik guruh sifatida uglevodlar, nuklein kislotalar, fosfat kislota, bo'yoq moddalar, yog'lar va shu kabilar kiradi.

15.8. PROTEINLAR

Har xil erituvchilarda eruvchanligiga qarab oddiy oqsillar kichik guruhlarga bo'linadi. Ulardan biz albuminlar va globulinlar bilan tanishib chiqamiz.

Albuminlar suvda yaxshi eriydigan oddiy oqsillardir, eritmalariga ammoniy sulfat tuzi qo'shib to'yintirilganda cho'kmaga tushadi. Albuminlar tuxum oqida (tuxum albumini), qon zardobida (zardob albumini), sutda (sut albumini) bo'ladi. Ularning molekular og'irligi unchalik katta bo'lmaydi.

Globulinlar suvda erimaydigan oddiy oqsillardir, ular tuzlarning o'rtacha konsentrsiyali eritmalarida, masalan, 8–10% li NaCl, MgSO₄ eritmalarida eriydi. Globulinlarni cho'ktirish uchun ular eritmasini yo suv bilan suyultirish yoki eritmaning konsentrsiyasini tuz qo'shish bilan oshirish lozim. Globulinlar molekulasi albuminlar molekulasiga qaraganda birmuncha yirik. Globulinlar sutda (sut globulini), qon zardobida (zardob globulini) bo'ladi. Zardob globulinining ba'zi fraksiyalari yuqumli kasalliklarga nisbatan organizmda immunitet hosil qilishi aniqlangan. Globulinlar tuxumda, muskullarda va o'simliklar (kanop, no'xat) urug'ida ham uchraydi.

Odatda, proteinlar jumlasiga proteinoidlar deb ataluvchi oqsillar ham kiritiladi. Proteinoidlar suvda, tuzlar, ishqorlar, kislotalar eritmalarida erimasligi, gidrolizga chidamliligi bilan farq qiladi. Bu oqsillar jumlasiga hayvonlar organizmida muhim rol o'ynaydigan bir qancha oqsillar kiradi. Teri, soch, tirnoq, shox tarkibiga kiruvchi keratin, ipak tarkibiga kiruvchi fibroin shular jumlasidandir.

15.9. PROTEIDLAR

Proteidlar tarkibidagi oqsilsiz moddalar – prostetik guruhlarining xiliga qarab bir necha guruhchalarga bo‘linadi. Ulardan eng muhim ahamiyatga ega bo‘lganlari bilan tanishib chiqamiz.

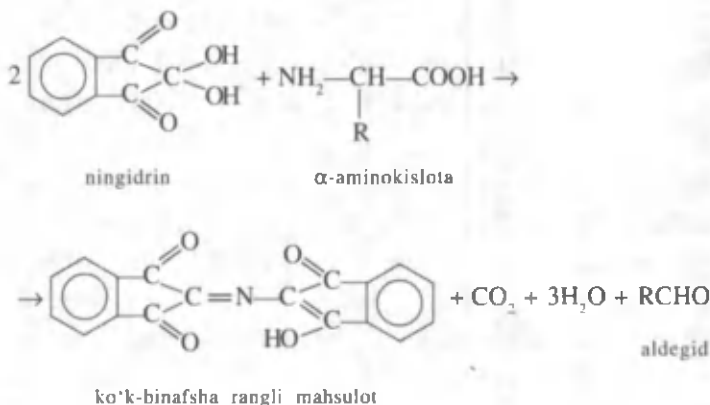
Xromoproteidlar. Bu guruh oqsillari oqsil qismdan va biror bo‘yoq moddadan iborat. Xromoproteidlar guruhchasining vakili gemoglobindir. Gemoglobin organizmda kislorod tashuvchi sifatida muhim rol o‘ynaydi. U globin oqsili va bo‘yoq modda – gemdan tashkil topgan. Gem murakkab tuzilishga ega bo‘lib, uning tarkibida azot hamda temir atomlari bor.

Nukleoproteidlar hujayra yadrolarining tarkibiga kirib, gidrolizlanganda oddiy oqsilga va nuklein kisotalarga parchalanadi. Nuklein kislotalar o‘z navbatida gidrolizlanib uglevod, fosfat kislotaga va purin hamda pirimidin asoslariga parchalanadi. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydi, kislotalarda esa erimaydi.

Fosfoproteidlar gidrolizlanganda oddiy oqsil bilan fosfat kislotaga ajraladi. Nukleoproteidlardan farq qilib, gidrolizlanganda purin asoslarini hosil qilmaydi, kuchsiz kislotaga hossasiga ega. Bu oqsillar vakili sut kezeinidir.

α -aminokislotalar va oqsillarni sifat va miqdoriy aniqlash usullari. α -aminokislotalar va oqsillar uchun qator sifat reaksiyalari mavjud bo‘lib, ular aminokislotalar va oqsillar tahlilining asosida yotadi.

Ningidrin bilan reaksiya. α -aminokislotalar uchun umumiy sifat reaksiyasi – bu ningidrin bilan reaksiyadir. Reaksiya mahsuloti ko‘k-binafsha rangga bo‘yalgan bo‘lib, 570 nm sohada yutilish maksimumi beradi:



Bu reaksiya α -aminokislotalarni miqdoriy sfektrofotometrik aniqlashning ham asosida yotadi. Bundan tashqari, alohida har bir α -aminokislotalarni aniqlashga imkon beradigan xususiy reaksiyalar ham mavjud. Quyida shu reaksiyalarni ko'rib chiqamiz.

Erlix reaksiyasi. Triptofanni aniqlash uchun uning eritmasiga sulfat kislotasi ishtirokida "para-dimetilaminobenzaldegid" qo'shiladi. Bunda eritma qizil-binafsha rangga bo'yaladi. Boshqa α -aminokislotalar bu reaksiyani bermaydi. Bu reaksiyadan foydalanib oqsilning parchalanish mahsulotlarida triptofan miqdoriy aniqlanadi.

Ksantoprotein reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida radikalida aromatik tabiatli halqalar tutgan α -aminokislota (fenilalanin, tirozin, gistidin, triptofan)lar aniqlanadi. Masalan, tirozin nitrat kislotasi ta'sirida nitrolanib sarg'ayadi. Bunda aminokislotalarning aromatik halqasi nitrolanadi. Keyin unga ammiak yoki ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, sariq rang zarg'aldoq rangga o'tadi.

Zarg'aldoq rangning hosil bo'lishi fenol gidroksilining ionlanishi va anion bilan halqadagi p-elektronlar o'zaro ta'sirlanishining kuchayishi bilan tushuntiriladi.

Oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalarga sifat reaksiya. Tarkibida oltingugurt saqlagan α -aminokislotalar – sistein, sistin, metionin bor oqsillar eritmasini ortiqcha natriy ishqori eritmasi bilan qaynatib, so'ngra unga bir necha tomchi qo'rg'oshin asetat (CH_3COO)₂Pb eritmasi qo'shilsa, eritma qo'ng'ir-qora rangga bo'yaladi yoki qora cho'qma hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning mohiyati quyidagicha tushuntiriladi. Oqsil tarkibidagi oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalar ishqor bilan qaynatilganda aminokislota tarkibidagi oltingugurt natriy sulfid Na_2S ga o'tadi. Undagi oltingugurt anioni esa qo'rg'oshin kationi bilan qo'rg'oshin sulfidning qora cho'kmasini hosil qiladi:



Biuret reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy gidroksid eritmalari ta'sir ettirilsa, binafsha rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya peptid bog'li hamma moddalarda sodir bo'ladi.

Mis sulfat tuzini ortiqcha miqdorda qo'shmaslik kerak. Aks holda hosil bo'ladigan ko'k rangli mis (II)-gidroksid binafsha rangni niqoblab, ko'rinishiga halal beradi.

16- bob UGLEVODLAR

Uglevodlar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, odam hayotida muhim ahamiyatga ega. Ular oziq-ovqat tarkibiga kiradi. Odamning energiyaga bo'lgan ehtiyoji ovqatlanishda ko'p miqdorda uglevodlar qabul qilish hisobiga qondiriladi.

Uglevodlarning ayrim turlari o'simlik hujayralari qobig'i tarkibiga kiradi va mexanik tayanch vazifasini bajaradi. Bu turdagi uglevodlardan kimyoviy qayta ishlash yo'li bilan sun'iy ipak, portlovchi modda va boshqalar olinadi.

Sanoatda uglevodlardan biokimyoviy usul bilan spirtlar, kislotalar, oksikislotalar va boshqa mahsulotlar olinadi. Ba'zi uglevodlar va ularning hosilalari dorivor moddalar bo'lib, tibbiyotda qo'llanadi.

Uglevodlarning bizga ma'lum bo'lgan vakili – glukoza o'simlik sharbatlari, mevalar va ayniqsa uzumda (uzum shakari nomi shundan kelib chiqqan) keng tarqalgan. Glukoza odam va hayvonlar qonida hamda to'qimalarida doim mavjud bo'ladi va hujayrada boradigan reaksiyalar uchun bevosita energiya manbai bo'lib xizmat qiladi. Sog'lom odam qonida glukoza miqdori 0,08–0,11% ni tashkil qiladi. Ba'zi patologik holatlarda, masalan, qandli diabetda, glukoza siydik bilan tashqariga chiqarila boshlanadi.

Uglevodlar o'simliklarda fotosintez jarayonida hosil bo'ladi. Fotosintez jarayonini umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Shunday qilib, uglevodlar yig'ilgan energiyaning o'ziga xos kimyoviy "manbasi" bo'lib xizmat qiladi. Bu energiya organizmda sodir bo'ladigan uglevodlarning metabolizmi jarayonida ajralib chiqadi:



Ajralib chiqayotgan energiyaning birmuncha miqdori issiqlikka aylansa, asosiy qismi adenozintrifosfat (ATF) molekularida kimyoviy energiya shaklida to'planadi. Ma'lumki, ATF dagi energiya har xil hayotiy jarayonlar (muskullarning qisqarishi, nerv impulslarining uzatilishi va boshqalar) uchun sarflanadi.

Uglevodlar sinfi ikki guruhga bo'linadi:

1. Oddiy uglevodlar yoki monosaxaridlar (monozalar).
2. Murakkab uglevodlar yoki polisaxaridlar (poliozalar).

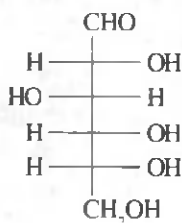
Gidrolizlanmaydigan va oddiy uglevodlarga ajralmaydigan uglevodlar monosaxaridlar deyiladi. Bu moddalardan ko'pchiligining tarkibi umumiy $C_nH_{2n}O_n$ formulaga mos keladi, ya'ni ularda uglerod atomlarining soni kislorod atomlarining soniga teng.

Birmuncha oddiy uglevodlar hosil qilish bilan gidrolizlanadigan uglevodlar polisaxaridlar deyiladi. Bu moddalardan ko'pchiligining tarkibi umumiy $C_mH_{2m}O_n$ formulaga mos keladi, ya'ni ularda uglerod atomlarining soni kislorod atomlari soniga teng emas.

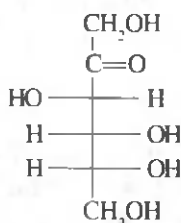
Polisaxaridlar o'z navbatida shakarsimon polisaxaridlar (oligosaxaridlar) va shakarsimon bo'lmagan polisaxaridlarga bo'linadi. Saxaroza va maltoza shakarsimon polisaxaridlarga, kraxmal va sellyuloza esa shakarsimon bo'lmagan polisaxaridlarga misol bo'la oladi.

16.1. MONOSAXARIDLAR. MONOZALAR. ODDIY UGLEVODLAR

Monosaxaridlar kimyoviy jihatdan poligidroksialdegidlar va poligidroksiketonlar bo'lib, ular molekulasida uchun shoxlanmagan uglerod zanjiri xususiyatlidir. Aldegid guruh saqlaydigan monosaxaridlar aldozalar deb, keton guruh saqlaydigan monosaxaridlar ketozalar deb ataladi. **Oza** qo'shimchasi hamma monosaxaridlar nomi uchun xos. Aldozalarning eng muhim vakili – glukoza, ketozalarniki – fruktoza:



D-glukoza



D-fruktoza

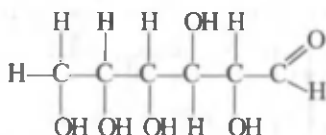
Monosaxaridlar uglerod zanjirining uzunligiga (uchtadan o'ntagacha uglerod atomi) qarab trioza, tetroza, pentoza, geksoza, geptoza va boshqalarga bo'linadi. Molekulasida uchta uglerod atomi saqlagan aldotriozaga misol qilib glitserin aldegid $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$ ni, ketotriozaga misol qilib esa digidroksiaseton $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ ni ko'rsatish mumkin. Demak, glitserin aldegid va digidroksiasetonni monosaxaridlarning eng oddiy vakillari deb qarash mumkin. Monosaxa-

ridlardan pentoza va geksozalar tabiatda eng ko'p tarqalgan va muhim ahamiyatga ega. Shunday qilib, monosaxaridlar oksoguruhning tabiati va uglerod zanjirining uzunligiga qarab tasnif qilinadi.

IYuPAK nomlar majmui bo'yicha xohlagan aldopentoza 2, 3, 4, 5-tetragidroksipentalal deb, xohlagan aldogeksoza – 2, 3, 4, 5, 6-pentagidroksigeksanal deb ataladi. Biroq, xalqaro nomlar majmuyi uglevodlar kimyosida amalda ishlatilmaydi. Odatda, uglevodlarning tarixiy nomlaridan foydalaniladi.

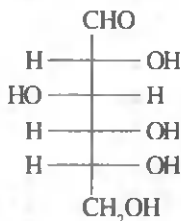
16.2. MONOSAXARIDLARNING FAZOVIIY IZOMERIIYASI

Aldogeksoza, masalan, glukoza formulasida to'rtta xiralik markazi borligini ko'ramiz:

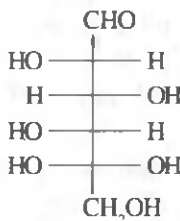


Shuning uchun Vant-Goff formulasi $N = 2^n$ ga ko'ra aldogeksozalar $2^4 = 16$ ta fazoviy izomer xolida mavjud bo'la oladi. Aldogeksozaning barcha 16 ta fazoviy izomeri ma'lum. Ulardan biri tabiiy D-glukozadir. 16 fazoviy izomerdan har birining bitta optik antipodi (enantiomeri) va 14 ta diastereomeri bor.

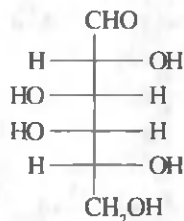
Mavjud 16 ta fazoviy izomerlar o'z navbatida 8 juftga bo'linadi. Har juftdagi monosaxaridlar o'zaro optik antipodlar bo'lib, ulardan biri qutblanish tekisligini qancha o'ngga burasa, ikkinchisi shuncha chapga buradi. Masalan, D- va L-glukozalar bir-biriga nisbatan optik antipodlardir, ular enantiomerlar deb ham ataladi. Bu fazoviy izomerlar Y. Fisher taklif qilgan tasviriy formulalar bilan ifodalanadi. Y. Fisher formulasining afzalligi shundaki, u juda oddiy va tushunarlidir, lekin bu formula moddaning haqiqiy tuzilishini aks ettirmaydi. Har bir juft bir xil nom bilan ataladi, lekin ularning oldiga D- va L- harfi qo'yiladi. Masalan:



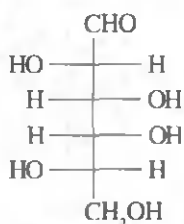
D-glukoza



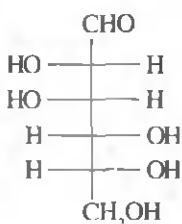
L-glukoza



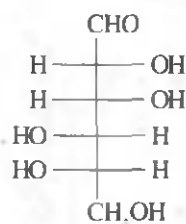
D-galaktoza



L-galaktoza

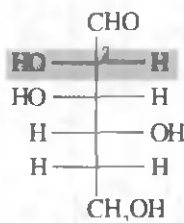


D-mannoza

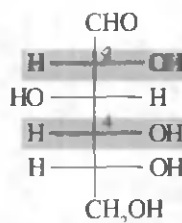


L-mannoza

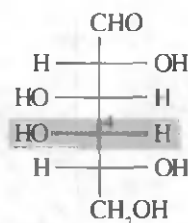
Monosaxaridlar kimyosida faqat bitta uglerod atomining konfiguratsiyasi bilan farqlanadigan diasteromerlar epimerlar deb ataladi. Masalan, D-glukoza va D-mannoza C-2 ning konfiguratsiyasi bo'yicha epimer monosaxaridlardir. D-glukoza bilan D-galaktoza esa C-4 ning konfiguratsiyasi bo'yicha epimerdir:



D-mannoza

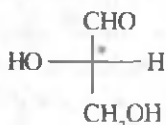


D-glukoza

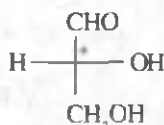


D-galaktoza

Hozirgi vaqtda M.A. Rozanovning taklifi bilan monosaxaridlar konfiguratsiyasi bo'yicha D- va L-qatorga bo'linadi. Monosaxaridlar konfiguratsiyasi esa D+ va L(-) glitserin aldegidning konfiguratsiyasiga nisbatan aniqlanadi:

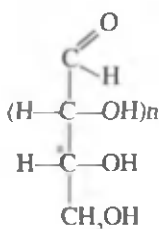


L-(-)-glitserin aldegid

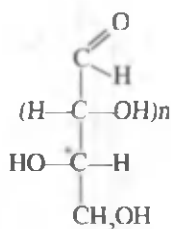


D-(+)-glitserin aldegid

Oxirgi asimmetrik uglerod atomi o'ngga buruvchi D-glitserin aldegidning konfiguratsiyasiga ega bo'lgan monosaxaridlar D-qatorga, chapga buruvchi L-glitserin aldegidning konfiguratsiyasiga ega bo'lgan monosaxaridlar esa L-qatorga kiritiladi:

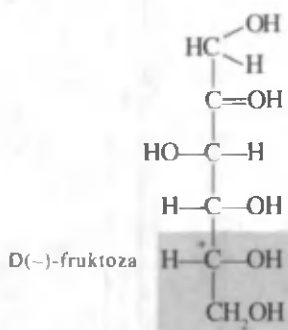
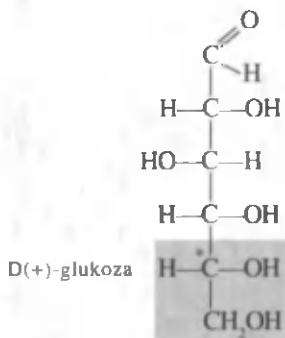


D-qator monosaxaridi



L-qator monosaxaridi

Optik faollik molekulaning barcha asimmetrik atomlaridagi atomlar guruhining konfiguratsiyasiga bog'liq bo'lganligi tufayli monosaxaridning D- yoki L-qatorga mansubligi uning qutblangan nur sathini burish belgisi haqida ma'lumot bera olmaydi. Agar konfiguratsiyadan tashqari burish belgisini ham ifodalash lozim bo'lsa, konfiguratsiyadan so'ng burish belgisini qavs ichiga olib yoziladi. Masalan:

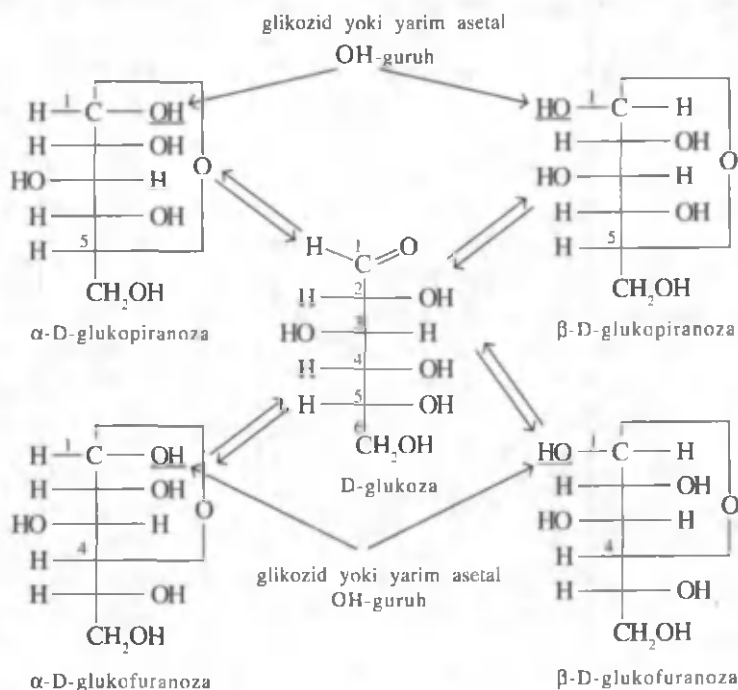


Monosaxaridlar konfiguratsiyasini D, L-sistema bo'yicha belgilash unchalik qulay emas, chunki bunda bir necha xiral markazlardan faqat bittasigina konfiguratsiyaga ko'rsatiladi. Biroq, shunga qaramay D, L-sistema uglevodlar kimyosida xanuzgacha eng ko'p qo'llaniladi va juda kam hollardagina P, C-sistemaga almashtiriladi. P, C-nomlar majmui bo'yicha D-glukoza 2P, 3C, 4P, 5P-2, 3, 4, 5, 6-pentagidroksigeksanal deb ataladi.

Monosaxaridlarning halqali shakllari va halqa-okso tautomeri.

Y. Fisherning tasviriy formulalari yordamida ochiq zanjirli monosaxaridlar ifodalanadi. Biroq monosaxaridlar halqali shakllarda ham bo'ladi. Glukozaning halqali tuzilish formulalarini avval rus olimi A.A. Kolli (1870), keyinroq esa nemis olimi B. Tollens (1883) taklif etgan. Ma'lumki, uglerod atomlari zanjiri to'g'ri chiziq shaklida emas, balki egilgan holda bo'ladi, shu tufayli fazoda to'rtinchi va beshinchi uglerod atomlarining gidroksillari aldegid guruhga yaqinlashadi. Bu funksional

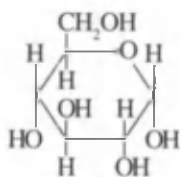
guruhlarning nukleofil birikish mexanizmi bo'yicha o'zaro ta'sirlanishi natijasida halqali yarimasetal hosil bo'ladi. Aldogeksozalarda aldegid guruh bilan asosan beshinchi ugleroddagi gidroksil guruh reaksiyaga kirishadi, chunki bunda termodinamik turg'un bo'lgan olti a'zoli halqa hosil bo'ladi. Bunday halqa piranoza, hosil bo'lgan yarimasetal gidroksil guruh esa glikozid gidroksil deb ataladi. Bordi-yu, reaksiyaga aldegid guruh bilan to'rtinchi ugleroddagi gidroksil guruh kirishsa, u holda furanoza deb ataladigan besh a'zoli halqa hosil bo'ladi:



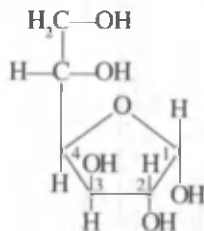
Monosaxaridlarning halqali shakllarida qo'shimcha xirallik markazi paydo bo'ladi, chunki ilgari oksoguruh tarkibiga kirgan uglerod atomi asimmetrik uglerod bo'lib qoladi. Hosil bo'lgan bu xiral markaz anomer markaz deb, tegishli ikkita fazoviy izomerlar esa α - va β -anomerlar deyiladi. α - va β -anomerlar halqali tuzilishli piranozalar va furanozalar tarkibiga kiruvchi yarimasetal gidroksilning fazoda joylanishiga qarab bir-biridan farq qiladi. Agar glukoza molekulasidagi yarimasetal gidroksil holati halqali shakl hosil bo'lishida ishtirok etayotgan gidroksil holati bilan bir xil bo'lsa, bunday halqali shakl α -anomer deyiladi. Aksincha bo'lsa β -anomer deb ataladi. Glukozaning bu ikkala anomeri eritmada osonlik bilan bir-biriga o'tib turadi.

α - va β -anomerlar molekulasidagi anomer uglerod atomlari qarama-qarshi konfiguratsiyaga ega bo'lsada, molekulada yana bir nechta xirallik markazi bo'lganligi uchun, bu anomerlar bir-biriga nisbatan enantiomerlar bo'lmay, balki diastereomerlar hisoblanadi. Binobarin, ular fizik va kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Masalan, D-glukopiranozaning α -anomeri 146°C da, β -anomeri 150°C da suyuqlanadi. Shunday qilib, monosaxaridlar fazoviy kimyosida avval ma'lum bo'lgan enantiomerlar va diastereomerlar deb ataladigan atamalar bilan bir qatorda epimerlar va anomerlar deb ataladigan qo'shimcha atamalar bilan tanishdik. Epimerlar va anomerlar diastereomerlarning bir ko'rinishidir. Epimerlar faqat bitta xirallik markazining konfiguratsiyasi bilan farqlanadi. Anomerlar ham faqat bitta xirallik markazining konfiguratsiyasi bilan farqlanadi, ammo ularda anomer uglerod atomi ana shunday xirallik markazi hisoblanadi.

Glukozaning halqali shakllarini ifodalovchi Kolli-Tollens formulalari faqat atomlarning birikish tartibini ko'rsatib, halqaning haqiqiy tuzilishini, vodorod atomlari hamda gidroksil guruhlarining halqa tekisligiga nisbatan joylashishini yaqqol ko'rsatmaydi. Shuning uchun ingliz olimi Neuors molekuladagi atomlarning fazoda joylashuvini yoki konfiguratsiyasini ham ko'rsatadigan formula taklif etdi, bu formula Neuors formulasi deyiladi. Neuors glukozaning halqali shakllarini olti va besh a'zoli halqa shaktida ifodalaydi:



α -glukopiranoza



α -glukofuranoza

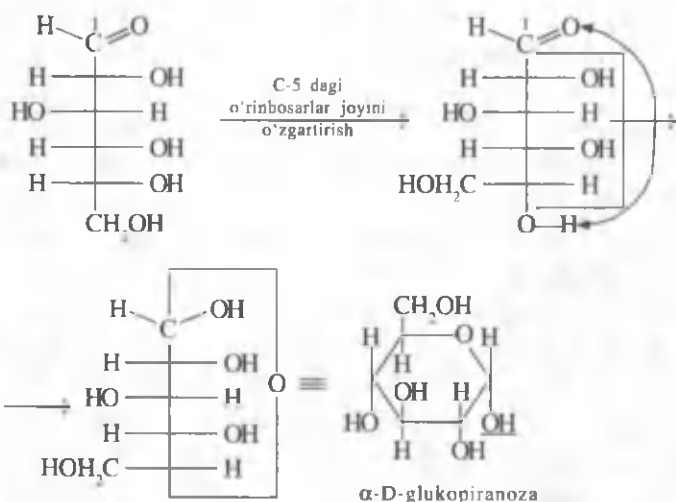
Bu formulalarda halqa tekisligi holatini yanada yaqqolroq ko'rsatish uchun uglerod atomlarini biriktiruvchi oldingi – o'quvchi tomonga qaragan uchta bog' to'q qora chiziq bilan ifodalanadi va ko'pincha uglerod atomlarining belgisi tushirib qoldiriladi.

Y. Fisherning tasviriy formulalaridan Neuors formulasiga o'tish quyidagi qoidalar bo'yicha amalga oshiriladi:

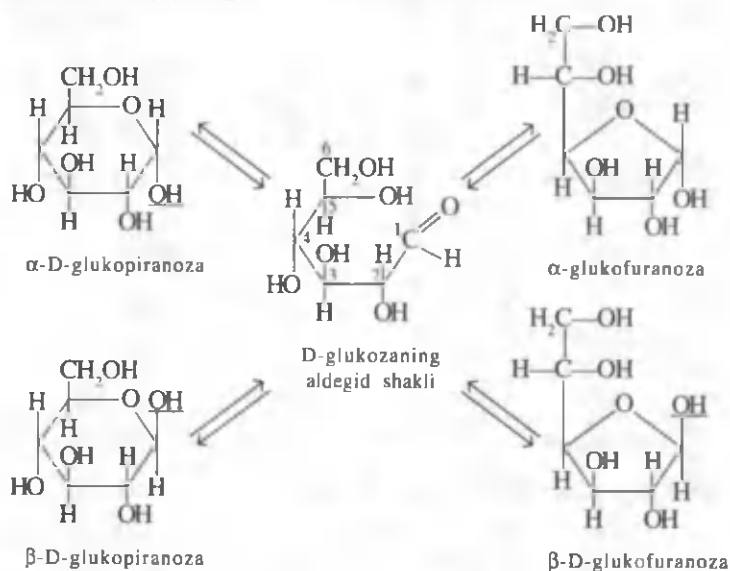
1. Y. Fisher formulasida gidroksil guruhi halqa hosil bo'lishida ishtirok etadigan uglerod atomidagi o'rinbosarlar joyi ikki marta o'zgartiriladi. Bunday o'zgartish natijasida OH— guruh pastga tushib qolishi kerak.

2. Y. Fisherning tasviriy formulasida uglerod zanjirining chap tomonida turgan barcha o'rinbosarlar Neuors formulasidagi oksid halqa tekisligining yuqorisiga, uglerod zanjirining o'ng tomonida turgan

hamma o'rinbosarlar esa oksid halqa tekisligining pastiga joylashtiriladi. Odatda, D-aldogeksapiranozalarning α -anomerlarida glikozid gidroksil guruh oksid halqa tekisligining pastida, β -anomerlarida esa yuqorisida joylashadi. Masalan, D-glukozaning aldegid shaklidan α -D-glukopiranozaga o'tish quyidagicha amalga oshiriladi:



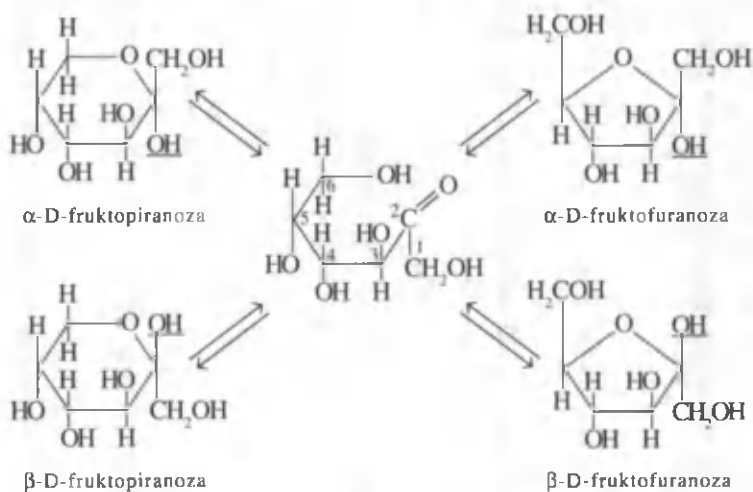
Hozir monosaxaridning tuzilishi ko'pincha Neuors formulasi bo'yicha ifodalanadi. Glukozaning turli tautomer shakllarini Neuors formulasi bo'yicha quyidagicha ifodalash mumkin:



Glukozaning ochiq zanjirli aldegid (okso) va yopiq zanjirli (halqali) shakllari o'zaro muvozanat holatida bo'lib, bir-biriga o'tib turadi. Bu hodisa halqa-okso tautomeriya deb ataladi. Monosaxaridlar, jumladan, glukoza, qattiq holatda halqali tuzilishga ega. Qaysi erituvchidan qayta kristallanishiga qarab D-glukoza yoki α -D-glukopiranoza (spirt yoki suvdan), yoxud β -D-glukopiranoza (piridindan) holida olinadi. Bu anomerlar solishtirma burish burchagining qiymati bilan farqlanadi:

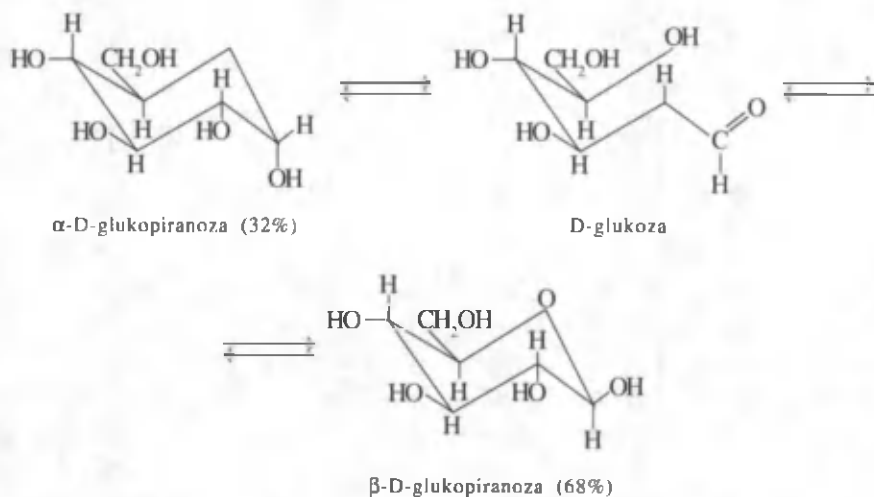
α -anomerning $[\alpha]_{D_{20}} = 112^\circ$ bo'lsa, β -anomerniki $- +19^\circ$ ga teng. Shu anomerlardan birining yangi tayyorlangan eritmasining optik faolligi kuzatilganda solishtirma buruvchanlikning qiymati ma'lum vaqt davomida o'zgarib turishi va nihoyat $[\alpha]_{D_{20}} = 52,5^\circ$ ga teng bo'lganda o'zgarmay qolishi aniqlandi. Bu hodisa mutarotatsiya deb ataladi. Shunday qilib, mutarotatsiya asosida monosaxaridlarning ochiq va yopiq tautomer shakllarda bo'la olishi va ularning harakatchan muvozanat hosil bo'lguncha bir-biriga o'tib turishi yotadi.

Glukozaning turli shakllari haqida aytilgan fikrlar barcha monosaxaridlarga, jumladan, fruktozaga ham tegishli. Fruktozaning piranoza va furanoza tarzidagi halqali yarimasetal shakllari oltinchi va beshinchi uglerod gidroksili vodorodining ikkinchi holatdagi karbonil kislorodiga birikishi natijasida hosil bo'ladi:



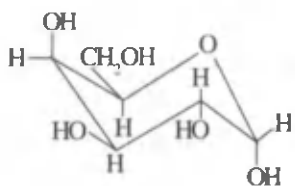
Monosaxaridlar konformatsiyasi. Monosaxaridlarning piranoza shakllarida olti a'zoli halqa – tetragidropiran halqasi bo'lganligi uchun ularda siklogeksandagi kabi bir necha konformatsiyalar bo'lishi mumkin.

Tekshirishlar piranoza halqasi sakkizta birmuncha turg'un konformatsiyalarda bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. Bu konformatsiyalarning bir qismi "qayiq", qolgan qismi esa "kreslo" shaklida bo'ladi. Eng turg'un va shuning uchun eng ko'p uchraydigan "kreslo" shaklidagi konformatsiyadir. D-glukopiranozaning α - va β -anomerlari uchun "kreslo" shaklidagi quyidagi ikki xil konformatsiyani yozish mumkin:

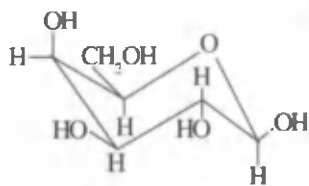


Yarimasetal gidroksil guruh D-glukopiranozaning β -anomerida ekvatorial holatda joylashgan bo'lsa, α -anomerida aksial holatda joylashgan bo'ladi. Ma'lumki, molekula tarkibidagi katta funksional guruhlar iloji boricha ekvatorial holatda joylashgan konformatsiyaga intiladi, chunki bunday holat energetik jihatdan qulay bo'ladi. α -anomerdan farqli ravishda β -anomer molekulasida hamma katta funksional guruhlar ekvatorial holatda joylashgan, shuning uchun D-glukopiranozaning tautomer aralashmasida miqdoran β -anomer ko'p bo'ladi (68%).

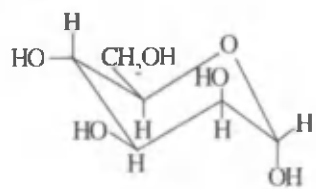
Ma'lumki, boshqa hamma D-aldogeksozalar D-glukozadan C-2, C-3, C-4, C-5 lardagi gidroksilning holati bilan farqlanadi, binobarin, hamma gidroksil guruhlar ekvatorial joylashgan β -D-glukopiranozadan farqli ravishda bu monosaxaridlarda gidroksil guruhlarining ma'lum qismi aksial holatda bo'ladi. Masalan, D-galaktopiranozada C-4 dagi OH—guruh aksial holatda bo'lsa, D-mannopiranozada C-2 dagi OH—guruh aksial holatda bo'ladi:



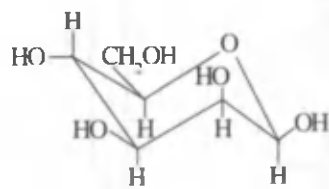
α -galaktopiranoza (30%)



β -galaktopiranoza (70%)



α -mannopiranoza (69%)



β -mannopiranoza (31%)

D-mannoniranoza anomerlari aralashmasida α -anomer miqdoran ko'p bo'ladi (69%). Buning sababi shuki, α -mannopiranoza molekulasining C-1 va C-2 atomlarida gidroksil guruhlar bir-biridan eng uzoqda joylashgan, binobarin, ular orasidagi o'zaro itarilish kuchi eng kam bo'ladi. Shunday qilib, D-glukopiranoza va D-galaktopiranozalarning tautomer aralashmalarida miqdoran β -anomer ko'p bo'lsa, D-mannopiranoza anomerlari aralashmasida miqdoran α -anomer ko'p bo'lar ekan. Demak, monosaxaridning eng qulay va turg'un konformatsiyasi haqida fikr yuritilganda faqat yarimasetal gidroksil holatini emas, balki hamma omillarni hisobga olish kerak.

Monosaxaridlarning konformasion tuzilishi murakkab uglevodlar ikkilamchi tuzilishining asosida yotadi.

16.3. TABIATDA UCHRASHI VA OLINISH USULLARI

Monosaxaridlar tabiatda erkin va birikmalar holda uchraydi. Masalan, glukoza uzum va boshqa mevalar tarkibida ko'p miqdorda erkin holda uchraydi, fruktoza esa glukoza bilan birgalikda asalda bo'ladi. Biroq monosaxaridlarning nisbatan ko'p qismi polisaxaridlar tarkibiga kiradi. Monosaxaridlarni olishda amaliy ahamiyatga ega bo'lgan asosiy manba polisaxaridlar gidrolizidir. Masalan, sanoatda glukoza kraxmalni gidrolizlash yo'li bilan olinadi.

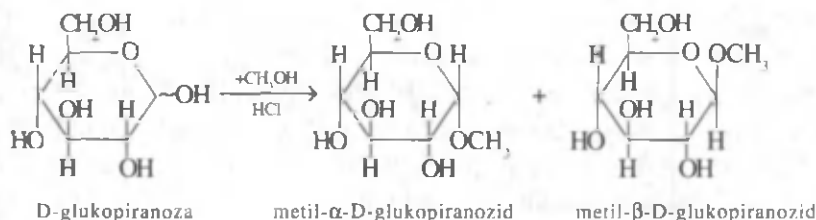
Fizik xossalari. Monosaxaridlar kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi gigroskopik, suvda yaxshi eriydi. Monosaxaridlarning eritmalari lak-

musga neytral, shirin ta'mga ega. Ular spirtda yomon, efrida esa mutlaqo erimaydi. Monosaxaridlarning yangi tayyorlangan eritmalari mutarotasiya hodisasini beradi.

16.4. KIMYOVIY XOSSALARI

Ma'lumki, har bir monosaxarid eritmada har xil tautometr shakllarda bo'ladi. Shuning uchun kimyoviy reaksiyalarda reaksiya sharoitiga hamda ta'sir qilayotgan reagentning tabiatiga qarab monosaxaridlar formulasi u yoki bu shaklda ifodalanadi.

1. Glikozidlar hosil bo'lishi. Monosaxaridlarning halqali shakllariga quruq vodorod xlorid ishtirokida gidroksil saqlovchi birikmalar (spirtlar, fenollar va boshqalar) ta'sir ettirilsa, yarimasetal gidroksilning vodorod atomi radikalga almashinib glikozidlar deb ataladigan halqali asetallar hosil bo'ladi:



Tabiiyki, glikozidlardagi monosaxarid qoldig'i piranoza, furanoza hamda α- yoki β-anomerlar holida bo'lishi mumkin.

Glukoza glikozidlari glikozidlar, galaktoza glikozidlari esa galaktozidlar deb ataladi va hokazo. Glikozidlar hayvonot, ayniqsa o'simlik dunyosida keng tarqalgan bo'lib, fiziologik faol moddalardir.

Hamma asetallar kabi glikozidlar ham suyultirilgan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanadi. Natijada dastlabki spirt va monosaxarid hosil bo'ladi. Uglevodlar kimyosida fermentativ gidrolizdan ham keng foydalaniladi. Bu gidrolizning afzalligi uning tanlab parchalashidir. Masalan, xamirturushda bo'ladigan α-glukozidaza α-glukozid bog'ni parchalasa, bodomdan olinadigan 3-glukozidaza faqat α-glukozid bog'ni parchalasa, bodomdan olinadigan β-glukozidaza faqat 3-glikozid bog'ni parchalaydi. Shuning uchun fermentativ gidrolizdan glikozid uglerod atomining konfiguratsiyasini aniqlashda foydalaniladi.

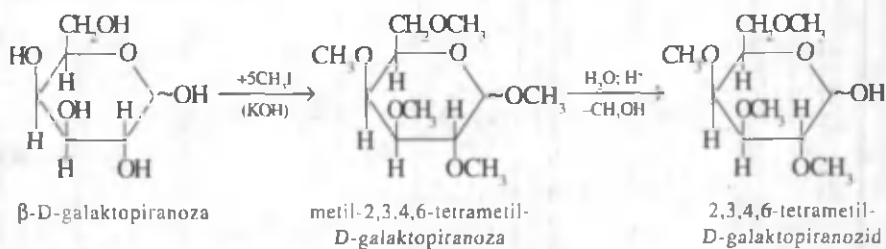
Rasmiy jihatdan glikozid molekulasi ikki qismdan: shakar qism va shakar bo'lmagan qismdan tashkil toptan deb qarash mumkin. Gliko-

zidning shakar bo'lmagan qismi aglikon deb ham ataladi. Tabiiy glikozidlar molekulasida gidroksil saqlovchi aglikon sifatida ko'pincha fenollar, steroidlar va monosaxaridlarning o'zi ishtirok etadi. Bunday glikozidlar D-glikozidlar deb ataladi, chunki bu glikozidlarda monosaxarid qoldig'i bilan aglikon kislorod atomi orqali bog'langan. D-glikozidlarga misol qilib arbutin va amigdalin glukozidlarini ko'rsatish mumkin.

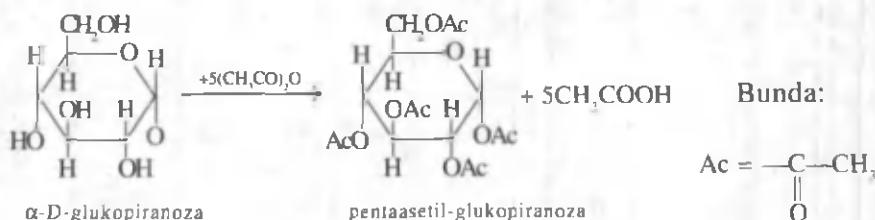
Monosaxarid qoldig'i aglikon bilan azot atomi orqali yoki oltingugurt atomi orqali bog'langan bo'lishi mumkin. Bunday glikozidlar tegishli ravishda N-glikozidlar yoki C-glikozidlar deb yuritiladi. N-glikozidlarga misol qilib nuklein kislotalar kimyosida muhim ahamiyatga ega bo'lgan nukleozidlarni, C-glukozidlar vakili sifatida esa sinigrinni ko'rsatish mumkin.

Dorivor o'simliklardan olinadigan va tibbiyotda qo'llanadigan ko'pgina dorivor moddalar glikozidlar tipida tuzilgan.

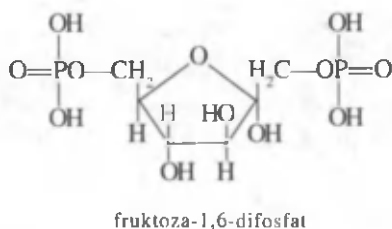
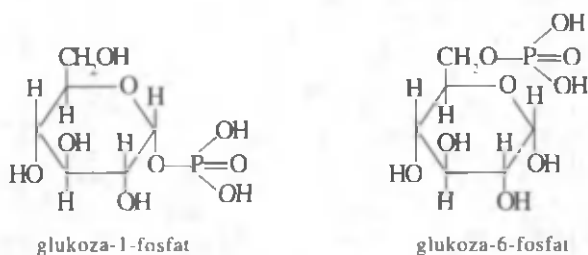
2. Oddiy va murakkab efirlarning hosil bo'lishi. a) Monosaxaridlarning spirt guruhlarini alkilgalogenidlar (metilyodid, etilyodid va boshqalar) yoki alkilsulfatlar (dimetilsulfat) bilan o'zaro reaksiyaga kirishganda oddiy efirlar hosil bo'ladi. Bunda dastlab glikozid gidroksili ham reaksiyaga kirishib, glikozid hosil qiladi. Biroq kislotali muhitda glikozidagi glikozid bog'i oson parchalanib, pirovardida monosaxaridning tetrametil hosilasi olinadi. Masalan:



b) Monosaxaridlar tarkibidagi gidroksil guruhlarining vodorodlari kislota qoldiqlari bilan almashinib, murakkab efirlar hosil qiladi. Masalan, glukoza sirka ангидрид ta'sirida pentaasetil glukozaga o'tadi:

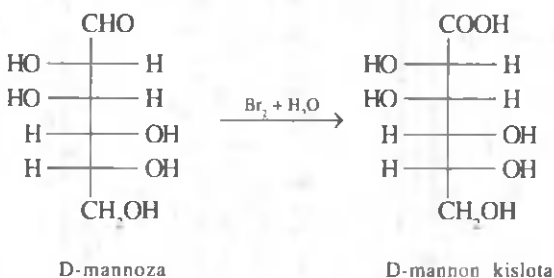
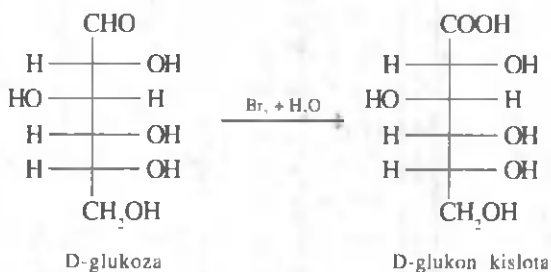


Monosaxaridlarning murakkab efirlaridan ularning fosfat kislotasi bilan hosil qilgan efirlari (fosfatlari) muhim ahamiyatga ega. Riboza va dezoksiribozaning fosfatlari nuklein kislotalar va kofermentlar molekulasida tarkibiy qism sifatida saqlanadi. Uglevodlar metabolizmi, fotosintez, bijg'ish va boshqa biologik jarayonlar monosaxaridlarning fosfatlari ishtirokida sodir bo'ladi. Masalan, fotosintez jarayoni uglevodlar fosfat efirlarining o'zgarishidan iborat ekanligi yaqinda tasdiqlandi. Organizmda fosforilaza fermenti yordamida glikogen gidrolizlanganda glukozaning glukozaning ATF bilan fosforlanishi hisobiga hosil bo'ladi:



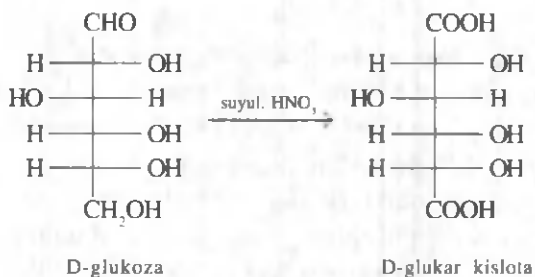
3. Oksidlanish reaksiyalari. Oksidlanish uglevodlar kimyosida muhim reaksiya hisoblanadi. Oksidlanish reaksiyalaridan qator birikmalarni sintezlashda hamda biokimyoviy tahlilda biologik suyuqliklarda (qon, siydik) monosaxaridlar (jumladan, glukozani) aniqlashda foydalaniladi. Aldozalar geterofunksional birikmalar bo'lib, o'z molekulasida ham aldegid, ham gidroksil guruhlarni saqlaydi va shuning uchun oson oksidlanadi. Bunda reaksiya sharoitiga qarab glikon, glikar va glikuron kislotalar hosil bo'ladi.

Aldozalar neytral muhitda oksidlanganda faqat aldegid guruh oksidlanib glikon kislotalar – polioksikislotalar hosil bo'ladi. Masalan, D-glukoza bromli suv bilan oksidlanganda D-glikon kislotasi, D-mannoza oksidlanganda esa D-mannon kislotasi hosil bo'ladi:



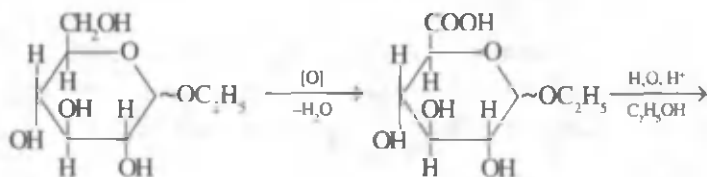
D-glukon kislotaning kalsiyli tuzi tibbiyotda kalsiy glukonat nomi bilan qo'llanadi.

Aldozalar kuchli kislotali muhitda oksidlanganda aldegid guruh bilan bir qatorda birlamchi spirt gidroksil guruh ham oksidlanib ikki asosli polioksikislotalar – glikar kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, D-glukoza suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlanganda D-glukar kislota hosil bo'ladi:

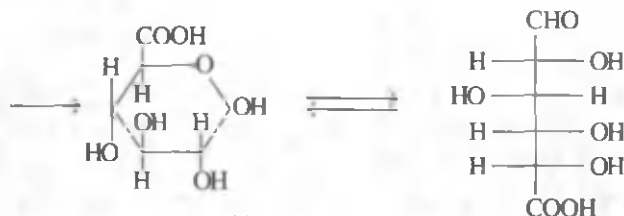


Aldozalarning oksidlanishini quyidagicha olib borish mumkin: bunda aldegid guruh saqlanib qolib, faqat birlamchi spirt guruh oksidlanadi. Hosil bo'lgan polioksialdegidkislotalar glikuron (uron) kislotalar deb ataladi. Aldegid guruh oson oksidlanishi tufayli monosaxaridlarni to'g'ri-

ridan-to'g'ri oksidlab, glukuron kislotalar olish mumkin emas. Ularni faqat aldegid guruhi "himoya" qilingan monosaxaridlarni, masalan, glikozidlarni oksidlab olish mumkin. So'ngra olingan mahsulotni gidrolizga uchratib sof glukuron kislota hosil qilinadi:

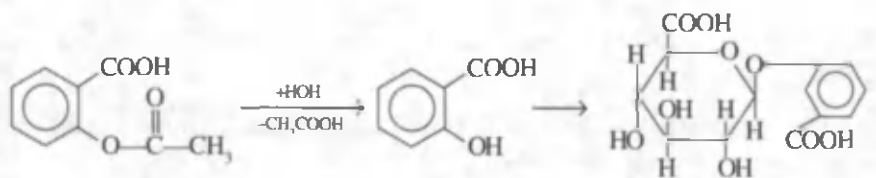


D-glukopiranozid



D-glukuron kislota

D-glukuron kislota muhim biologik ahamiyaga ega, chunki ko'pchilik zaharli moddalar organizmdan glukuronidlar holdida siydik bilan chiqarib yuboriladi. Masalan, asetilsalisil kislota, aniqrog'i, uning gidrolizlanish mahsuloti – salisil kislota D-glukuronid shaklida organizmdan chiqariladi:

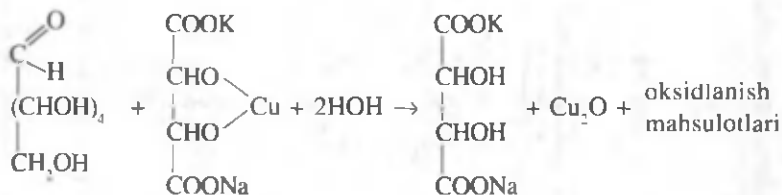


asetil salisil kislota

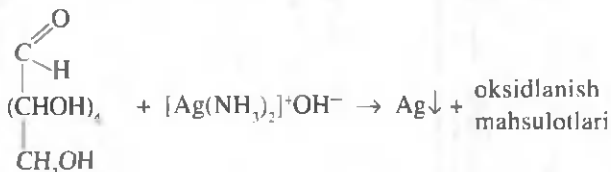
salisil kislota

salisil kislota D-glukuronidi

Aldozalarning ishqoriy muhitda oksidlanishi sof aldegidlarning oksidlanishidan bir oz farq qiladi. Ular ishqoriy muhitda oksidlanganda oksidlanish jarayoni bilan bir qatorda uglerod zanjirining uzilishi ham sodir bo'lib, bir qator oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi. Masalan, glukozaga Tollens reaktivi ta'sir ettirilsa, oksidlanish-qaytarilish jarayoni ro'y berib, metall holdagi kumush ajralib chiqadi va bir qancha oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:

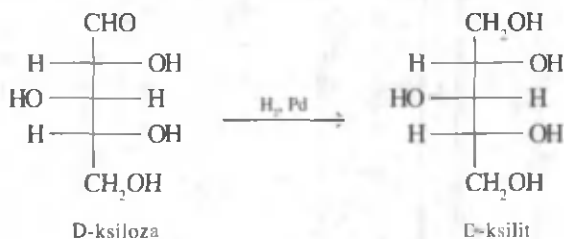


Aldozalar mis (II)-kationini saqlovchi Feling suyuqligi bilan ham oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi. Bunda mis (II)-kationi mis (I)-kationigacha qaytariladi va oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:



Yuqorida keltirilgan reaksiyalar monosaxaridlarni aniqlash va miqdoriy tahlil qilishda keng qo'llanadi.

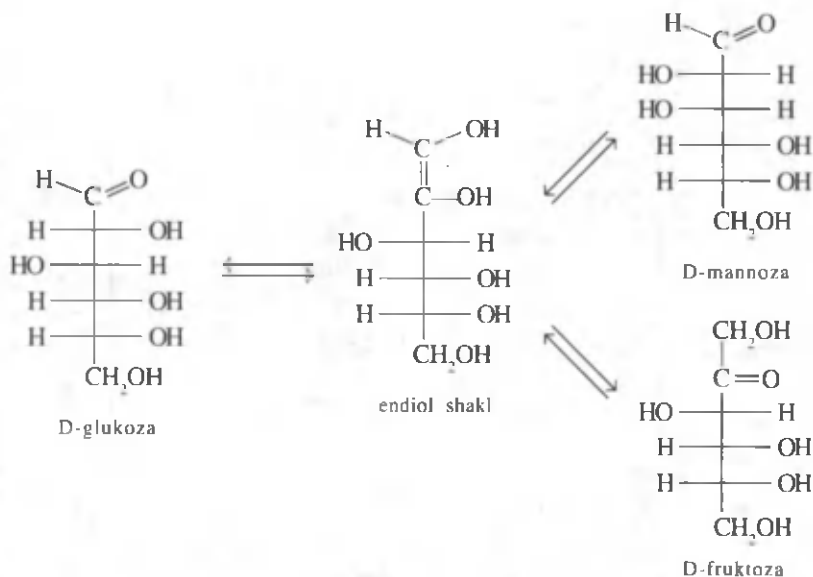
4. Qaytarilish reaksiyalari. Monosaxaridlar metall katalizatorlar (palladiy, nikel) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda ko'p atomli spirtlarga aylanadi. Bunda pentozalar – pentitlarni, geksozalar – geksitlarni hosil qiladi. Masalan, D-ksiloza qaytarilganda D-ksilit hosil bo'ladi:



Shunga o'xshash glukoza qaytarilganda sorbit, mannoza qaytarilganda esa mannit hosil bo'ladi.

Olingan ko'p atomli spirtlar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mga ega va ko'pincha qandli diabet kasalligida bemorlarga saxaroza o'rniga tavsiya etiladi (ksilit, sorbit).

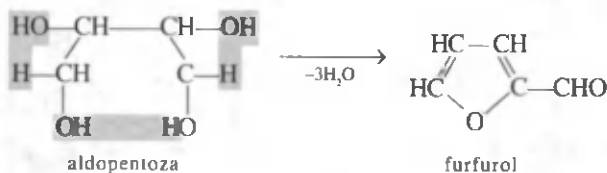
5. Epimerlanish reaksiyasi. Monosaxaridlar ishqorlar ta'sirida o'zgarishga uchraydi. Masalan, suyultirilgan ishqorlar uy haroratida D-glukozani qisman D-mannoza va D-fruktozaga aylantiradi. Chunonchi D-glukozaning suvli eritmasiga ohakli suv qo'shilsa, besh kechayu-kunduzdan keyin bu eritmaning tarkibi quyidagicha bo'lib qoladi: D-glukoza 63,5%, D-mannoza 2,5% va D-fruktoza 34,0%.

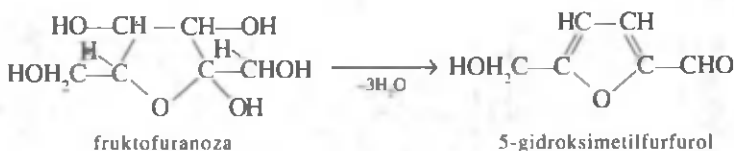


Buni kimyoviy jihatdan quyidagicha tushuntiriladi. C-2 dagi vodorod atomi ikkita elektronoakseptor guruh – aldegid va gidroksillar bilan yaqin joylashganligi hisobiga juda harakatchan, shuning uchun kuchsiz ishqoriy muhitda D-glukoza keto-yenol o'zgarishga uchraydi va endiol shaklga aylanadi. Oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lgan endiol yuqorida ko'rsatilganidek, uchala monosaxaridning har biridan hosil bo'lishi va ularning har biriga osonlik bilan o'tishi mumkin.

Monosaxaridlarning kuchsiz ishqoriy eritmaları qaynatilganda monosaxarid molekulası parchalanib turli mahsulotlar, shu jumladan, sut va chumoli kislotalari hosil bo'ladi.

6. Degidratlanish reaksiyasi. Kuchli mineral kislotalar, masalan, vodorod xlorid kislota bilan qizdirilganda monosaxaridlar degidratlanadi. Bunda aldopentozalar furfural hosil qilsa, ketogeksozalar – 5-gidroksi-metilfurfural hosil qiladi:

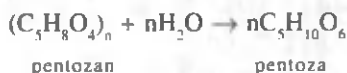




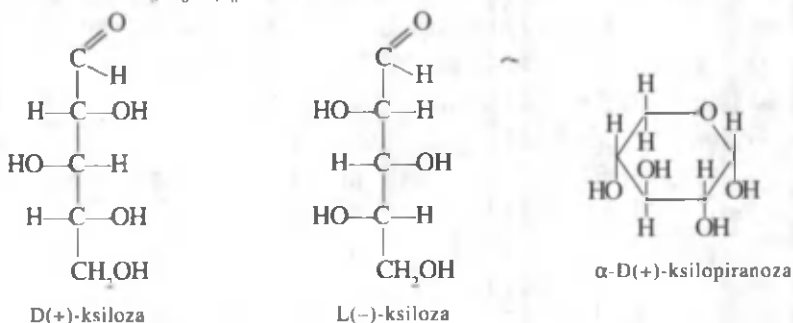
Furfurol va 5-gidroksimetilfurfurol fenollar va aromatik aminlar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishish xossasiga ega. Bunda bo'yalgan mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, furfurol anilin bilan qizil rangga bo'yaladi (pentozalarga sifat reaksiya); 5-gidroksimetilfurfurol esa rezorsin bilan qizil rang hosil qiladi (fruktosaga Selivanov reaksiyasi).

16.5. AYRIM VAKILLARI

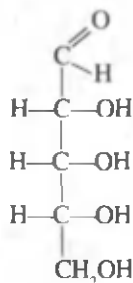
Pentozalar $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ tabiatda, asosan, birikma holda polisaxarid pentozanlar $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ hamda o'simlik va yog'och yelimi tarkibida bo'ladi. Pentozanlar yog'och, paxol va shu kabilar tarkibida anchagina miqdorda (10–15%) saqlanadi. Pentozalar, asosan, pentozanlarni suyul-tirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidroliz qilib olinadi:



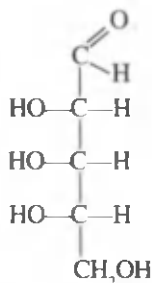
Pentozalar monosaxaridlar uchun xos bo'lgan yuqorida ko'rib o'tilgan barcha reaksiyalarga kirishadi. D-ksiloza va D-riboza pentozalarning eng muhim vakillari hisoblanadi. D-ksiloza (yog'och shakari) yog'och, paxol, bug'doy somoni yoki kungaboqar sheluxasi tarkibidagi ksilanlarning $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi:



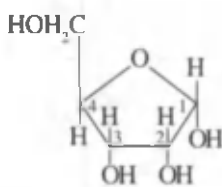
Tabiiy D(+)-ksiloza kristall modda bo'lib, 143°C da suyuqlanadi. D-riboza qoldiqlari g'oyat katta biologik rol o'ynaydigan oqsil yadrosi – nukleoproteidlar, nuklein kislotalar va boshqa ba'zi moddalar tarkibiga kiradi:



D-riboza



L-riboza



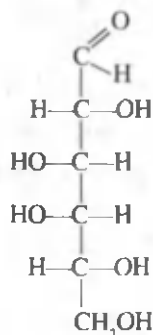
α -D(+)-ribofuranaza

Geksozalarning eng muhim vakillari – D-glukoza, D-galaktoza, D-mannoza va D-fruktoza.

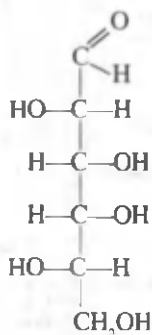
D-glukoza (uzum shakari yoki dekstroza) erkin holda faqat o'simliklarda emas, balki hayvonlar organizmida ham uchraydi. Shuningdek, glukoza lavlagi shakari, sut shakari tarkibiga kiradi; kraxmal, glikogen va sellyuloza kabi yuqori molekular polisaxaridlar esa o'zaro har xil usulda birikkan glukoza qoldiqlaridan iborat.

Tibbiyotda sof glukoza eritma holida ba'zi kasalliklarda qonga yuborish uchun, shuningdek, tabletkalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

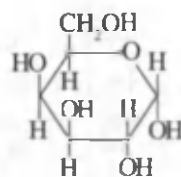
D-galaktoza glukozaning tabiatda keng tarqalgan fazoviy izomeridir. U glukozadan faqat to'rtinchi ugleroddagi atomlar guruhining joylanishi bilan farqlanadi:



D(+)-galaktoza



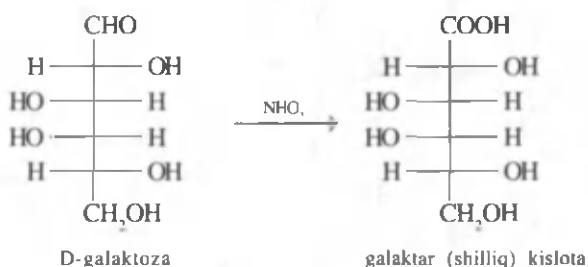
L(-)-galaktoza



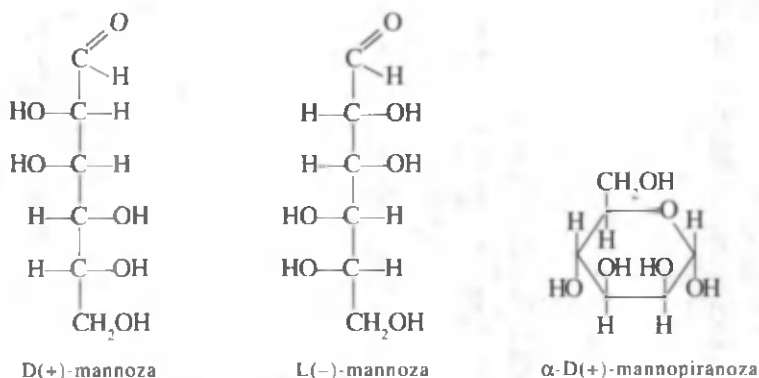
α -D(+)-galaktopiranoza

D-galaktoza sut shakarining gidrolizlanishi natijasida D-glukoza bilan birga hosil bo'ladi. U yaxshi kristallangani uchun bu aralashmadan oson ajratib olinadi. Suvsiz galaktoza 165,5°C da suyuqlanadi. Muvozanatlangan eritmada D-galaktozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = +81^\circ$ ga teng. Galaktozaning o'ziga xos reaksiyasi – nitrat

kislota bilan oksidlanib suvda yomon eriydigan, optik faol bo'lmagan ikki asosli galaktar (shilliq) kislotani hosil qilishidir:



D-mannoza – glukoza ning fazoviy izomeri bo'lib, undan faqat ikkinchi ugleroddagi atomlar guruhining joylanishi bilan farq qiladi:



D-(+)-mannoza qoldiqlari tosh yong'oq polisaxaridlarining tuzilishida ishtirok etadi, u ayrim palmalar mevasi tarkibida ham bo'ladi. Muvozanatlangan eritmada D-mannoza ning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = +14,25^\circ$ ga teng.

D-fruktoza (meva shakari, levuloza) shirin mevalar, qamish shakari va asal tarkibida glukoza bilan birgalikda uchraydi.

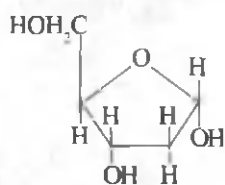
Asalda 22 ta uglevod borligi aniqlangan, ulardan 12 tasining tuzilishi tasdiqlangan: fruktoza, glukoza, saxaroza, turanoza, maltoza, izomaltoza, melibioza, gyantibioza, rafinoza, melizitioza, maltotrioza, staxioza va boshqalar. Fruktoza ayrim o'simliklarda uchraydigan polisaxarid – inulin tarkibiga ham kiradi va asosan uni gidrolizlab olinadi.

D-fruktoza odatdagi sharoitda $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ tarkibli kristall hosil qiladi va $102\text{--}104^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi. U shakardan ancha shirin bo'lib, mutarotasiya hodisasiga uchragach, qutblanish tekisligini chapga

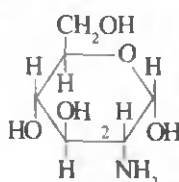
buradi. Shu tufayli uni levuloza deb ham ataladi. Muvozanatlanagan suvli eritmada D-fruktozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = -92^\circ$ ga teng.

Fruktozani boshqa monosaxaridlardan ajratib turadigan o'ziga xos reaksiya – Selivanov reaksiyasidir: fruktoza eritmasini kuchli xlorid kislotaga va rezorsin ishtirokida qizdirilsa, eritma tezda to'q qizil rangga bo'yaladi.

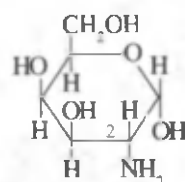
Dezoksimonosaxaridlarning muhim vakillariga 2-dezoksi-D-riboza, 2-dezoksi-2-aminoglukoza (glukozamin) va 2-dezoksi-2-aminogalaktoza (galaktozamin)lar kiradi:



2-dezoksi-D-riboza



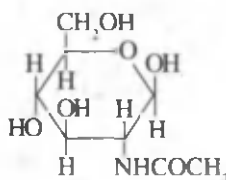
glukozamin



galaktozamin

2-dezoksi-D-riboza qoldiqlari g'oyat katta biologik rol o'ynovchi nukleoproteidlar, nuklein kislotalar va boshqa ba'zi moddalar tarkibiga kiradi.

Glukozamin va galaktozaminlar aminoshakarlar turkumiga mansub. Aminoshakarlar – spirt gidroksili aminoguruhga almashingan monozalar hosilalaridir. Glukozamin qoldig'i xitin deb ataluvchi polisaxarid tarkibida, galaktozamin qoldig'i esa tog'ay tarkibiga kiruvchi polisaxaridlar tarkibida uchraydi. Aminoshakarlar kuchli asos xossaga ega, kislotalar bilan yaxshi kristallanadigan tuzlar hosil qiladi. Shuningdek, aminoshakarlarning aminoguruhi sirka kislotaga, ba'zida esa sulfat kislotaga bilan asillangan bo'lishi mumkin.

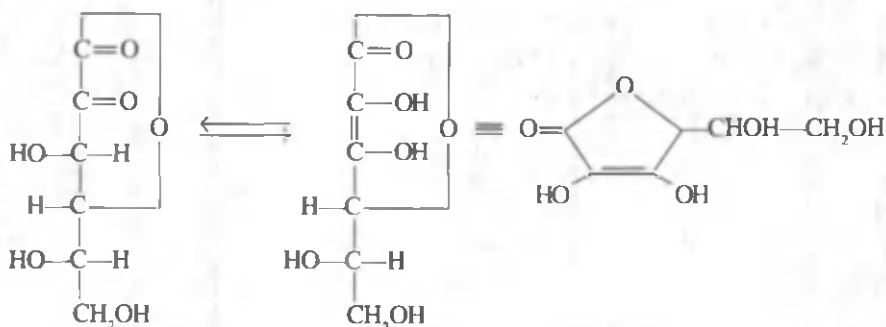


2-dezoksi-2-asetamido-D-glukopiranoza

Askorbin kislotasi yoki C vitamin. Askorbin kislotasi tabiatda keng tarqalgan bo'lib, odam va hayvonlar organizmi uchun juda zarur moddadir. U barcha mevalar, sabzavotlar, limon, apelsin va na'matakda

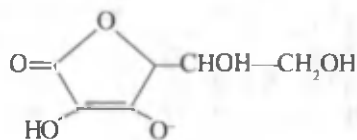
bo'ladi. Odam organizmi uchun bir sutkada 50 mg va undan ortiq askorbin kislota kerak. Iste'mol qilinayotgan ovqatda askorbin kislota yetishmasa, kishi lavsha (singa) kasalligi bilan og'riydi, uning yuqumli kasalliklarga turg'unligi kamayadi.

Askorbin kislota kimyoviy jihatdan 2-keto-L-gulon kislolaning γ -laktonidir:



L-askorbin kislota

Askorbin kislota 190°C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, suvda eriydigan vitaminlar turkumiga kiradi, yenol gidroksillaridan birining dissosiasiyalanishi hisobiga kislotali xossaga ega ($\text{pK}_a = 4,2$). Tuzlar hosil bo'lishida N-lakton halqasi ochilmaydi:



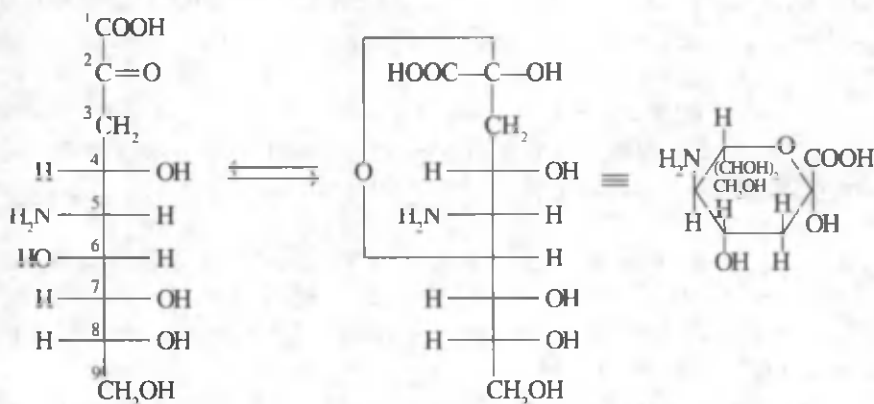
askorbat ion



Organizmida bu jarayon yumshoq sharoitda ro'y beradi va hujayrada sodir bo'ladigan ba'zi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining asosida, jumladan, β -aminokislota prolinning oksidlanishi asosida yotadi.

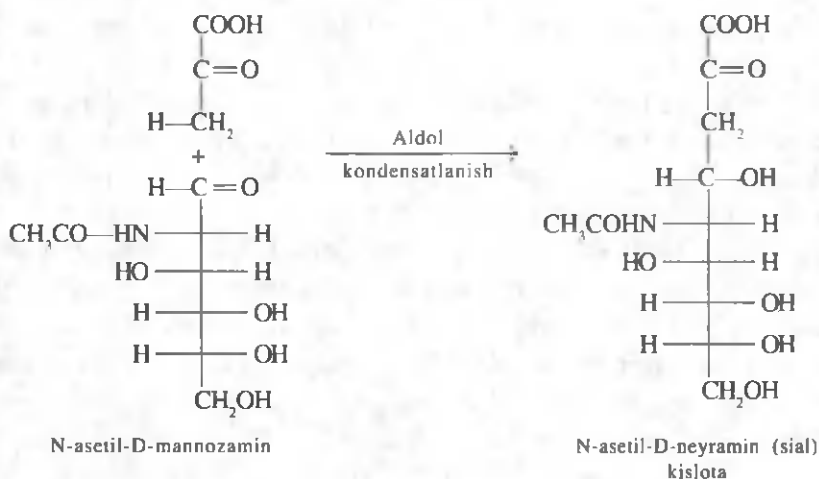
Neyramin kislota. Monosaxaridlar hosilalari ichida neyramin kislota muhim o'rin tutadi. U 1941- yilda miyadan ajratib olingan. Neyramin

kislota ko'p funksional birikma bo'lib, nonulozamin kislotalar turkumiga kiradi. Monosaxaridlarga o'xshash neyramin kislota ochiq zanjirli va halqali (piranoza) shakllarda mavjud bo'ladi:



3.5-didezoksi-5-aminononulon (neyramin) kislota

Tabiatda neyramin kislota, odatda, N- va O-asil hosilalar holida uchraydi. Asil, ya'ni kislota qoldig'i sifatida sirka va glikol kislotalar qoldiqlari birikkan bo'ladi. Ana shunday asil neyramin kislotalar umumiy nom bilan sial kislotalar deyiladi. Sial kislotalarga misol qilib N-asetil-D-neyramin kislotani ko'rsatish mumkin. U fermentativ yo'l bilan pirouzum kislota va N-asetil-D-mannozaminning aldol kondensatlanishi natijasida hosil qilinadi.



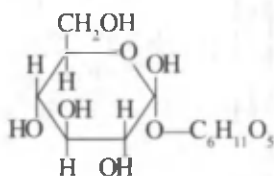
16.6. OLIGOSAXARIDLAR

Shakarsimon polisaxaridlar jumlasiga molekulasi oltitagacha monosaxarid qoldig'idan tashkil topgan uglevodlar kiradi. Shakarsimon polisaxaridlarning ikkinchi nomi – oligosaxaridlar (yunoncha *oligos* – ko'p bo'lmagan) shundan kelib chiqqan.

Oligosaxaridlar bir qancha xossalarga ko'ra oddiy uglevodlarga ancha yaqin turadi. Masalan, oligosaxaridlar suvda oson erib, chin molekular eritmalar hosil qiladi, ko'p hollarda ular shirin ta'mga ega, yaxshi kristallanadi.

Gidrolizlanganda hosil bo'ladigan monosaxaridlar molekulasining soniga qarab oligosaxaridlar disaxaridlar, trisaxaridlar, tetrasaxaridlar, pentasaxaridlar va geksasaxaridlarga bo'linadi. Bulardan eng ahamiyatligi disaxaridlar yoki biozalaridir.

Gidroliz qilinganda har bir molekulasi ikki molekula monosaxaridga parchalanadigan oligosaxaridlar *d i s a x a r i d l a r* deyiladi. Disaxaridlar $C_{12}H_{22}O_{11}$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Ular glikozidlar tipi bo'yicha tuzilgan bo'lib, undagi aglikon rolini ikkinchi molekula monosaxarid bajaradi:



Disaxaridlar glikozidlar tipida tuzilganligi uchun kislotali muhitda oson gidrolizlanadi.

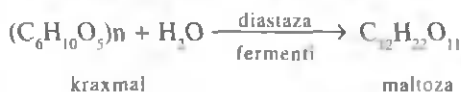
Disaxaridlar hosil bo'lishida bir monosaxarid doimo o'zining glukozid gidroksili bilan, ikkinchi monosaxarid molekulasi esa yo glukozid gidroksili bilan yoki boshqa birorta spirt gidroksili bilan qatnashadi. Agar disaxaridlar molekulasi hosil bo'lishida bir monosaxarid molekulasi glukozid gidroksili, ikkinchi monosaxarid molekulasi esa spirt gidroksili bilan qatnashsa, bunday disaxaridlar molekulasida aldegid guruhga oson o'ta oladigan erkin glikozid gidroksili bo'ladi (halqali-okso-tautomeriya). Bunday disaxaridlar mutarotasiya hodisasini beradi, aldegidlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi – oksim hosil qiladi, Feling suyuqligini oson qaytaradi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi. Shuning uchun bunday disaxaridlar qaytaruvchi disaxaridlar deyiladi.

Maltoza, laktoza va sellobioza shu guruh disaxaridlarga kiradi. Ikkala molekula monosaxaridlarning glukozid gidroksillari o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'lgan disaxaridlar molekulasida aldegid guruhga oson o'ta oladigan guruhi yo'q. Bunday disaxaridlar aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi, oksim va gidrazonlar hosil qilmaydi, sianid kislotani biriktirib olmaydi. Shuning uchun bunday disaxaridlar qaytarilmaydigan disaxaridlar deb ataladi. Bu disaxaridlarga saxaroza misol bo'ladi.

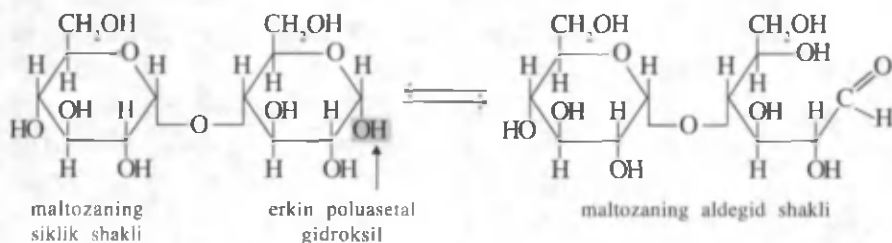
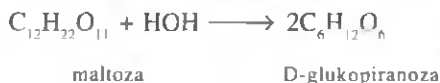
Disaxaridlar molekulasida bir nechta ozod spirt gidroksillari mavjud bo'lgani uchun ular ko'p atomli spirtlarning xossalarini qaytaradi: mis (II)-gidroksidni eritib ko'k rangli eritma hosil qiladi, oson metillanadi va asetillanadi.

Quyida biz disaxaridlarning ayrim vakillari bilan tanishib chiqamiz.

Maltoza yoki solod shakari. Maltoza kraxmalga solod (undirilgan bug'doy maysasi) tarkibidagi diastaza fermenti ta'sir ettirilganda hosil bo'ladi, shuning uchun u solod shakari deb ham yuritiladi:



Maltoza gidrolizlanganda ikki molekula D-glukopiranozaga parchalanadi:

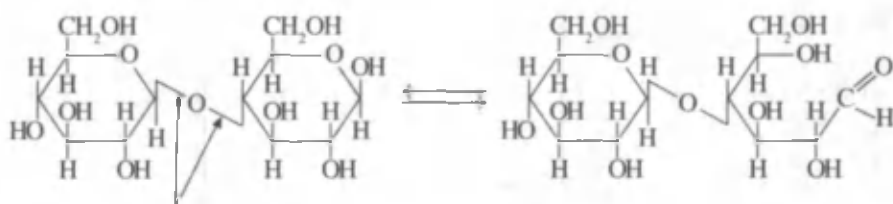


Maltoza molekulasida ikki molekula D-glukopiranozaning qoldiqlari α -1,4-glikozid bog' bilan birikkan. Glikozid bog' hosil qilishda ishtirok etgan anomer uglerod atomi α -konfiguratsiyaga ega, erkin glukozid gidroksil tutgan anomer uglerod atomi esa yoki α -(α -maltoza), yoxud β -(β -maltoza) konfiguratsiyaga ega bo'lishi mumkin.

Maltoza Feling suyuqligini qaytaradi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi, fenilgidrazin bilan fenilgidrazon hosil qiladi. Bu maltozaning halqa-okso-tauomeriyaga uchrashi tufayli ro'y beradi. Shuningdek, maltoza monosaxaridlarga o'xshash oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi.

Maltozani kimyoviy nom bilan atashda glukozid bog' hosil qilishda glukozid gidroksili bilan ishtirok etgan birinchi glukoz molekulasida ikkinchi glukoz molekulasining C-4 dagi o'rinbosari deb qaraladi hamda uning nomi oxiridagi "oza" qo'shimchasi "ozil" qo'shimchaga almashtiriladi. Ikkinchi glukoz molekulasida nomidagi "oza" qo'shimchasi esa saqlanib qoladi. Nihoyat shuni ham eslatib o'tish kerakki, disaxaridning to'liq nomida har ikkala anomer uglerod atomining konfiguratsiyasi ko'rsatilishi zarur.

Sellobioza o'zaro β -1,4-glikozid bog'i orqali birikkan ikki molekula D-glukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Maltozadan farqli ravishda glikozid bog'i hosil bo'lishida ishtirok etgan anomer uglerod atomi β -konfiguratsiyaga ega:



β -1,4-glikozid bog'

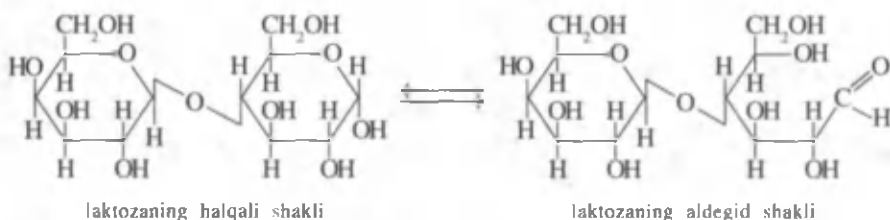
Sellobioza sellyulozaning gidrolizlanishidan hosil bo'ladi. U maltoza kabi qaytaruvchi disaxaridlar, maltoza kirishgan kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

Maltoza va sellobioza orasidagi konfiguratsion farq ular orasidagi konformatsion farqqa ham sababchi bo'ladi: maltozadagi α -glikozid bog'i aksial joylashgan holda, sellobiozadagi β -glikozid bog'i – ekvatorial joylashgan. Bu disaxaridlarning konformatsion tuzilishi sellobioza molekularidan tashkil topgan sellyulozaning chiziqsimon tuzilishiga va maltoza qoldiqlaridan tashkil topgan amiloza (kraxmal)ning tugunsimon (o'ramsimon) tuzilishiga sababchi bo'ladi.

Odam organizmida maltoza α -glukozidaza (maltaza) fermenti bilan parchalanadi. α -glukozidaza fermenti sellobiozani parchalamaydi, sellobioza β -glukozidaza fermenti bilan parchalanadi. β -glukozidaza

fermenti odam organizmida bo'lmaydi. Shuning uchun sellobioza va undan tashkil topgan polisaxarid selluloza odam tomonidan hazm qilinmaydi, vaxolanki, kavsh qaytaruvchi hayvonlar selluloza bilan ovqatlanishi mumkin, chunki hayvonlarning ovqat hazm qilish yo'llaridagi bakteriyalarda β -glukozidaza bo'ladi.

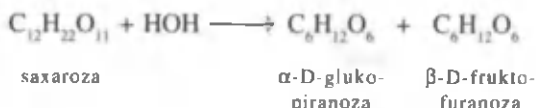
Laktoza yoki sut shakari. Bu disaxaridning nomi uni sudan olinishi tufayli kelib chiqqan (lotincha *laktum* – sut). U sigir suti tarkibida 4–5,5%, ayollar sutida 5,5–8,4% bo'ladi. Laktoza β -1,4-glukozid bog'i bilan birikkan D-galaktopiranoza va D-glukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Glikozid bog'ning hosil bo'lishida ishtirok etgan D-galaktopiranozaning anomer uglerod atomi β -konfiguratsiyaga ega. D-glukopiranozaning anomer uglerod atomi esa yo α -(α -laktoza), yoki β -konfiguratsiya (β -laktoza)ga ega bo'lishi mumkin:



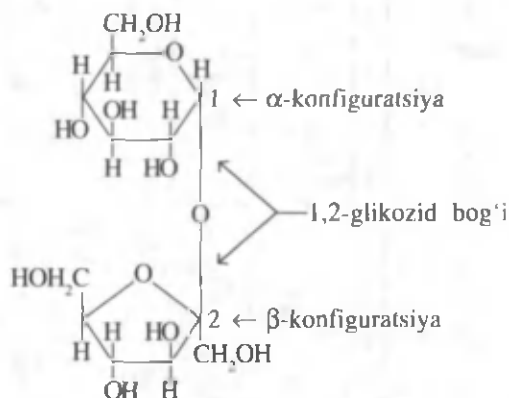
Yuqorida ko'rsatilganidek, laktozaning tautomer shakllari o'zaro muvozanatda bo'ladi, shuning uchun u aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Laktoza boshqa shakarlardan gigoskopik emasligi bilan farq qiladi. U farmatsiyada oson gidrolizlanuvchi dori saqlovchi poroshoklar tayyorlashda ishlatiladi. Laktozaning ahamiyati g'oyat katta, chunki u muhim ozuqa modda bo'lib, odam va sut emizuvchi hayvonlarning o'sayotgan organizmi uchun ayniqsa zarur.

Saxaroza (qamish shakari yoki lavlagi shakari) shakar qamishda va qand lavlagida juda keng tarqalgan (quruq massaga nisbatan 28% gacha saqlanadi). Bundan tashqari u palma mevasida, jo'xorida ham ko'p miqdorda saqlanadi.

Saxaroza gidrolizlanganda α -D-glukopiranoza va β -D-frukto-furanoza hosil bo'ladi:



α -D-glukopiranoza bilan β -D-fruktofuranosa qoldiqlarini bog'lab turuvchi glikozid bog' har ikkala monosaxarid anomer uglerod atomidagi gidroksillarning o'zaro ta'sirlashuvidan hosil bo'lgan, shuning uchun saxaroza molekulasida erkin yarimasetal gidroksil bo'lmaydi. Shu sababli saxaroza halqa-okso-tautomeriyaga uchramaydi, uning eritmasi mutarotasiya hodisasini bermaydi, saxaroza qaytaruvchanlik xossasini namoyon qilmaydi – Tollens hamda Feling reaktivlari bilan reaksiyaga kirishmaydi:



Saxaroza kabi qaytarilmaydigan disaxaridlarni nomlashda ikkinchi molekula monosaxaridning nomi glukozidlar uchun xos bo'lgan "ozid" qo'shimchasi bilan tugatiladi. Bu glukozid bog'i hosil bo'lishida har ikkala monosaxaridning glukozid gidroksillari o'zaro ta'sirlashganini ko'rsatadi.

Tibbiyotda saxaroza Saccharumalbum nomi bilan poroshoklar, sharbatlar, bolalar uchun suyuq dorilar tayyorlashda ishlatiladi.

16.7. POLISAXARIDLAR

Shakarga o'xshamagan murakkab uglevodlar yoki yuqori polisaxaridlar kimyoviy tuzilishi jihatdan poliglukozidlar deb qaraladi. Yuqori polisaxarid tarkibidagi har bir monosaxarid qoldig'i o'zidan oldingi monosaxarid bilan birorta spirt gidroksil guruhi (ko'pincha C-3, C-4, C-6 dagisi) orqali birikkan bo'lsa, o'zidan keyingi monosaxarid qoldig'i bilan bog' hosil qilish uchun albatta yarim asetal gidroksil ishtirok etadi. Yuqori polisaxarid zanjiri oxirida qaytaruvchi monosaxarid qoldig'i bo'ladi. Oxirgi monosaxarid hissasi butun makromolekuladagi

monosaxarid qoldiqlari soniga nisbatan juda kichik bo'lgani uchun yuqori polisaxaridlar juda kuchsiz qaytaruvchanlik xossasini namoyon qiladi. Yuqori polisaxaridlarning glukozid tipida tuzilganligi ularning kislotali muhitda oson gidrolizlanishida namoyon bo'ladi. Yuqori polisaxaridlar to'liq gidrolizlanganda monosaxaridlar, noto'liq gidrolizlanganda esa oligosaxaridlar, jumladan, disaxaridlar hosil bo'ladi.

Yuqori polisaxaridlar juda katta molekular massaga ega. Ular yuqori molekular moddalar uchun xos bo'lgan birlamchi va ikkilamchi tuzilgan. Agar yuqori polisaxaridlarning birlamchi tuzilishi monosaxarid qoldiqlarining ma'lum ketma-ketlikda joylashganligini ko'rsatsa, ikkilamchi tuzilishi makromolekula zanjirining fazoviy joylashishini ko'rsatadi.

Yuqori polisaxaridlar zanjiri shoxlangan yoki shoxlanmagan (chiziqsimon) bo'lishi mumkin.

Yuqori polisaxaridlar ikkita katta guruhga bo'linadi: gomopolisaxaridlar va geteropolisaxaridlar. Gomopolisaxaridlar bir xil monosaxaridlar qoldiqlaridan tashkil toptan. Ularga kraxmal, glikogen, selluloza va dekstranlar kiradi.

Geteropolisaxaridlar har xil monosaxaridlar yoki ularning hosilalaridan tashkil toptan. Geteropolisaxaridlarga ko'pchilik hayvonlar va bakteriyalardan olinadigan polisaxaridlar kiradi, ular nisbatan kam o'rganilgan, biroq organizmda muhim biologik rol o'ynaydi. Geteropolisaxaridlar organizmda oqsillar bilan bog'lanib, murakkab komplekslar hosil qiladi. Geteropolisaxaridlarga gialuron kislota, xondroitinsulfatlar va geparin kiradi.

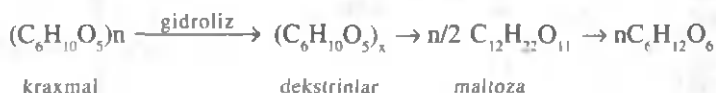
16.7.1. Gomopolisaxaridlar

K r a x m a l ($C_6H_{10}O_5$)_n – fotosintez mahsuloti bo'lib, yashil barglarda donachalar ko'rinishida bo'ladi. O'simlikdan ajratib olingan kraxmal amorf ko'rinishdagi oq poroshok modda. Uni suvga solib ivitilsa, kolloid eritma – kleyster hosil bo'ladi. Kraxmal kleysterini tayyorlash uchun kraxmal oz miqdordagi suv bilan aralashtirilib, qaynab turgan suvga yaxshilab aralashtirilgan holda asta-sekin quyiladi. Bunda kraxmal kleysteri hosil bo'ladi. Kraxmal eritmasi qutblangan nur sathini o'ngga buradi, uning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]D = + 195^\circ$ ga teng. Kraxmalni tez qizdirilsa, undagi gigroskopik nam (10–12%) hisobiga makromolekula zanjirining kichikroq qoldiqlarga gidrolitik parchalanishi sodir

bo'ladi va dekstrinlar deb ataladigan polisaxaridlar aralashmasi hosil bo'ladi. Dekstrinlar suvda kraxmalga nisbatan yaxshi eriydi.

Kraxmal undirilgan bug'doy tarkibidagi diastaza va so'lakdagi ptialin fermentlari ta'sirida parchalanganda ham dastlab dekstrinlar hosil bo'ladi. Ammo shu bilan kraxmalning gidrolizi tamom bo'lmaydi. Dekstrinlar o'z navbatida gidrolizlanib maltozaga, maltoza molekulasiga esa ikki molekula α -D-glukopiranozaga parchalanadi.

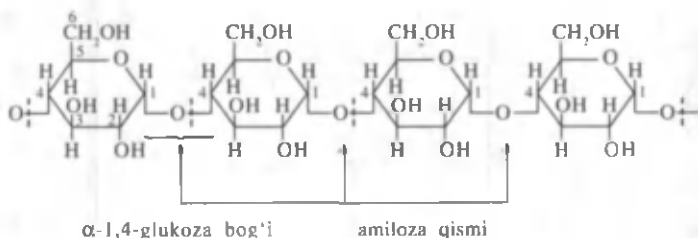
Fermentlar yoki kislotalar ta'sirida kraxmalning asta gidrolizlanib glukoza hosil bo'lish jarayonini quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:



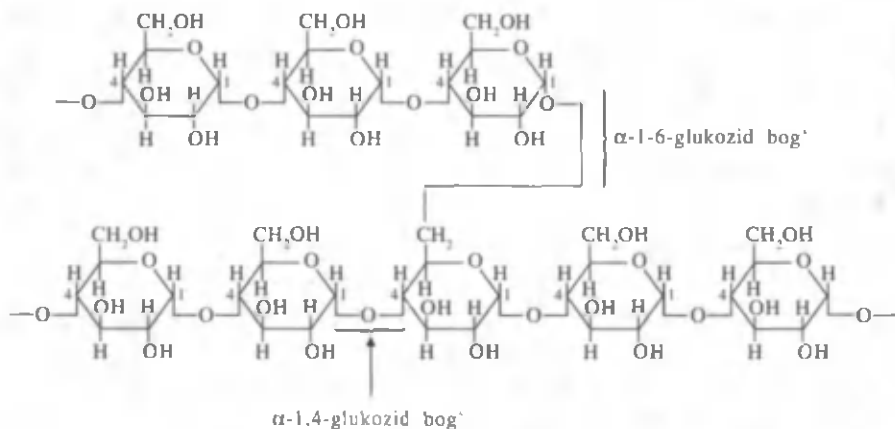
bu yerda $x > n$.

Kraxmal murakkab tuzilishga ega, u D-glukopiranoza qoldiqlarida tashkil topgan ikkita gomopolisaxarid – amiloza (20–30%) va amilopektin (70–80%)dan iborat.

Amiloza molekulasida 1000–6000 α -D-glukopiranoza qoldiqlari α -1,4-glukozid bog'lari orqali bog'langan, uning molekular og'irligi 160000–1000000 oralig'ida bo'ladi. Amiloza zanjiri shoxlanmagan. Quyida amiloza molekulasining faqat to'rtta D-glukopiranoza qoldig'idan tashkil topgan qismi keltirilgan:



Amilopektin amilozadan farqli ravishda shoxlangan tuzilishga ega. Asosiy zanjirda D-glukopiranoza qoldiqlari α -1,4-glukozid bog'lar orqali birikkan. Biroq tarmoqlanish nuqtalarida α -1,6-glikozid bog' ham mavjud bo'lib, hunda bir α -D-glukopiranoza qoldig'ining birinchi uglerod atomi boshqa α -D-glukopiranoza qoldig'ining oltinchi uglerod atomi bilan bog'langan bo'ladi. Quyida Cheuors formulasi yordamida amilopektin molekulasining kichik bir qismi zanjirning tarmoqlanish nuqtasi bilan birga tasvirlangan:



Amilopektin molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida taxminan 20–25 ta D-glukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Amilopektinning molekular massasi 1 mln dan 6 mln gacha bo'ladi. Amilopektin yod bilan qizg'ish binafsha rang beradi.

Kraxmal turli-tuman maqsadlarda ishlatiladi. U oziq-ovqat mahsuloti sifatida, to'qimachilik va boshqa sanoatlar uchun zarur bo'lgan arzon yelim tayyorlashda, glukoza olishda ishlatiladi. Kraxmal dorishunoslikda sepma dori, pasta, shuningdek, tabletka va boshqa dori shakllari ishlab chiqarishda qo'llanadi.

Glikogen yoki hayvon kraxmali ($C_6H_{10}O_5$)_n zahira oziq modda sifatida hayvon organizmida sintezlanadi va u muhim rol o'ynaydi. Glikogen odam va hayvonlarning barcha to'qimalarida bo'ladi. U jigar-da 20% gacha, muskullarda 4% gacha uchraydi. Muskul harakati paytida glikogen sut kislotaga parchalanadi va uning miqdori kamayadi. Organizm to'qimalarida glikogendan bir qator murakkab o'zgarishlar natijasida sut kislotaga hosil bo'lish jarayoni glikogenoliz deb ataladi.

Glikogen oq amorf modda bo'lib, issiq suvda yaxshi eriydi. Glikogen eritmasining solishtirma buruvchanligi $[\alpha]D = +196^\circ$ ga teng. U ba'zi fermentlar va kislotalar ta'sirida gidrolizga uchrab maltoza, so'ngra glukoza hosil qiladi.

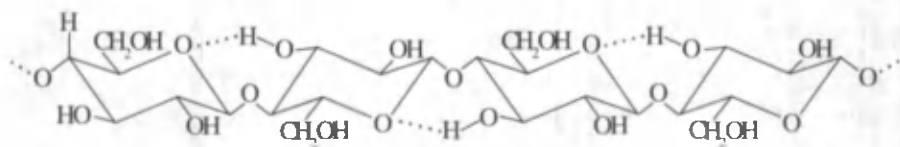
Glikogen tuzilishi jihatdan amilopektinga o'xshash. Uning molekulasida ham α -1,4 va α -1,6-glikozid bog'lari mavjud, amilopektindan ko'p tarmoqlanganligi bilan farq qiladi. Odatda, glikogen molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida 10–12 ta, ba'zida esa 6 ta D-glukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Molekulaning bunday kuchli tarmoqlan-

ganligi glikogenning energetik vazifani bajarishida qo'l keladi, chunki faqat ko'p sonli oxirgi qoldiqlar bo'lgandagina kerakli miqdordagi glukoz molekullari tezlikda ajralib chiqishi mumkin. Glikogenning molekular massasi millionlar hisobida o'lchanadi. Makromolekulaning parchalanib ketmasligini hisobga olib, glikogenning molekulyar massasi o'lganganda uning 100 mln ga tengligi aniqlandi. Glikogen eritmalari yod bilan qizil rangdan qizil-qo'ng'ir rangacha bo'yaladi.

Selluloza yoki kletchatka ($C_6H_{10}O_5$)_n ham tabiiy yuqori polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularda hujayra qobiqlarini hosil qiladi. Yog'och o'z tarkibida 50–70% selluloza saqlaydi. Zig'ir va kanop tolasi ham, asosan, sellulozadan tashkil topgan. Paxta tolasining 92–96% i sellulozadan iborat.

Selluloza to'liq gidrolizlanganda D-glukopiranoza hosil bo'ladi. Makromolekulada D-glukopiranoza qoldiqlari o'zaro β-1,4-glikozid bog'lari orqali bog'langan. Sellulozaning makromolekulasi shoxlangan emas, unda 2500 dan 12000 tagacha β-D-glukopiranoza qoldiqlari bo'lib, molekular massasi 400000 dan 1–2 mln gacha boradi.

Anomer uglerod atomning β-konfiguratsiyaga ega ekanligi tufayli sellulozaning makromolekulasi juda aniq chiziqli (cho'zilgan) tuzilishga ega:



Selluloza molekulasining bir qismi va undagi vodorod bog'lanishlar

Bunday tuzilish makromolekula zanjiri ichida hamda qo'shni zanjirlar orasida vodorod bog'larning hosil bo'lishiga imkoniyat yaratadi. Polimer zanjirlarning bunday bog'lanishi yuqori mexanik mustahkamlikni, tolalilikni va kimyoviy inertlikni ta'minlaydi. Sellulozadagi har bir β-D-glukopiranoza qoldig'ida uchtadan erkin gidroksil guruh bo'ladi, shuning uchun uning formulasini quyidagicha yoyib yozish mumkin:

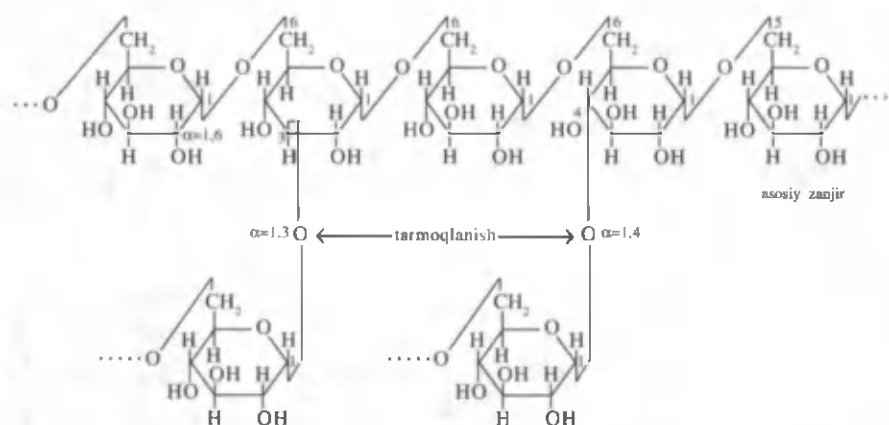


Ana shu gidroksil guruhlar hisobiga selluloza bir qator oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi. Ulardan sellulozaning nitrat (portlovchi moddalar, kolloksilin), sirka kislota (sun'iy ipak)lar bilan hosil qilgan

murakkab efirlari hamda ksantogenati (viskoza ipagi va sellofan ishlab chiqarish) katta amaliy ahamiyatga ega.

Dekstranlar bakteriyalar ishtirokida hosil bo'ladigan polisaxaridlar bo'lib, ularning umumiy formulasi $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sanoatda ular mikrobiologik usul bilan *Jeucanostos mesenteroxdes* mikroorganizmini saxaroza eritmasiga ta'sir ettirib olinadi.

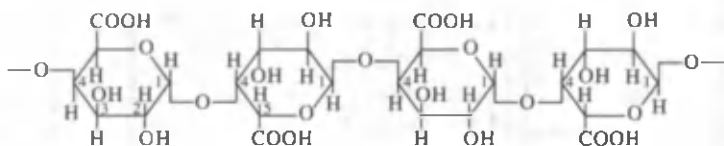
Dekstranlar α -D-glukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Dekstranlar makromolekulalari kuchli shoxlangan. Ularda asosiy glikozid bog' – bu α -1,6-glukozid bog'dir, tarmoqlanish nuqtalarida esa α -1,4; α -1,3; goho-goho α -1,2-glukozid bog'lari ham uchraydi. Quyida dekstran makromolekulasining ma'lum bir qismi tarmoqlanish nuqtalari bilan birga keltirilgan:



Tabiiy dekstranlarning molekular massasi juda katta. Uning qiymati o'n millionlar bilan hisoblanib, chamasini $0,5 \cdot 10^9$ ga etadi. Shu tufayli tabiiy dekstranlar yomon eriydi, binobarin, ulardan inyeksion eritmalar tayyorlab bo'lmaydi. Kislotali gidrolizga qisman uchratilib yoki ultratovush ta'sir ettirib tabiiy dekstranlarning molekular massasi 50–100 minggacha tushiriladi va shu holda qonning o'rnini bosuvchi suyuqlik tarzida qo'llanadi. Bunday dekstranlar "klinik dekstranlar" deyiladi. Sanoatda ishlab chiqiladigan klinik dekstran poliglukin deb ataladi. Molekulasining kuchli shoxlangan tuzilishi tufayli dekstranlar molekular g'alvirlar – sefadekslar tayyorlashda qo'llanadi.

Pektin moddalar. Pektin moddalar meva va sabzavotlarda bo'ladi. Ular molekulasini asosida poligalakturon yoki pektin kislotasi yotadi. Poligalakturon kislotasi D-galakturon kislotasi qoldiqlaridan tashkil topgan

zanjir bo'lib, unda bir molekulaning birinchi uglerod atomi ikkinchi molekulaning to'rtinchi uglerod atomi bilan α -1,4-glukozid bog'lari orqali birikkan:

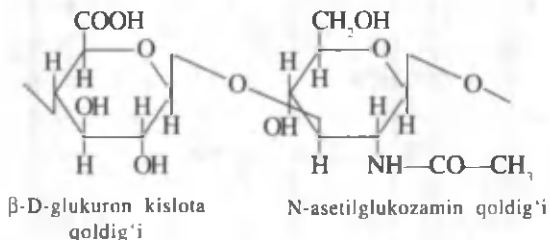


Poligalakturon kislotadagi karboksil guruhning vodorod atomlari har xil pektin moddalarda u yoki bu darajada metil guruhlarga yoki metall ionlariga almashingan. Har xil pektin moddalarning molekular massasi 20000–200000 dalton atrofida bo'ladi. Pektin moddalar – amorf poroshoklardir, ular organik kislotalar ishtirokida saxaroza bilan ilvira hosil qiladi. Ilvira oziq-ovqat sanoatida shirin dirildoq taomlar, marmelad va boshqalar tayyorlashda ishlatiladi.

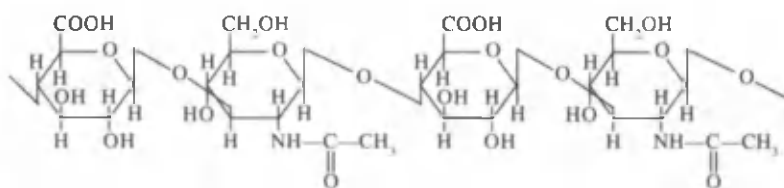
Ba'zi pektin moddalar turli jarohatlarni davolash ta'siriga ega bo'lib, qator tibbiy moddalar asosida yotadi (masalan, bargizub o'simligidan olinadigan "plantaglusid" moddasi).

16.7.2. Getopolisaxaridlar

Gialuron kislota birinchi marta ko'zdagi shishasimon tana (xialoiud) dan ajratib olingani va o'z molekulasida uron kislota saqlaganligi tufayli gialuron kislota deb atalgan. Gialuron kislota biriktiruvchi to'qimalarning barcha turlarida, shuningdek, ba'zi bir mikroorganizmlarning qobiqlarida saqlanadi. Gialuron kislota molekulasida shoxlanmagan zanjir bo'lib, uning asosida navbatlashib keladigan va β -1,3-glukuronozid bog' bilan bog'langan glukuron kislota va N-asetilglukozamin qoldiqlaridan tashkil topgan disaxarid qismi yotadi:



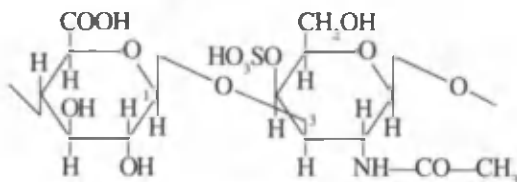
Gialuron kislota molekulasida bunday disaxarid qismlari o'z navbatida α -1,4-glukozid bog'lari orqali birikkan:



Har xil manbalardan olingan gialuron kislotalarning molekular massasi 1600 dan 6400 gacha o'zgarib turadi. Gialuron kislota juda yopishqoq. To'qimalarning infeksiya kirishiga turg'unligi gialuron kislotaning juda yopishqoqligi bilan belgilanadi. Gialuron kislota, shuningdek, bo'g'imlar uchun moy sifatida xizmat qiladi. Gialuron kislota tuxum hujayraning qobig'ida saqlanadi. Spermatozoiddan ajralib chiqadigan gialuronidaza fermenti gialuron kislotani parchalagandan keyingina urug'lanish sodir bo'ladi. Gialuron kislota to'qimalarda oqsil va kovalent bog'lar bilan bog'langan bo'ladi.

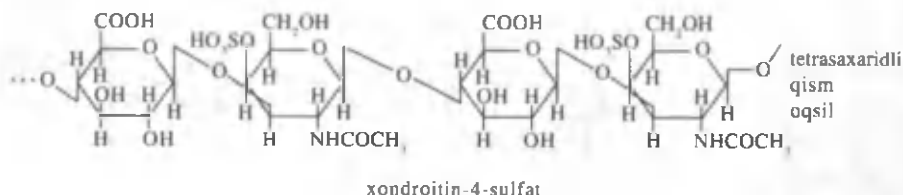
Xondroitinsulfatlar polisaxaridalar bo'lib, o'z molekulasida navbatlashib keladigan sulfatlangan N-asetilgalaktozamin va D-glukuron kislota qoldiqlarini saqlaydi. Hozir xondroitin-4-sulfat bilan tanishamiz.

Xondroitin-4-sulfat tog'ayning asosiy tarkibiy qismlaridan biri bo'lib, quritilgan tog'ay og'irligining 40 foizini tashkil etadi. Bundan tashqari, xondroitin-4-sulfat terida, ko'zning muguz va oq pardasida, suyaklarda ham bo'ladi. Xondroitin-4-sulfat asosida navbatlashib keladigan va β -1,3-glikozid bog' bilan bog'langan glukuron kislota va 4-holatda sulfatlangan N-asetilgalaktozamin qoldiqlaridan tuzilgan disaxarid qismi yotadi:



Xondroitin-4-sulfat molekulasida yuqorida ifodalangan disaxarid qismlari β -1,4-glikozid bog'lari orqali bog'langan. Xondroitin-4-sulfatning molekular massasi 40000–50000 atrofida. U organizmda suv va Ca^{+2} ionlarini bog'laydi. Xondroitin-4-sulfat erkin holda uchra-

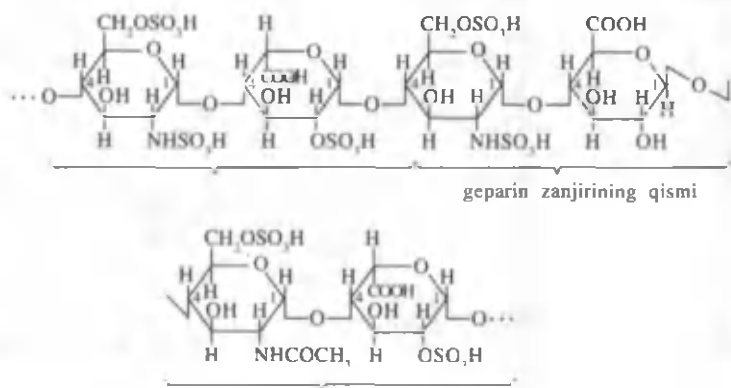
maydi. U to'qimalarda tetrasaxaridli qism yordamida oqsil bilan bog'langan bo'ladi. Tetrasaxaridli qism ketma-ket birikkan bitta D-glyukuron, ikkita D-galaktoza va bitta D-ksilozaning qoldig'idan tashkil topgan. Tetrasaxaridli qism oxiridagi D-ksilozaning yarimasetal gidroksili oqsilning polipeptid zanjiridagi α -aminokislota – serinning gidroksil guruhi bilan bog'langan bo'ladi:



Oqsilning polipeptid zanjiriga yigirmatacha xondroitin-4-sulfat molekulasi birikishi natijasida aralashgan biopolimer xondroitinsulfatprotein (proteoglikan) hosil bo'ladi.

Geparin birinchi marta jigar (xepar) dan ajratib olingan. Keyinchalik geparin ko'pchilik to'qima va organ (muskul, o'pka va boshqa) larda topildi. Geparin molekulasi asosida α -1,4-glikozid bog' bilan bog'langan D-glukozamin va uron kislotalardan tashkil toptan disaxarid yotadi. Geparinning tuzilishida uron kislotalardan D-glukuron va α -iduron kislotalar ishtirok etadi.

Disaxarid fragmentlari o'zaro α -1,4- va β -1,4-glikozid bog'lari bilan birikkan. Geparinning makromolekulasida L-iduron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin α -1,4- glikozid bog', D-glukuron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin esa β -1,4-glikozid bog' bo'ladi.



Glukozamin qoldiqlarining ko'pchiligida aminoguruh sulfatlanagan, ma'lum qismida esa asetillagan. Bundan tashqari, sulfoguruh ba'zi L-iduron kislota qoldiqlarining C-2 holatida, glukozamin qoldiqlarining C-6 holatida bo'ladi. D-glukuron kislota qoldiqlari sulfatlanmagan. Hisoblashlarga ko'ra, har bir disaxarid qismiga taxminan 2,5–3 sulfat kislota qoldig'i to'g'ri keladi. Geparinning molekular massasi 15000–20000 atrofida.

Geparin xondroitinsulfat kabi oqsil bilan (β -D-ksiloza bilan) tugaydigan tetrasaxaridli qismga bog'langan bo'ladi (proteoglikan). Geparinning ahamiyati juda katta, u qon tomirlarda qonning quyulib qolishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun odamda qonning quyulishi oshsa va tomirlarda qonning ivib qolish xavfi tug'lsa, unga geparin moddasi yuboriladi. Bundan tashqari, geparin lipidlar va xolesterin almashinuvini boshqarishda ishtirok etadi. Bu esa ateroskleroz kasalligida alohida ahamiyatga ega.

16.8. ARALASH BIOPOLIMERLAR HAQIDA TUSHUNCHA. GLIKOPROTEINLAR. PROTEOGLIKANLAR

Bir vaqtning o'zida ham polisaxarid, ham peptid zanjirlarini saqlaydigan biopolimerlar hayvon organizmlari, o'simliklar va mikroorganizmlarda keng tarqalgan. Uglevod zanjirining tuzilish ko'rinishiga bog'liq holda bunday aralash biopolimerlar proteoglikanlar va glikoproteinlarga bo'linadi.

Proteoglikanlar peptid zanjir bilan bir qatorda bir tekis tuzilgan shoxlanmagan polisaxarid (geteropolisaxarid) zanjirini saqlaydi. Proteoglikanlar uglevod qismining tarkibiga D-galaktoza, N-asetil-D-glukozamin, N-asetil-D-galaktozamin, D-glukuron kislota va uning C-5 bo'yicha epimeri – L-iduron kislota kiradi.

Glikoproteinlarda uglevod zanjirlar nisbatan qisqa (oligosaxaridlar) va qariyb hamma vaqt shoxlangan bo'ladi. Glikoproteinlarning uglevod zanjirlari D-galaktoza, D-mannoza, L-fukoza (6-dizoksi-L-galaktoza), N-asetil-D-glukozamin, N-asetil-D-galaktozamin va N-asetilneyramin kislota qoldiqlarini saqlaydi.

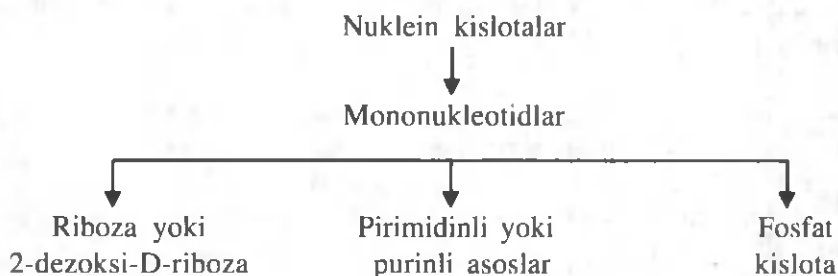
17- bob

NUKLEIN KISLOTALAR

Nuklein kislotalar irsiy belgilarning nasldan-naslga o'tishida va oqsillar biosintezida muhim rol o'ynaydi. Ular birinchi marta shveysariyalik kimyogar F. Misher (1868) tomonidan hujayra yadrolarida aniqlangan. Keyinchalik bunga o'xshash moddalar hujayra protoplazmasida ham topildi.

Nuklein kislotalar kimyoviy jihatdan biologik polimer moddalar bo'lib, gidrolizlanganda birinchi navbatda mononukleotidlar hosil bo'ladi, shuning uchun ba'zan nuklein kislotalar polinukleotidlar deb yuritiladi.

Mononukleotidlar o'z navbatida pirimidinli va purinli asoslar-riboza yoki 2-dezoksi-D-riboza hamda fosfat kislotaga gidrolizlanadi:



Molekularida riboza saqlagan nuklein kislotalar ribonuklein kislotalar (RNK), 2-dezoksi-D-riboza qoldigi saqlaganlari esa dezoksi-ribonuklein kislotalar (DNK) deb ataladi. DNK asosan hujayralar yadrosida, RNK esa asosan ribosomalarda, hujayra protoplazmasida va oz miqdorda hujayra yadrosida saqlanadi.

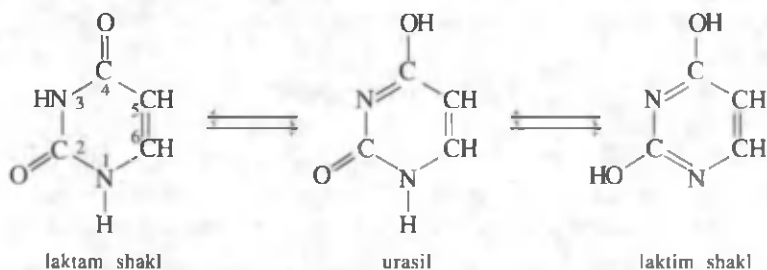
17.1. NUKLEIN ASOSLARI

Yuqoridagi tasvirda ko'rsatilganidek, nuklein kislotalar tarkibiga pirimidin va purin asoslari kiradi.

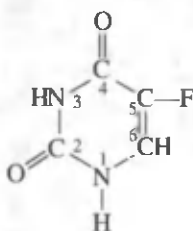
17.1.1. Pirimidin asoslari

Pirimidin asoslariga urasil, timin va sitozin, purin asoslariga esa adenin va guanin kiradi. Bu asoslarning hammasi umumiy holda azot asoslari deb ataladi.

Urasil yoki 2,4-digidroksipirimidin sharoitga qarab quyidagi tautomer shakllarda bo'lishi mumkin:

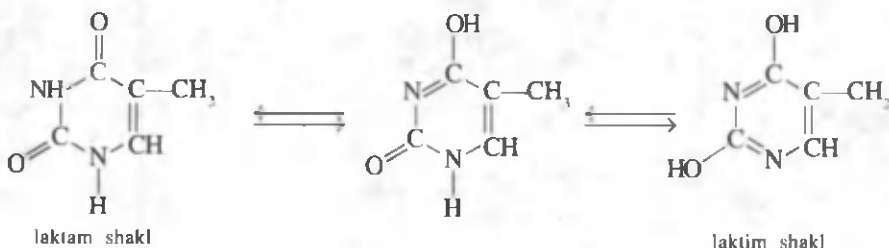
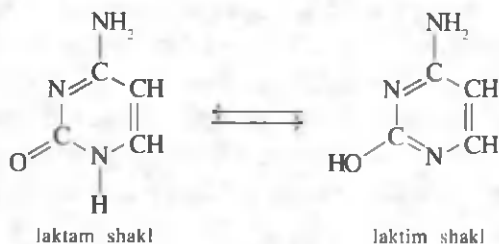


Urasilning ba'zi hosilalari tibbiyotda keng qo'llanadi. Ana shunday hosilalardan biri 5-ftorurasildir:



5-ftorurasil antimetabolitlar guruhiga kiradi. U tibbiyotda o'smalarga, ayniqsa, ichak o'smasiga qarshi kurashda keng ishlatiladi.

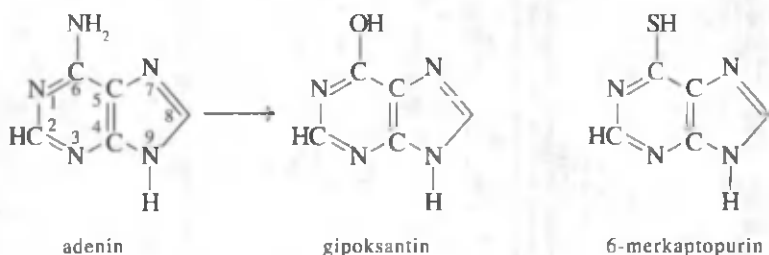
Urasil bilan bir qatorda tuzilishi jihatidan unga yaqin bo'lgan sitozin va timin muhim ahamiyatga ega. Sitozin 4-amino-2-gid-roksipirimidin, timin esa 5-metilurasildir:



Bu shakllardan laktam shakl turg'un bo'lib, nuklein asoslari shu tautomer shaklda nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Laktam-laktim tautomeriya pirimidin va purin xosilarida doim uchrab turadi.

17.1.2. Purin asoslari

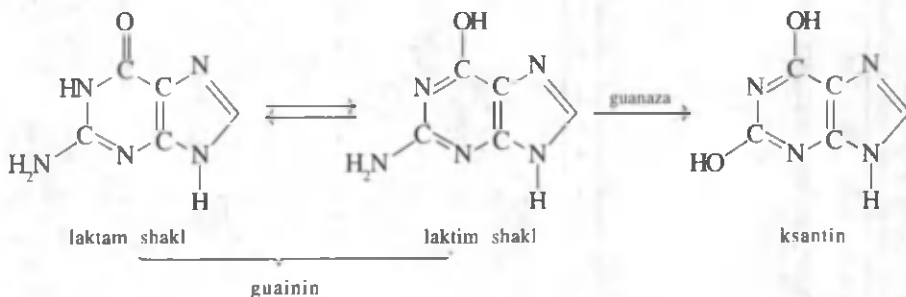
Adenin yoki 6-aminopurin tabiatda keng tarqalgan. O'simlik va hayvon to'qimalari (muskul, jigar va boshqalar)da erkin holda saqlanadi. Adeninning aminoguruhi adenin dezaminaza fermenti, shuningdek nitrit kislota ta'sirida osonlik bilan gidroksilga almashinadi, natijada adenin gipoksantinga aylanadi.



Adenin tuzilish analogi 6-merkaptopurin purin hosilalarining antimetabolitidir. U tuzilishi jihatdan adenin va gipoksantinga yaqin. Bu birikmalarning tuzilish analogi bo'lgani holda 6-merkaptopurin purin almashinuviga faol aralashadi va nuklein kislotalar sintezini barbod qiladi.

6-merkaptopurin og'ir kechayotgan leykozni davolashda ishlatiladi. U, shuningdek, revmatoid artrit, surunkali gepatitni davolashda ham qo'llanadi.

Guanin yoki 2-amino-6-gidroksipurin adenin bilan birga o'simlik va hayvonlar to'qimalarida saqlanadi. Guanin uchun ham laktam-laktim tautomeriya xosdir. Adenindagi kabi guanin molekulasidagi aminoguruh guanin dezaminaza fermenti ta'sirida gidroksilga almashinadi. Bunda guanindan ksantin hosil bo'ladi.



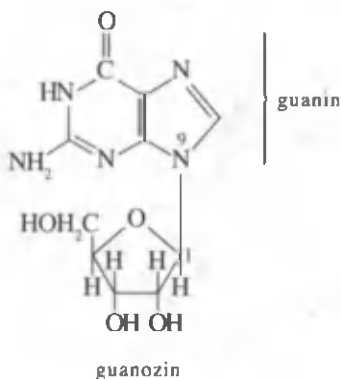
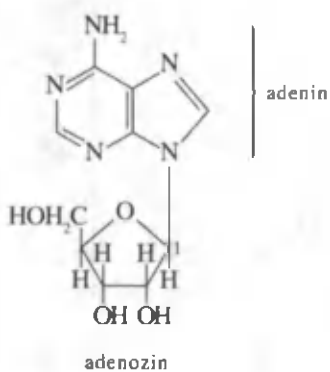
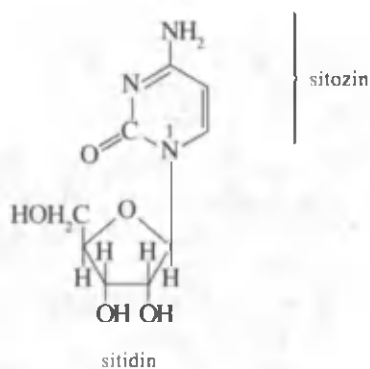
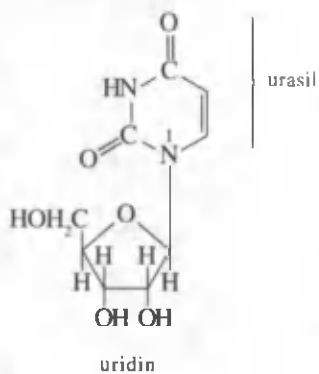
DNK da ham, RNK da ham qariyb to'rttadan pirimidinli va purinli asoslar saqlanadi. Ulardan uchasi DNKda ham, RNKda ham saqlanib, DNK dagi to'rtinchi asos – timin, RNK dagi esa – urasildir.

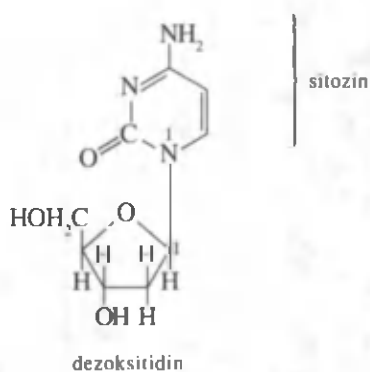
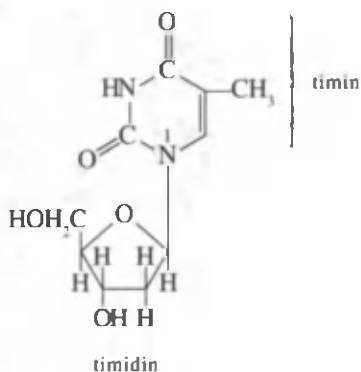
Boshqa asoslar juda kam miqdorda saqlanadi va ular “minor asoslar” deb ataladi. Ularga yuqorida ko'rib o'tilgan geterohalqali asoslarning metillangan va gidrogenlangan hosilalari, shuningdek, gipoksantin kiradi.

17.2. NUKLEOZIDLAR

Nuklein asoslarining riboza yoki dezoksiriboza bilan hosil qilgan N-glikozidlari nukleozidlar deb ataladi. Glikozid bog'i riboza yoki dezoksiribozaning anomer uglerod atomi C-1 ni pirimidinli asoslarning 1-N yoki purinli asoslarning 9-M bilan bog'laydi. Bunda hamma vaqt β -glikozid bog' hosil bo'ladi.

Uglevod qoldig'ining tabiatiga qarab nukleozidlar ribonukleozidlarga va dezoksiribonukleozidlarga bo'linadi. Quyida biz ularning tuzilish formulalarini keltiramiz.



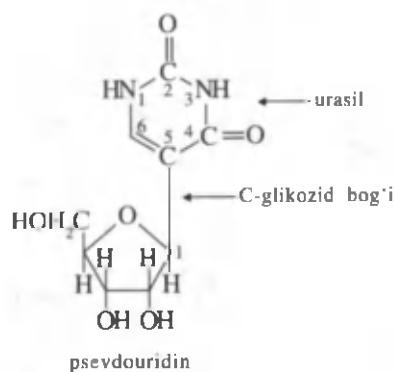


Nuklein kislota	Shakar qismi	Asoslar	Anorganik kislota
DNK	Dezoksiriboza	Adenin (A), Guanin (G) Sitozin (S), Timin (T)	H ₃ PO ₄
RNK	Riboza	Adenin (A), Guanin (G) Sitozin (S), Urasil (U)	H ₃ PO ₄

Minor asoslari ham riboza va dezoksiriboza bilan N-glikozid tarzida birikib, minor nukleozidlarni hosil qiladi.

N-glikozidlar bo'lgan nukleozidlar kuchsiz ishqoriy muhitda gidrolizga turg'un, ammo kislotali muhitda gidrolizlanadi. Purinli nukleozidlar juda oson gidrolizlangan holda pirimidinli nukleozidlar faqat kuchli kislotali muhitda va qizdirilganda gidrolizlanadi, xolos.

Ba'zi bir RNK tarkibiga yuqoridagi ribonukleozidlar va minor nukleozidlardan tashqari psevdouridin deb atalgan g'ayrioddiy nukleozid ham kiradi. Bu nukleozid I bilan belgilanadi. Uning tuzilishidagi



o'ziga xoslik shundan iboratki, u tuzilishi jihatdan N-glikozid emas, balki C-glikoziddir. Psevdouridinning gidrolizga yuqori darajada turg'unligi uning C-glikozid ekanligi bilan tushuntiriladi.

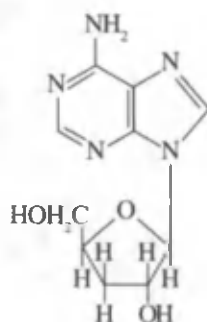
Odam va hayvonlar to'qimalarining hujayralarida, shuningdek, nuklein kislotalar tarkibiy qismlari bo'lmagan nukleozidlar erkin holda saqlanadi. Bu nukleozidlar antibiotik

faollikka ega bo'lib, yangi paydo bo'lgan xavfli o'smalarni davolashda ularning ahamiyati tobora ortib bormoqda. Hozir mikroorganizmlar, shuningdek, o'simlik va hayvonlar to'qimalaridan ajratib olingan bunday nukleozidlar soni bir necha o'nlarga yetdi.

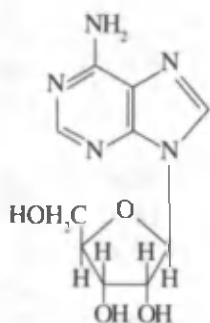
Nukleozid-antibiotiklar tuzilishi jihatdan odatdagi nukleozidlarga yaqin bo'lib, ulardan yoki uglevod qoldig'idagi, yoxud geterohalqali asos qoldig'idagi ayrim qismlarning tuzilishi bilan farqlanadi. Pirimidinli asos saqlagan nukleozid-antibiotiklar ko'pincha sitidinga o'xshash bo'lsa, purin asosi saqlagan nukleozid-antibiotiklar adenozinga o'xshashdir. Chamasi, shunday o'xshashlik tufayli nukleozid-antibiotiklar antimetabolitlar rolini bajarsa kerak.

Nukleozid-antibiotiklarga misol qilib *cordyceps mxlxtarxes* mikroorganizmidan ajratib olingan antibiotik kordisepinni ko'rsatish mumkin. U adenozindan faqat uglevod qoldig'ining uchinchi uglerodida OH guruhning yo'qligi bilan farqlanadi.

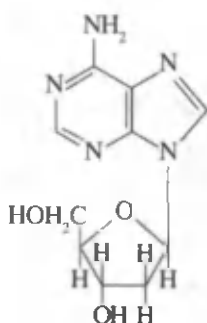
Hozir tabiiy nukleozidlardagi riboza va dezoksiribozaning muhim rolini hisobga olgan holda ularning shaklini o'zgartirish bilan yangidan-yangi dorivor vositalar ishlab chiqarilmoqda. Masalan, adeninli nukleozidlardagi D-riboza yoki D-dezoksiriboza o'r-niga sintezlash jarayonida D-arabinoza kiritish natijasida virusga qarshi faollikka ega bo'lgan modda – adenin arabinozidi olindi. Adenin arabinozidi tuzilishi jihatdan tabiiy nukleozidlar – adenin ribozidi va dezoksiribozidiga o'xshash, faqat ulardan tuzilishidagi farqi C-2 dagi konfiguratsiyasi bilan ajralib turadi:



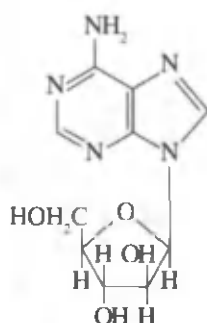
kordisepin



adenin ribozidi



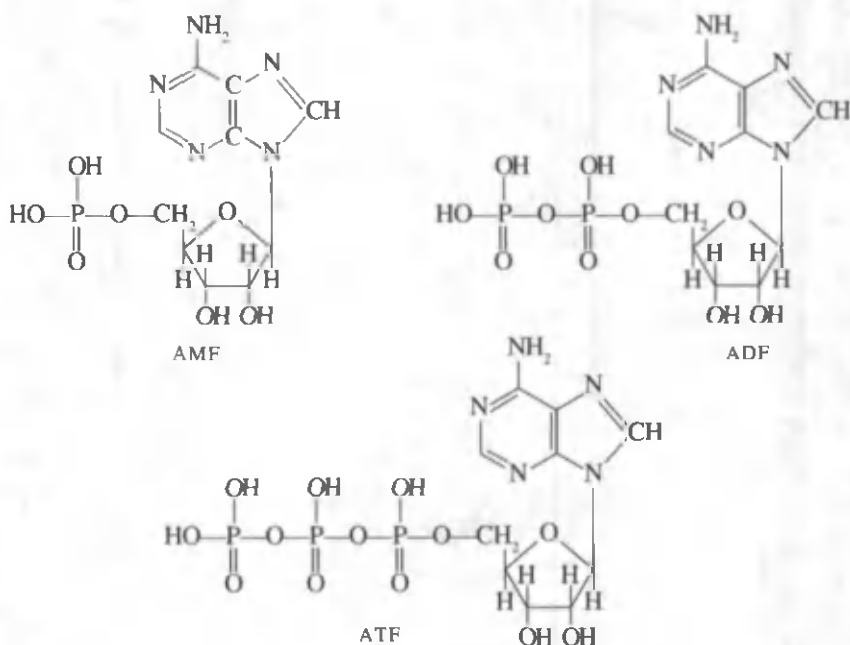
adenin
dezoksiribozidi



adenin
arabinozidi

17.3. NUKLEOTIDLAR

Nukleotidlar – nukleozidlarning fosfatlari. Odatda, nukleozidlarda pentoza qoldig'ining C-3 yoki C-5 holatidagi gidroksil guruh fosfat kislota bilan eterifikatsiyalangan bo'ladi. Pentozaning tuzilishiga qarab nukleotidlar ribonukleotidlar (RNK ning monomer zvenosi) va dezoksiribonukleotidlarga (DNK ning monomer zvenosi) bo'linadi. Nukleozidlar tarkibidagi shakarining, odatda, 5- holatiga bitta, ikkita yoki uchta fosfat kislota qoldiqlari zanjirsimon birikib, nukleozidnamo-, di- va trifosfatlar hosil qiladi. Masalan, adenzinmonofosfat (AMF), adenzindifosfat (ADF) va adenzintrifosfat (ATF) shular jumlasiga kiradi:



Nukleozid va nukleozidtrifosfatlar ko'pincha umumlashtirilib nukleozidpolifosfatlar deb yuritiladi.

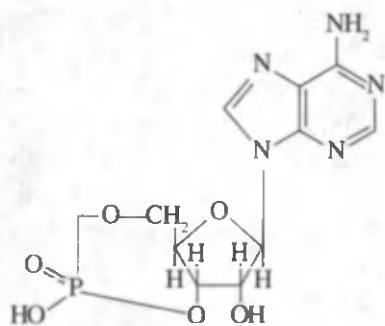
Nukleotidlarning ahamiyati g'oyat katta. Nukleozidpolifosfatlar ko'pchilik biokimyoviy reaksiyalarning koenzimlari va energiya manbai hisoblanadi; ular oqsillar, uglevodlar, yog'lar va boshqa moddalarning biosintezida ishtirok etadi.

ADF va ATF molekularidagi fosfat kislota qoldiqlarining anhidrid bog'lari energiyaga haddan tashqari boy. Bu bog'lar makroergik bog'lar deyiladi. Ularning gidrolitik parchalanishi natijasida ko'p miqdorda

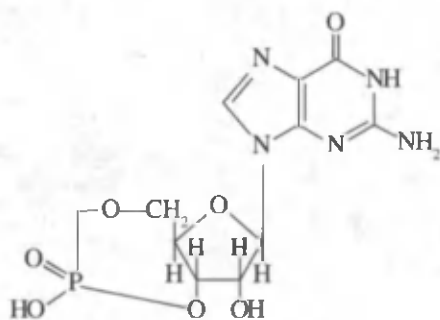
energiya ajralib chiqadi. Agar oddiy murakkab efir bog'i 2000–3000 kkal energiya zaxirasi saqlasa, makroergik bog'lar 10000 dan 16000 gacha kkal energiya zapasi saqlaydi.

Adenozintrifosfat kislotasi (ATF) molekulasida katta energiyaga ega bo'lgan polifosfat bog'larning mavjudligi hamda hayvonot va o'simlik dunyosida keng tarqalganligi tufayli, u tirik organizmlarning asosiy energetik moddasi hisoblanadi. ATF energiyasi ko'p sonli biokimyoviy reaksiyalarda sarflanadi.

Molekulasidagi pentoza qoldig'ining ikkita gidroksil guruhi bir vaqtning o'zida fosfat kislotasi bilan eterifikatsiyalangan nukleotidlar ham ma'lum. Bunday nukleotidlar siklofosfatlar guruhiga kiritiladi. Amalda hamma hujayralarda ham ikkita halqali nukleotid – adenozin-3', 5'-siklofosfat (sAMF) va guanozin-3', 5'-siklofosfat (sGMF) bo'ladi:



adenozin-3',5'-siklofosfat (sAMF)

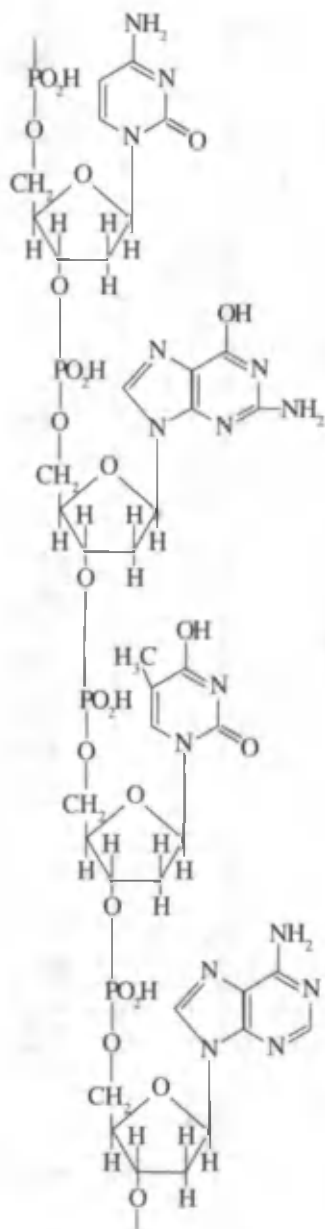


guanozin-3',5'-siklofosfat (sGMF)

Halqali nukleotidlar hujayra ichidagi jarayonlarni boshqaradigan muhim moddalardir. Masalan, sAMF qator inert oqsillarni sAMF-bog'li proteinkinazalar deb ataladigan fermentlarga aylantirish qobiliyatiga ega. Bu fermentlar ta'sirida nerv impulsini o'tkazish kabi muhim jarayonlar asosida yotadigan qator biokimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi.

17.4. NUKLEIN KISLOTALARNING TUZILISHI

Nukleotidlar fosfat kislotasi yordamida uzun zanjirga birikib polikondensatlanishning yuqori molekular mahsulotlari – nuklein kislotalarni hosil qiladi. Bunda ribonukleotidlardan RNK, dezoksiribonukleotidlardan esa DNK hosil bo'ladi. Tadqiqotlar natijasida RNK va DNK lar bir xil tipda tuzilganligi aniqlandi. RNK va DNK molekulalarida fosfat kislotasi qoldig'i bitta nukleotid shakari (riboza yoki dezoksiriboza)ning beshinchi uglerod atomini boshqa nukleotid shakarining uchinchi uglerod atomi



DNK zanjiri bir qismining birlamchi tuzilishi

bilan bog'laydi. Natijada poliefir shaklidagi birikma hosil bo'ladi. Demak, nuklein kislotalar nukleozidlarning poliefiri ekan. Yuqorida aytilganlarga asoslangan holda DNK molekulasining to'rtta mononukleotiddan tashkil topgan qismini quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin.

Shunday qilib, kovalent bog'lar bilan polinukleotidning tutash zanjiriga bog'langan nukleotid zanjirlarning ketma-ketligi nuklein kislotalarning birlamchi tuzilishi deyiladi.

Polinukleotid zanjirining bir uchida boshqa nukleotidi bilan bog'lanmagan fosfat kislotasi qoldig'i bo'ladi va shuning uchun ham lotincha R harfi bilan belgilanadi, polinukleotid zanjirining ikkinchi uchida shakar molekulasiga qoldig'ining uchinchi holatida fosfat kislotasi bilan bog'lanmagan erkin spirt gidroksili bo'ladi va u zanjirning OH- uchi deyiladi.

RNK va DNK ning birlamchi tuzilishini aniqlash uchun birinchi navbatda polinukleotidlarning tarkibiga qanaqa nukleotidlar qanday nisbatda kirganligini aniqlash lozim. Buning uchun, odatda, nuklein kislotalarning gidrolitik parchalanishidan hosil bo'lgan mahsulotlar o'rganiladi. RNK ning birlamchi tuzilishini o'rganishda ishqoriy va kislotali gidrolizlar foydalanilsa, DNK ning birlamchi tuzilishini o'rganishda, asosan, fermentativ gidrolizdan foydalaniladi. DNK ning fermentativ gidrolizi nukleaza fermentlari yordamida o'tkaziladi. Nukleaza fermentlari esa ilon zaharida bo'ladi.

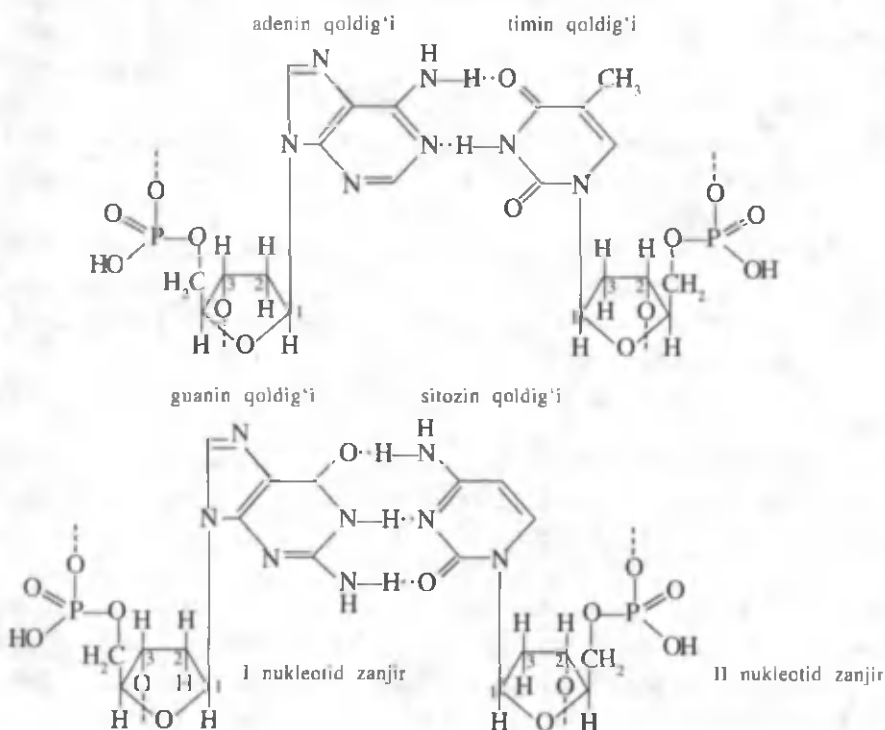
Gidroliz mahsulotlarini ajratib olish va identifikatsiyalash fizik-kimyoviy usullar bilan amalga oshiriladi. Bunda xromatografik usullardan, UB-spektroskopiya va

elektroforezdan keng foydalaniladi. Nuklein kislotalar, masalan, RNK ning nukleotid tarkibi aniqlangandan keyin uning birlamchi tuzilishi

aniqlanadi. Buning uchun blokli usuldan foydalaniladi: bu usulda dastlab nuklein kislotaning polinukleotid zanjiri kichikroq bloklar -- oligomerlarga parchalanadi va oligomerlardagi nukleotidlarning ketma-ketligi aniqlanadi. Bu tahlil ikkinchi marta qaytariladi, ammo ikkinchi marta parchalashda polinukleotid zanjiri birinchi marta parchalangan joylardan emas, balki boshqa joylardan gidrolizlanadi va hosil bo'lgan qismlardagi nukleotidlarning ketma-ketligi aniqlanadi. So'ngra birinchi va ikkinchi gidroliz natijalari qiyoslanib polinukleotidning birlamchi tuzilishi haqida fikr yuritiladi. Tashuvchi RNK (tRNK) lar nisbatan kichik molekular massaga ega bo'lgani uchun ular ko'proq o'rganilgan. Hozir yuzdan ortiq tRNK ning tarkibi ning birlamchi tuzilishi aniqlangan. DNK ning birlamchi tuzilishini aniqlashda ham katta muvaffaqiyatlarga erishildi.

17.5. DNK NING IKKILAMCHI TUZILISHI

DNK ning ikkilamchi tuzilishi bu uning molekulasidagi polinukleotid zanjirlarning fazoviy tuzilishidir. DNK ning ikkilamchi tuzilishini 1953- yili J. Uotson va F. Krik taklif qildilar.



Bunga, asosan, DNK molekulasi ikkita spiralsimon burilgan juda uzun polidezoksiribonukleotid zanjirlardan iborat. Bu spiralsimon zanjirlar umumiy o'q atrofida to'g'ri o'ralgan bo'ladi. Har ikkala zanjirning geterohalqali asoslari spiralning ichki qismiga joylashgan bo'lib, ular vodorod bog'lanishlar yordamida bir spiralni ikkinchi spiral oldida ushlab turadi. Bunda birinchi zanjirning adeninli qoldiqlari ikkinchi zanjirning timinli qoldiqlari bilan bog'langan bo'lsa, birinchi zanjirning guaninli qoldiqlari boshqasining sitozinli qoldiqlari bilan vodorod bog'lanishlar orqali bog'langan bo'ladi.

Birinchi zanjirning purinli asoslariga hammavaqt ikkinchi zanjirning pirimidinli asoslari mos keladi va aksincha. Pirimidinli va purinli asoslarning aynan shunday juftlashishi DNK qo'sh spirallarining zanjir uzunligi bo'ylab bir xil diametr (1,8–2,0 nm) ga ega bo'lishini hamda mustahkamligini ta'minlaydi.

Adenin-timin va guanin-sitozin kabi asoslar jufti komplementar (o'zaro bir-birini to'ldiruvchi) asoslar deyiladi. Komplementar asoslarni saralab olish DNK va RNK larning biosintezida hammavaqt sodir bo'ladi.

Adenin bilan timin orasida ikkita vodorod bog'lanish bo'lsa, guanin bilan sitozin orasida uchta vodorod bog'lanish bor. Shuning uchun guanin-sitozin jufti birmuncha mustahkamroq va ixchamroq; uning geometrik o'lchami 1,08 nm, adenin-timin juftining o'lchami esa 1,11 nm ga teng.

DNK qo'sh spiralining o'q bo'ylab bir o'ram uzunligi 3,4 nm ga teng. Bir o'ram uzunligida o'n juft komplementar asoslar joylashgan. Spiral bo'ylab joylashgan asoslar jufti orasidagi masofa 0,34 nm ga, spiral radiusi esa 1 nm ga teng.

Nihoyat shuni aytish kerakki, DNK tarkibidagi nukleotidlarning o'zaro munosabati ma'lum qonuniyatlarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlar amerikalik olim Y. Chargaff tomonidan aniqlangan, u Chargaff qoidalari deb yuritiladi.

Bu qoidaga muvofiq:

1) purin asoslarning soni pirimidin asoslarning soniga teng, ya'ni $(A+G) = (S+T)$;

2) har qanday DNK tarkibidagi adenin molyar miqdorining timinning molyar miqdoriga va guanin molyar miqdorining sitozinning molyar miqdoriga nisbati 1 ga teng, ya'ni $A/T = G/S = 1$;

3) pirimidin halqasining 4- holatida va purin halqasining 6- holatida aminoguruh saqlagan asoslar soni xuddi shu holatlarda oksoguruh saqlagan asoslar soniga teng. Bu $A+S = G+T$ ekanligini bildiradi.

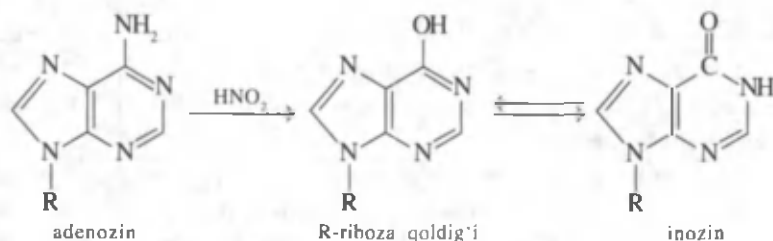
DNK biologik funksiyasining amalga oshishida komplementar o'zaro ta'sirlanishning roli. Zanjirlarning komplementarligi DNK ning muhim

funksiyalari – irsiy belgilarni saqlash va nasldan-naslga o'tkazishning kimyoviy asosini tashkil etadi.

Hujayra bo'linganda DNK ning qo'sh spirali yozilib (chuvalib) ikkita zanjirga bo'linadi. Har bir alohida zanjirda, matritsada kabi, komplementarlik nuqtayi nazarini hisobga olgan holda DNK yangi zanjirining biosintezi boradi. Yangidan hosil bo'lgan zanjir dastlabki matritsaga aynan o'xshash emas, balki unga komplementardir. Natijada DNK ning yangi ikkita qo'sh spirali vujudga keladi, bu spirallarning har biri bitta "eski" va bitta "yangi" sintezlangan zanjirdan iborat. Ikkita bir xil qo'sh spiralli molekulaning hosil bo'lishiga olib keladigan DNK molekulasidan aniq nusxa ko'chirish jarayoni replikatsiya deb ataladi. Xuddi shunga o'xshash yadroda DNK ning yozilgan zanjirida axborot RNK (aRNK) molekulasining sintezi sodir bo'ladi. aRNK, o'z navbatida, sitoplazmada oqsilning biosintezi uchun matritsa bo'lib hizmat qiladi. O'z-o'zidan tushunarliki, vujudga kelgan HK-RNK zanjiri DNK ning shu aRNK sintezlangan zanjiriga komplementar bo'ladi. Bunda DNK dagi adenin asosiga RNK dagi urasil asosi to'g'ri keladi, RNK zanjirida uglevod qoldig'i sifatida ribozadan foydalanadi. aRNK sintezi genetik informatsiyani DNK dan aRNK ga ko'chirib olish, ya'ni transkripsiya qilishdir.

Nukleotidlar ketma-ketligini saqlagan holda uni aniq transkripsiya qilish genetik informatsiyani xatosiz o'tkazishning garovi (kafolati)dir. Biroq, DNK dagi nukleotidlar ketma-ketligi har xil omillar ta'sirida o'zgartirilishi (ya'ni genetik programma o'zgarishi) mumkin. Bu hodisa mutatsiya deb ataladi. Mutatsiyaning eng ko'p tarqalgan turi – bu juft asoslardan birortasining boshqasiga almashtirilishidir.

Mutatsiya sodir bo'lishining boshqa sabablaridan biri – bu kimyoviy omillar, shuningdek, har xil nurlarning ta'siridir. Masalan, adenozinga nitrit kislota ta'sir ettirilsa, adenin asosidagi aminoguruh gidroksil guruhga aylanadi:



Natijada adenozin nukleozidi inozin nukleozidiga o'tadi. Inozin nukleozidi tarkibida gipoksantin saqlanadi. Bu, o'z navbatida, DNK dagi komplementar asoslar juftining almashinishiga olib keladi, chunki

adeninli nukleotid timinga komplementar bo'lib, hosil bo'lgan inozin esa faqat sitozin bilan komplementar asoslar juftini hosil qiladi.

Mutagen moddalar deb ataladigan har xil kimyoviy birikmalar ta'sirida sodir bo'ladigan mutatsiyalar naslni boshqarish va yaxshilashda katta ahamiyatga ega. Bu yo'ldagi tadqiqotlar natijalari qishloq xo'jaligi ekinlari navlarini saralashda antibiotiklar, vitaminlar, ozuqa achitqilari ishlab chiqaradigan mikroorganizmlar shtammlarini vujudga keltirishda qo'llanmoqda.

17.6. KOFERMENTLAR

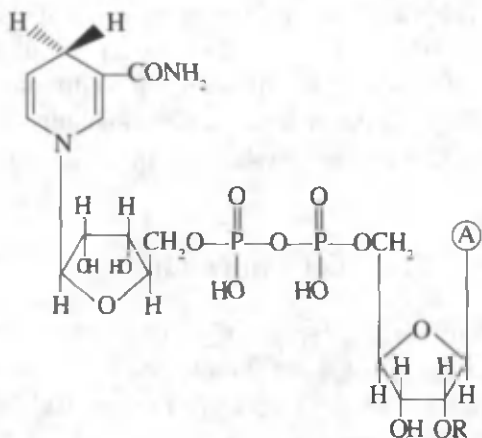
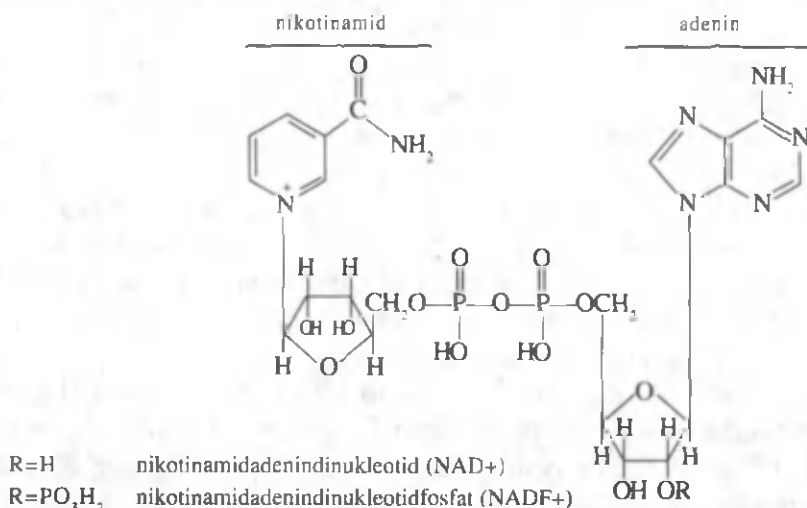
Mononukleotidlarning haddan tashqari katta ahamiyati ularning nuklein kislotalar tuzilishida ishtirok etishi bilan cheklanmaydi. Ular organizmda yana bir muhim rol o'ynaydi, ya'ni kofermentlar sifatida moddalar almashinuvida ishtirok etadi.

Kofermentlar – fermentlar kofaktoridir; fermentlar o'zining biokatalitik vazifasini faqat kofermentlar bilan birgalikdagina bajaradi. Hamma fermentlar oqsil moddalardir.

Kofermentlar aksincha, oqsillar emas, ular oddiyroq tuzilishga ega va anorganik (metall ionlari) yoki organik tabiatli moddalardir. Organik kofermentlar birikmalarning turli sinfiga oid bo'ladi. Nukleozidpolifosfatlar makroergik birikmalarning muhim guruhini tashkil qiladi. Organizmning hamma to'qimalarida erkin holda faqat nukleozidlarning monofosfati emas, balki di- hamda trifosfatlari ham saqlanadi. Ayniqsa adenin saqlovchi nukleotidlar – AMF, ADF va ATF lar keng tarqalgan. Bu nukleotidlar bir-biriga o'tib turadi. AMF dan ADF va ATF hosil bo'ladi. Masalan, uglevodlarning fotosintezi jarayonida yutilgan quyosh energiyasining bir qismi ADF va ATF molekulasida kimyoviy energiya holda to'planadi. Shunga ko'ra adenzindifosfat va adenzintrifosfat molekulalaridagi fosfat kislotaga qoldiqlarining angidrid bog'lari energiyaga haddan tashqari boy. Adenin saqlovchi kofermentlar bilan bir qatorda boshqa nukleotidlar ham katta ahamiyatga ega. Chunonchi, uridin saqlovchi kofermentlar uglevodlarning o'zaro bir-biriga o'tishida, sitidintrifosfat (STF) lipidlar biosintezida, guanozintrifosfat (GTF) oqsillar sintezida ishtirok etadi.

Kofermentlarning yana bir muhim guruhiga nikotinamidnukleotidli kofermentlar kiradi. Nikotinamidadenin nukleotid (NAD⁺) va uning fosfati (NADF⁺) o'z tarkibida piridiniy kationini saqlaydi. NAD⁺ va NADF⁺ lar organizmda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etadi. Ularning bu xossasi molekuladagi piridiniy kationining gidrid-ionni qayta biriktirib olish qobiliyatiga asoslangan. Odatda,

kofermentning piridiniy kationini saqlagan qaytarilmagan shakli NAD⁺ bilan, qaytarilgan shakli esa NAD · H bilan belgilanadi:



NAD⁺ ishtiroki bilan organizmda boradigan oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu reaksiyada substrat proton va gidrid-ionni (H⁺ va H⁻) yo'qotadi. NAD⁺ gidrid-ionni biriktirib, 1,4-digidropiridin hosila (NAD) · H ga aylanadi, proton esa erkin holda ajralib chiqadi. Endi olingan NAD · H + H⁺ qaytarilish bilan bog'liq bo'lgan boshqa biologik jarayonlarda ishtirok etadi.

18- bob

SOVUNLANADIGAN LIPIDLAR

O'simlik va hayvon to'qimalaridan qutblanmagan erituvchilar yordamida ajratib olinadigan birikmalar lipidlar deyiladi. Bu sinf organik birikmalarni xarakterlovchi umumiy belgi qilib moddalarning tuzilishi emas, balki ularning fizik-kimyoviy xossalari qabul qilingan.

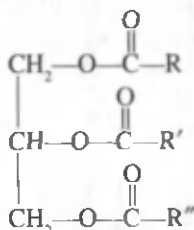
Lipidlar tirik organizmda qator muhim funksiyalarni bajaradi.

Ekstraksiya jarayonida lipidlar qismiga oz miqdorda bo'ladigan, ammo kuchli biologik faollikka ega qator moddalar ham o'tadi. Bu moddalarga steroid gormonlar, prostaglandinlar, ba'zi kofermentlar hamda moyda eruvchan vitaminlar kiradi.

Lipidlar ikki guruhga – sovunlanadigan, ya'ni gidrolizga uchraydigan va sovunlanmaydigan lipidlarga bo'linadi. Sovunlanadigan lipidlar o'z navbatida oddiy va murakkab bo'ladi. Sovunlanadigan oddiy lipidlarga yog'lar, mumlar kirsas, sovunlanadigan murakkab lipidlarga fosfolipidlar, sfingolipidlar va glikolipidlar kiradi. Nihoyat, shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, oddiy lipidlar gidrolizlanganda faqat spirt va yuqori molekular karbon kislotalar olinsa, murakkab lipidlar gidrolizlanganda spirt va yuqori molekular karbon kislotalardan tashqari fosfat kislota, uglevodlar va boshqa mahsulotlar ham hosil bo'ladi.

18.1. ODDIY LIPIDLAR

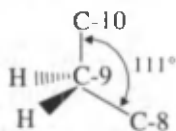
Uch atomli spirt gliserinning yuqori molekular to'yingan va to'yinmagan yog' kislotalar bilan hosil qilgan murakkab efirlari yog'lar yoki triasilglitserinlar deyiladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi:



Bu yerda R, R', R'' bir asosli yuqori molekular to'yingan va to'yinmagan yog' kislotalarning radikallaridir.

Triasilglitserinlar neytral sovunlanadigan lipidlarga kiradi. Glitserin yog'larning doimiy tarkibiy qismi bo'lsa, yog'lar tarkibiga kiradigan kislotalar juda xilma-xildir. Hozir yog'lardan 50 ga yaqin to'yingan va turli darajada to'yinmagan har xil kislotalar ajratib olingan. Shunisi xarakterliki, yog'lar tarkibiga kiruvchi qariyb barcha kislotalar juft sonli uglerod atomiga (4 dan 26 tagacha) ega bo'lib, uglerod atomlari zanjiri tarmoqlanmagan tuzilishga ega. Yog'lar tarkibida, ko'pincha, 16 yoki 18 ta uglerod atomi saqlagan to'yingan va to'yinmagan yog' kislotalar uchraydi. Palmitin $C_{15}H_{31}COOH$, stearin $C_{17}H_{35}COOH$, olein $C_{17}H_{33}COOH$, linol $C_{17}H_{31}COOH$ va linolen $C_{17}H_{29}COOH$ kislotalar shular jumlasidandir. Bulardan tashqari, yog'lar tarkibida juft uglerod sonli laurin $C_{11}H_{23}COOH$, miristin $C_{11}H_{21}COOH$ va araxidon $C_{19}H_{31}COOH$ kislotalar ham uchrab turadi.

Palmitin va stearin kislotalarning uglevodorod radikallaridagi hamma uglerod atomlari sp^3 -gibridlashgan holatda bo'lib, tetraedrik konfiguratsiyaga ega. Zanjirdagi hohlagan metilen – CH_2 guruh, masalan C-9 uglerod atomining tetraedrik konfiguratsiyasi fazoviy kimyoviy formulalar yordamida shunday ifodalanadiki, bunda qo'shni uglerod atomlari (C-8 va C-10) bilan bog'langan ikkita s-bog'lar qog'oz tekisligida yotsa, qolgan ikkita C–H σ -bog'lar tekislikdan tashqarida, ya'ni tekislikning oldida va orqasida yotadi. Bu holatda uglerod atomlari orasidagi valent burchak normal burchakka yaqin bo'lib, 111° ga teng:



Csp^3 – Csp^3 bog'lar atrofida erkin aylanish hisobiga kislotalarning uglerod zanjiri har xil konformatsiyalarda bo'lishi mumkin, biroq to'yinmagan kislotalarning uzun uglerod zanjirlari, odatda, eng turg'un bo'lgan egri-bugrisimon konformatsiyada bo'lishi aniqlangan.

To'yinmagan kislotalarning uglevodorod radikallarida sp^3 -gibridlangan uglerod atomlari bilan bir qatorda sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari ham bor. Bunday uglerod atomlaridagi o'rinbosarlar bir tekislikda 120° ga yaqin burchak ostida joylashadi. Shunday qilib, to'yinmagan yog' kislotalarida uzun uglerod zanjirlarining egri-bugrisimon konformatsiyasi o'rinbosarlar bir tekislikda joylashgan qismlar (sohalar) bilan bo'linadi. Bunda zanjir qismlari yoki qo'shbog' tutgan uglerodlardagi vodorod atomlari qo'sh bog' tekisligiga nisbatan sis- yoki

trans- joylashishi mumkin (π -diastereomerlar). Aniqlanishicha, tabiiy to'yinmagan kislotalar uglevodorod radikallaridagi hamma qo'shbog'larda vodorod atomlari qo'shbog' tekisliklariga nisbatan sis-holatda joylashgan ekan. Shuning uchun diastereomer turining oldiga "oll" qo'shimchasi qo'yiladi ("oll" qo'shimcha inglizcha "all" - "hammasi" so'zidan olingan). Qo'shbog'ning mavjudligi yunon harfi δ (delta) bilan belgilanib, uning o'ng tarafi va yuqorisiga qo'yilgan sonlar bilan qo'shbog'ning nechanchi ugleroddan boshlanishi ko'rsatiladi.

Odatda, tabiiy yog' molekulasiga turli xil yog' kislotalar kiradi, bitta kislotalarning uchta qoldig'ini saqlovchi triasilglitserinlar kam uchraydi. Triasilglitserinlarni aksariyat ko'p qo'llaniladigan tarixiy nomenklaturada nomlashda yog' molekulasini tashkil qiluvchi kislotalar qoldiqlarining nomlari bir-biriga qo'shib aytiladi. Bunda avval to'yinmagan kislota, keyin kichik molekular og'irlikka ega bo'lgan va, nihoyat, katta molekular og'irlikka ega bo'lgan kislota nomi yoziladi. Masalan, ushbu yog' glitserinning oleopalmitostearati deb nomlanadi. Bu yog' xalqaro nomlar majmuyida 1-oleinoil-2-stearoil-3-palmitoilglitserin deyiladi.

Olinishi. Yog'lar tabiiy manbalar (hayvon va o'simliklar)dan olinadi. Yog'larni sintez qilib olish iqtisodiy jihatdan foydasizdir.

18.2. FIZIK XOSSALARI

Yog'lar suvda erimaydi, organik erituvchilarda, masalan, dietil va petroley efirlarda yaxshi eriydi. Ayrim yog'lar (masalan, qo'y va mol yog'i) oddiy haroratda qattiq, boshqalari yumshoq (sariyog'), hatto suyuq (masalan, o'simlik moyi, baliq moyi) bo'ladi. Odatda, suyuq yog'lar moylar deb yuritiladi.

Yog'larning konsistensiyasi ular tarkibida qanday yog' kislotalar borligiga bog'liq. Molekulasida to'yingan kislotalar qoldig'i ko'proq bo'lgan yog'lar – qattiq, to'yinmagan kislotalar qoldig'i ko'proq bo'lgan yog'lar esa suyuq bo'ladi. Bundan tashqari, yog' molekulasida uglerod atomlarining soni ortgan sari suyuqlanish harorati ham orta boradi, ya'ni yog'ning konsistensiyasi molekular og'irlik ortishi bilan o'zgaradi.

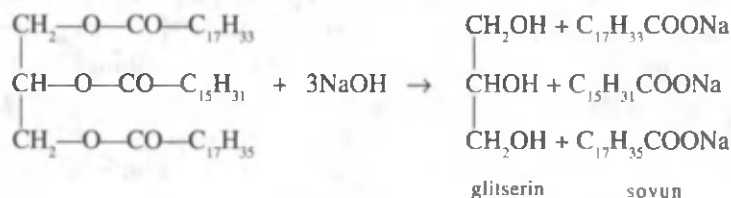
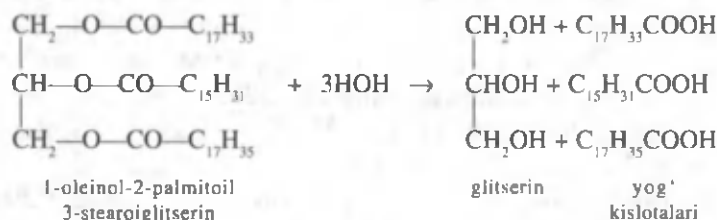
Turli yog'lar suyuqlanish haroratidan tashqari, yod soni va gidrolizlanish soni deb ataladigan doimiyliklar bilan ham xarakterlanadi. Yod soni moyning to'yinmaganlik ko'rsatkichi bo'lib, 100 g moyga birikadigan yodning grammlar miqdori bilan ifodalanadi. Bu usul bilan yog' molekulasidagi qo'shbog'lar soni aniqlanadi.

Bir gramm yog'ning glitserin va sovunga parchalanishi uchun sarflangan kaliy gidroksidning milligrammdagi miqdori gidrolizlanish soni deb ataladi. Gidrolizlanish soni shu yog' kislotalarning molekular og'irliklari haqida fikr yuritishga imkon beradi.

18.3. KIMYOVIY XOSSALARI

1. Yog'larning gidrolizlanishi. Gidrolizlanish yoki sovunlanish yog'larning eng muhim xossasidir. Yog'larni gidrolizlash yordamida ularning tuzilishi o'rganiladi, xalq ho'jaligi uchun qimmatbaho mahsulotlar (sovunlar) olinadi. Gidroliz – organizmda yog'lar metabolizmining birinchi bosqichidir.

Gidroliz jarayoni sanoatda qizitilgan bug' yordamida, laboratoriyada esa o'yuvchi ishqorlarning eritmalari ta'sirida o'tkaziladi. Bunda glitserin va yog' kislotalari, yoki glitserin va sovun hosil bo'ladi:

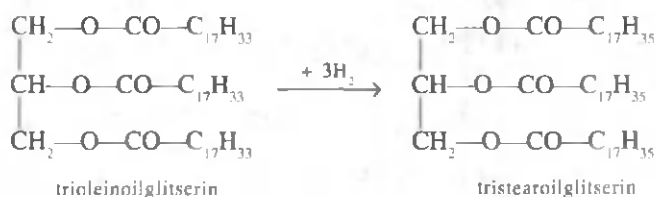


Bu reaksiya biomolekular nukleofil o'rin olish CH_2 mexanizmi bo'yicha kechadi.

Odam va hayvonlar organizmda gidroliz lipaza deb ataluvchi fermentlar yordamida boradi. Yog'larni fermentlar yordamida gidrolizlash usuli sanoatda ham qo'llanilmoqda. Buning uchun kanakunjut o'simligi urug'ida ko'p miqdorda bo'ladigan va qoramolning qorin osti bezida saqlanadigan lipazadan foydalanilmoqda.

2. Yog'larni gidrogenlash. Suyuq yog'lar, ya'ni moylar katalizatorlar yordamida vodorodni biriktirib qattiq yog'larga aylanadi. Bu usul yog'larni gidrogenlash deyilib, uni birinchi marta S.A. Fokin sanoatda

amalga oshirgan. Reaksiya 160–200°C da, 2–15 atm bosimda nikel katalizatorligida boradi:



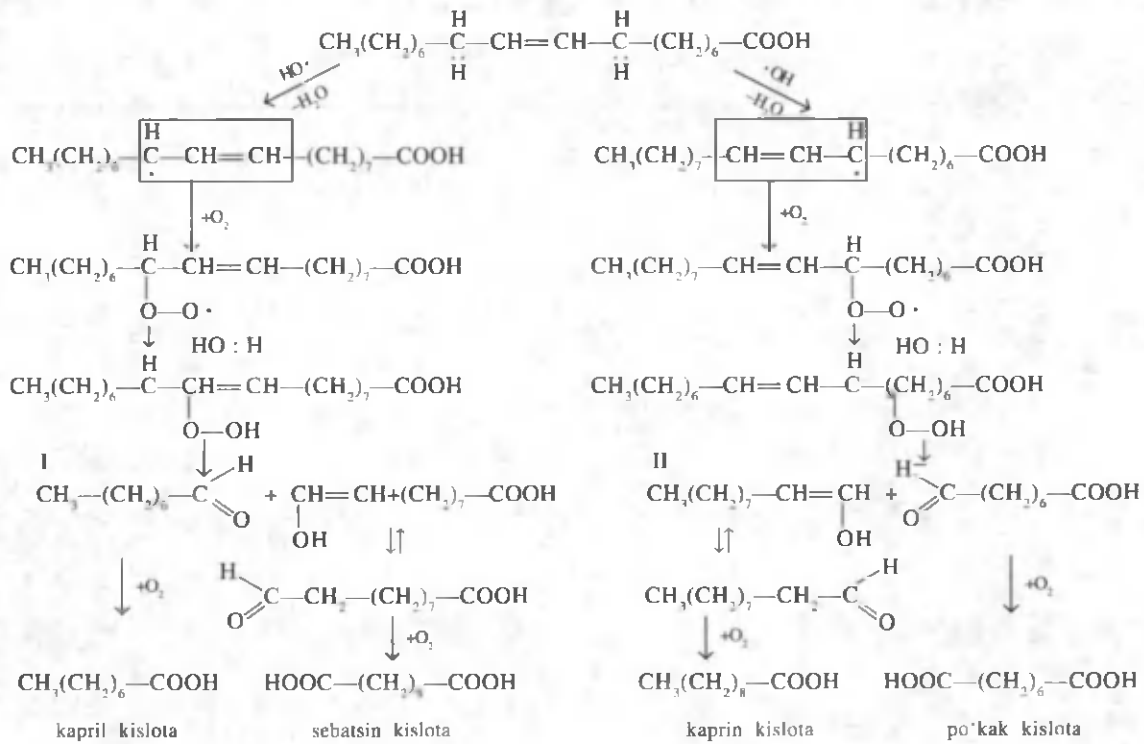
Shu usul bilan o'simlik moylaridan olingan qattiq yog'lar solomaslar deyiladi. Bu yog'lar tozalanib sut, tuxum, vitaminlar va boshqalar bilan aralashtiriladi. Bunda margarin hosil bo'ladi. Margarin esa oziq-ovqat sanoatida keng qo'llanadi.

3. Yog'lar va to'yinmagan yog' kislotalarning oksidlanishi. Yog'lar va ularning tarkibiy qismlari ishtirokida boradigan oksidlanish jarayonlari turli-tumandir. Ana shunday jarayonlardan biri yog'larning taxirlanishi deyilib, uning asosida gidrolizlanish va havo kislorodi bilan oksidlanish yotadi.

Oksidlanish jarayoni tarkibiga to'yinmagan kislotalar kirgan yog'lar (moylar)da sodir bo'ladi. Oksidlanish erkin-radikal mexanizmi bo'yicha borib peroksidlar, aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar va aldegidokislotalarning qo'lansa hidli aralashmasi hosil bo'ladi.

Oksidlovchi ta'sirida hosil bo'lgan erkin radikal sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari bilan bog'langan metilen guruhiga ta'sir qiladi. Buning sababi shuki, erkin radikal qo'shbog' tutgan uglerod yonidagi metilen guruhlarga hujum qilganda turg'un bo'lgan allil tipidagi radikallar hosil bo'ladi. Bunday radikallar turg'unligi juftlashmagan elektronning qo'shbog'ning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi asosida tushuntiriladi. Olein kislota molekulasida bunday metilen guruhlardan ikkitasi (C-8 va C-11) mavjudligi tufayli olein kislotaning peroksid bilan erkin-radikal mexanizmi bo'yicha oksidlanishini quyidagicha ifodalash mumkin: oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lgan turg'un bo'lmagan I va II gidroperoksidlar parchalanib, avval aldegidlar, keyin esa mono va dikarbon kislotalar hosil bo'ladi. Moylarda sodir bo'ladigan oksidlanish jarayonlari to'g'risida peroksid soni bo'yicha fikr yuritiladi. Peroksid soni – peroksidlar ishtirokida kaliy yodiddan ajralib chiqadigan yodning foizi bilan ifodalanadi.

Ikkita qo'shbog' orasida joylashgan metilen guruhdagi C—H bog' ayniqsa ko'p kuchsizlangan. Shu tufayli oksidlanish jarayoni polito'yinmagan (linol, linolen, araxidon va boshqalar) kislotalar saqllovchi triasilglitserinlarda eng qizg'in boradi.

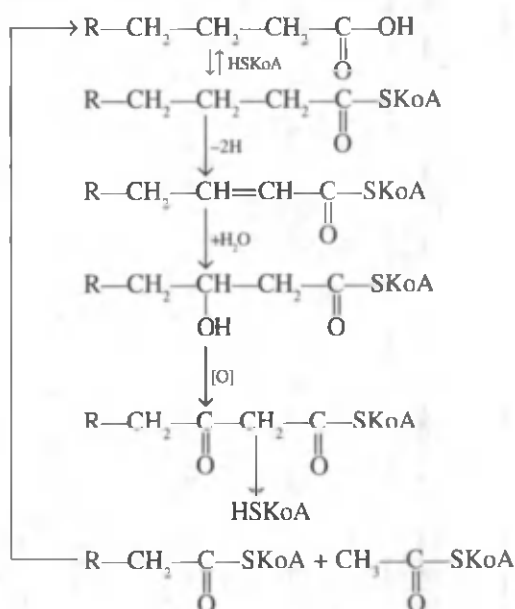


Organizmida HO· va HOO· radikallari temir (II)-ionining suvli muhitda kislorod bilan oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladi. Masalan:



Peroksidli oksidlanish hujayra membranasi shikastlanishining asosiy sababchisi bo‘ladi.

Odam organizmi uchun uglevodlar asosiy “yoqilg‘i” bo‘lgani holda, yog‘ kislotalarning fermentativ oksidlanishi ham muhim energiya manbayidir. Bu jarayonning birinchi bosqichi degidrogenlanish bo‘lib, unda kislota faol holda – A kofermenti hosilasi ko‘rinishida ishtirok etadi. Keyingi bosqich – gidratlanish, undan keyingisi – oksidlanish bo‘lib, pirovardida β -ketonokislota hosil bo‘ladi.



To‘yingan yog‘ kislotalarning A kofermentli hosilalari ko‘rinishida β -oksidlanish.

Yog‘larning oziqlik qiymati ularning tarkibiga kiruvchi, organizmda sintez qilinmaydigan, almashtirib bo‘lmaydigan yog‘ kislotalarning miqdori bilan aniqlanadi. Bunday kislotalarga birinchi navbatda linol kislota $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ kiradi. Odamning linol kislotaga sutkalik ehtiyoji 3–6 g ni tashkil etadi. Buncha miqdordagi kislota 12–15 g o‘simlik moyida (kungaboqar, jo‘xori, paxta) bo‘ladi. Sariyog‘ tarkibida esa linol kislota miqdori kam. Sutkada 100 g sariyog‘ iste‘mol qilinsa, kishi organizmi faqat 1 g linol kislota oladi. Organizm uchun linol kislolaning

biologik ahamiyati uning fazoviy konfiguratsiyasida (oll-sis-izomer) bo'lib, organizmda u araxidon kislotaga aylanadi.

Araxidon kislota $C_{19}H_{31}COOH$ o'z navbatida gormonal faollikning modulyatorlarini – prostaglandinlarni olish uchun mahsulot hisoblanadi. Prostaglandinlar muskullar qisqarishini kuchaytiradi, qon bosimini pasaytiradi, organizmda gormonlar faoliyatini tartibga solib turadi.

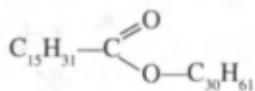
O'sib borayotgan yosh organizm to'yinmagan yog' kislotalar yetishmasligiga juda ta'sirchan bo'ladi. Bu yetishmaslik iste'mol qilinadigan oziq-ovqatlarga tarkibida to'yinmagan yog' kislotalar saqlovchi o'simlik moylari qo'shish bilan qoplanadi. Organizmda almashinmaydigan to'yinmagan yog' kislotalar yetishmasligi xolesterin almashinuvini buzadi va yurak-tomir kasalliklari (ateroskleroz)ga olib keladi.

Tibbiyotda zaytun moyi keng qo'llanadi. U yaralarni, kuyganni davolashda, tropik yaralarning bitishida, ginekologiyada – eroziyani davolashda, oftalmologiyada – ko'z kosasining zararlanishini davolashda, dermatologiyada – antibakterial modda sifatida ishlatiladi. Zaytun moyi nafas yo'llari kasalliklarining oldini olishda, gaymorit, laringit va faringitlarni davolashda ham qo'llanadi.

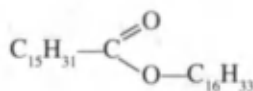
Zaytun karotinlarga boy, u C, B₁, B₂, B₆, K, E, P vitaminlari va foli kislota, uglevodlar, organik kislotalar (olma, vino, oksalat), oshlovchi moddalar, flavonoidlar, mikroelementlar hamda fitonsidlarni saqlaydi. Zaytunning yangi mevasi va sharbati bakterisid ta'sirga ega, ovqat hazm bo'lishini yaxshilaydi.

18.4. MUMLAR

Mumlar yuqori molekular yog' kislotalarining yuqori molekular spirtlar bilan hosil qilgan murakkab efirlaridir. Ular odam va hayvonlar terisini muhofaza qiladi hamda o'simliklarni qurishdan saqlaydi. Mumlar tarkibiga ko'pincha yuqori molekular yog' kislotalaridan palmitin $C_{15}H_{31}COOH$ va serotin $C_{25}H_{51}COOH$ kislotalar, yuqori molekular spirtlardan esa setil $C_{16}H_{33}OH$ va mirisil $C_{30}H_{61}OH$ spirtlar kiradi. Masalan, asalari mumi palmitin kislotaning mirisil efiri bo'lsa, spermaset palmitin kislotaning setil efiridir:



asalari mumi



spermaset

Mum ham, spermaset ham dorishunoslikda kosmetik va davolovchi surtma moylar tayyorlashda keng ishlatiladi.

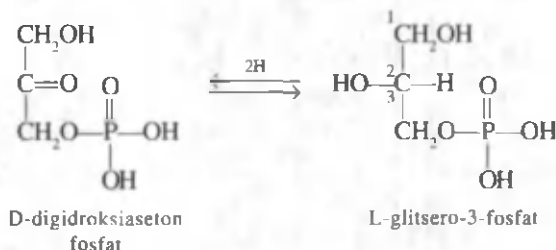
18.5. MURAKKAB LIPIDLAR

Sovunlanadigan murakkab lipidlar, odatda, uchta katta guruh – fosfolipidlar, sfingolipidlar va glikolipidlarga bo'linadi. Ammo tasnif qilish qiyin bo'lgan lipidlar ham bor, chunki bunday lipidlarni bir vaqtning o'zida bir necha guruhlariga kiritish mumkin.

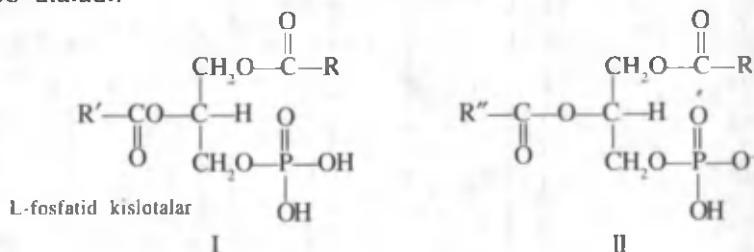
Quyida biz fosfolipidlar, sfingolipidlar va glikolipidlar bilan tanishib chiqamiz.

18.5.1. Fosfolipidlar

Fosfolipidlar – gidrolizlanganda fosfat kislotasi hosil bo'ladigan lipidlar. Hamma tabiiy fosfolipidlar asosida L-glitsero-3-fosfat yotadi. L-glitsero-3-fosfat organizmda digidrokasieton fosfatdan glitserofosfat-degidrogenaza fermenti ishtirokida hosil bo'ladi:

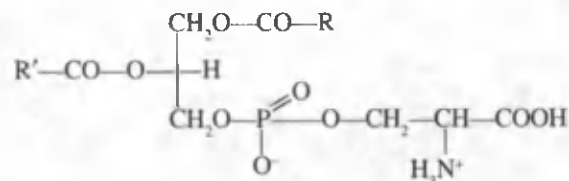
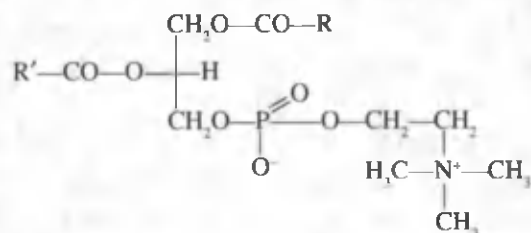
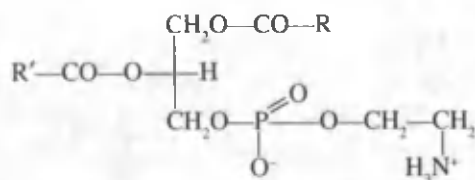
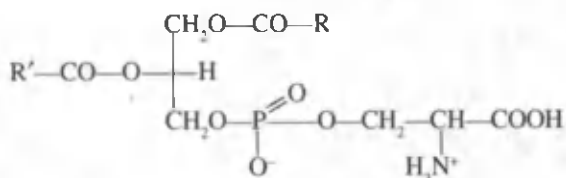


Fosfolipidlarda L-glitsero-3-fosfatning C-1 va C-2 holatdagi spirt gidroksillari yog' kislotalar bilan efirlangan iborat bo'ladi. Aksariyat, tabiiy fosfolipidlarda C-1 holatdagi spirt gidroksili to'yingan, C-2 holatdagi spirt gidroksili esa to'yinmagan yuqori molekular yog' kislotalar bilan efirlangan. Bunday tuzilishli birikmalar L-fosfatid kislotalar (I) deb ataladi.



Organizmدا (pH = 7,4) fosfat kislotaning erkin gidroksillaridan biri ionlangan holda (II) bo'lishi aniqlangan.

Fosfolipidlarda L-fosfatid kislota molekulasidagi fosfat kislota qoldig'i o'z navbatida serin, kolamin va holin bilan murakkab efir hosil qilib birikkan bo'ladi:

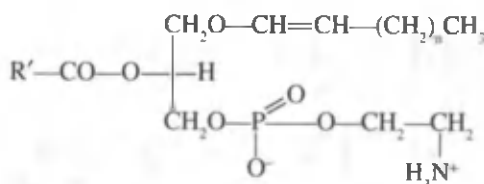


18.5.2. Lesitinlar

Tarkibida kolamin yoki serin saqlagan fosfolipidlar kefalinar, xolin saqlagan fosfolipidlar esa lesitinlar deb ataladi. Fosfolipidlar o'z molekulasida kislota qoldig'ini va aminoguruhni saqlagani uchun aminokislotalar kabi ichki tuzlar holida bo'ladi.

Tabiatda yuqorida ko'rib o'tilgan murakkab efir tuzilishli glitserofosfolipidlardan tashqari oddiy efir bog'liz fosfoligliceridlar ham uchray turadi. Ularga misol qilib plazmalogenlarni ko'rsatish mumkin. Ular

molekulasida L-glisero-3-fosfat kislota C-1 holatda vinil tipidagi spirt qoldig'i va oddiy efir bog'i bilan bog'langan. Plazmalogenlarga misol qilib etanolamin qismini saqlagan quyidagi plazmalogenni ko'rsatish mumkin:

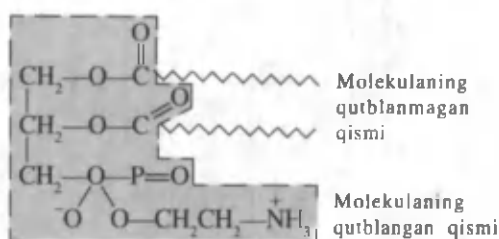


L-fosfatidiletanolamin ($n=9-15$)

Plazmalogenlar markaziy nerv sistemasi lipidlari umumiy miqdorining taxminan 10 foizini tashkil qiladi.

Fosfolipidlar sut, tuxum sarig'i, miya va nerv to'qimalarida, shuningdek, o'simliklar, masalan, soya urug'ida, chigitda, jo'xori donida bo'ladi. Fosfolipidlar hujayra membranalarining tuzilishida ishtirok etadi. Kefalinlar ham, lesitinlar ham yomon kristallanadigan yumshoq moddalar bo'lib, suvda erimaydi. Ular kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham tuz hosil qiladi.

Fosfolipidlar molekulasini ikki qismdan – qutblangan (gidrofil) “boshcha” va qutblanmagan (gidrofob yoki lipofil) “dumcha” dan iborat. Buni stearin va olein kislotalar qoldig'ini saqlagan kefalin misolida ko'rishimiz mumkin:



Fosfolipid molekulasining gidrofil qismi qutblangan tarkibiy qismlar – glitserin, fosfat kislota, aminospirt qoldiqlari va kislotalarning karbonil guruhidan, gidrofob qismi esa yuqori molekular yog' kislotalarning egri-bugrisimon konformatsiyadagi uzun zanjirli radikalalaridan tuzilgan. Shunga ko'ra, fosfolipid molekulasini soddalashtirilgan holda quyidagicha ifodalash mumkin:

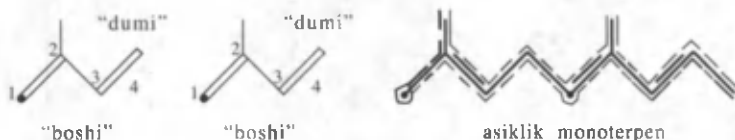
19- bob

SOVUNLANMAYDIGAN LIPIDLAR

Ishqoriy yoki kislotali muhitda gidrolizlanmaydigan lipidlar sovunlanmaydigan lipidlar deb ataladi. Ularga, asosan, terpenlar va steroidlar kiradi. Terpenlar o'simliklarda uchrasa, steroidlar odam va hayvonlarda uchraydi. Har ikkala guruh moddalar uchun umumiylik – ularning izopren qismlaridan tuzilganligidir. Bunday qismlardan tuzilgan birikmalar izoprenoidlar deb ataladi.

19.1. TERPENLAR

Terpenlar tabiiy birikmalarning katta bir guruhi bo'lib, ikki va undan ortiq ochiq yoki yopiq zanjir holda birikkan izopren C_5H_8 qoldiqlaridan iborat. Terpenlar molekulasidagi izopren qoldiqlari o'zaro izopren qoidasiga binoan birikkan. Bu qoidaga ko'ra bir izopren molekulasining birinchi uglerod atomi ("boshi") boshqa izopren qoldig'ining to'rtinchi uglerod atomi ("dumi") ga birikadi. Masalan:



Molekulasidagi izopren qoldiqlarining soniga ko'ra terpenlar quyidagicha tasnif qilinadi: $(C_5H_8)_2$ yoki $C_{10}H_{16}$ formulaga to'g'ri keladigan uglevodorodlar – monoterpenlar, $(C_5H_8)_3$ yoki $C_{15}H_{24}$ ga to'g'ri keladiganlari – seskviterpenlar, $(C_5H_8)_4$ yoki $C_{20}H_{32}$ ga to'g'ri keladiganlari – diterpenlar, $(C_5H_8)_6$ yoki $C_{30}H_{48}$ to'g'ri keladiganlari – triterpenlar, $(C_5H_8)_8$ yoki $C_{40}H_{64}$ ga to'g'ri keladiganlari – tetraterpenlar deyiladi. Terpenlarning hosilalari, birinchi navbatda kislorod saqlagan hosilalari terpenoidlar deb yuritiladi.

Monoterpenlar, seskviterpenlar va diterpenlar efir moylari tarkibiga kiradi. Triterpenlar saponinlar tarkibida, tetraterpenlar esa tabiatda ko'p uchraydigan karotinoidlar tarkibida bo'ladi.

Tuzilishiga hamda molekulasidagi sikllar soniga ko'ra terpenlar to'rt guruhga bo'linadi:

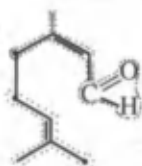
1) ochiq zanjirli terpenlar (molekulasida ikkita yoki uchta qo'shbo'g' bo'ladi); 2) bir halqali terpenlar (molekulasida bitta halqa va ikkita

qo'shbog' bo'ladi); 3) ikki halqali terpenlar (molekulasida ikkita halqa va bitta qo'shbog' saqlanadi); 4) uch halqali terpenlar (molekulasida uchta halqa bo'ladi). Terpenlar tabiatda ignabargli daraxtlarning sharbati va smolasida, shuningdek, qator o'simliklarning efir moylarida uchraydi. Efir moylarida terpenlar bilan bir qatorda spirt, aldegid, keton va boshqa organik birikmalar guruhiga mansub har xil moddalar bo'ladi.

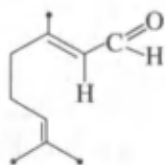
19.2. OCHIQ ZANJIRLI TERPENLAR

Ochiq zanjirli terpenlarga xmel moyida uchraydigan mirsen, atirgul moyida uchraydigan geraniol spirt, marvaridgul hidini eslatadigan linalool spirt, evkalipt moyida bo'ladigan sitral va boshqalar misol bo'la oladi.

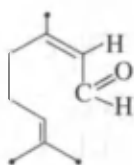
Sitral $C_{10}H_{16}O$ asiklik monoterpen bo'lib, uning uglerod skeleti "boshi" "dumiga" tipi bo'yicha birikkan ikkita izopren qoldig'idan tuzilgan:



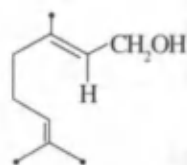
Sitral ko'pchilik efir moylarida uchraydi. U, ayniqsa, limon moyida ko'p miqdorda bo'ladi. Sitral uchun geometrik izomeriya mavjud bo'lib, uning ikkita ρ -diastereoizomeri – sitral α va sitral ma'lum:



sitral α , geraniol
(trans-izomer)



sitral, neral
(sis-izomer)



geraniol spirt

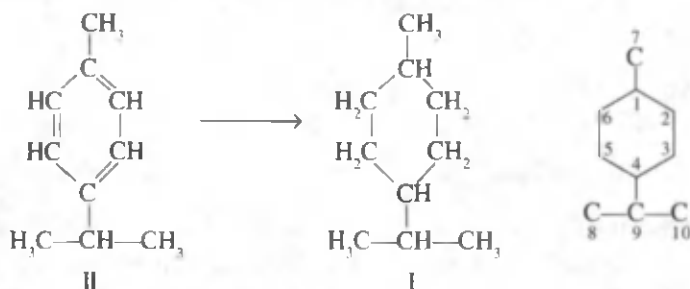
Sitralni yuqorida formulasi keltirilgan geraniol spirtning oksidlanish mahsuloti deb qarash mumkin.

Sitral o'tkir limon hidli sarg'ish moydir. Tibbiyotda, asosan, keratit, konyunktivit kabi ko'z kasalliklarini davolashda ishlatiladi. U og'riqni qoldiruvchi va yallig'lanishni davolovchi ta'sir ko'rsatadi.

19.3. BIR HALQALI TERPENLAR

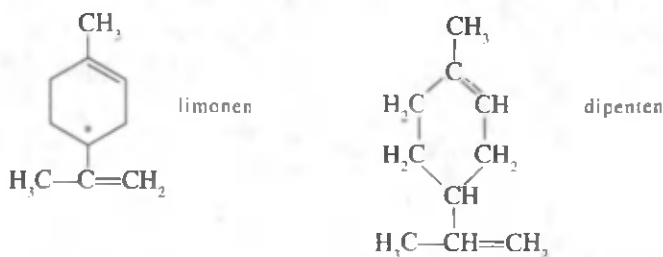
Bir halqali terpenlar va ularning kislorodli birikmalarini mentan qatoridagi uglevodorodlarning hosilalari deb qarash mumkin. Shuning uchun bir halqali terpenlar mentan qatorining terpenlari deb ataladi.

Mentan (I)ni yoki n-metilzopropilsiklogeksanni to'liq gidrogenlangan simol (II) deb qarash mumkin. Mentanning o'zi tabiatda uchramaydi. U suyuqlik bo'lib, simolni gidrogenlab olinadi. Mentanning ko'p sonli hosilalarini atashni osonlashtirish maqsadida uning formulasidagi uglerod atomlari quyida ko'rsatilganidek tartibli raqamlanadi:



bir halqali terpenlarning vakili - limonen

Limonen molekulasida ikkita qo'shbo'g' bo'lib, ulardan biri halqadir. Birinchi va ikkinchi atom uglerod atomlari orasida, uchinchi esa uchta uglerodli yon zanjirda saqlanadi:

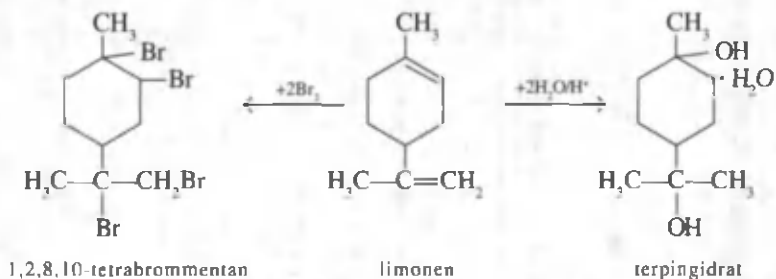


Limonenning tuzilishi rus olimi Y.Y. Vagner tomonidan aniqlangan. Limonen molekulasida bitta xirallik markazi bor (u yulduzcha bilan belgilangan), shuning uchun u bir juft enantiomerlar ko'rinishida uchraydi. (+)-limonen apelsin, selderey va zira moyida, (-)-limonen esa limon va archa moyida uchraydi.

Rasemat limonen dipenten deb ham ataladi. Uni olish uchun ikki molekula izopren 300°C da qizdirib polimerlanadi.

Dipenten skipidarining ba'zi turlarida, masalan, fransuz skipidarida bo'ladi. Shuningdek, kauchuk quruq haydalganda ham dipenten hosil bo'ladi.

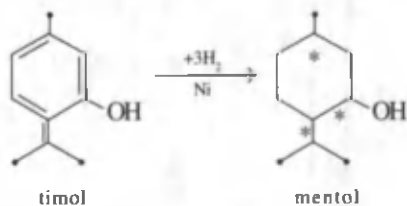
Limonen kimyoviy xossalari jihatdan alkenlarning xossalarini qaytaradi: bromni va suvni biriktirib oladi. Bromni biriktirganda 1, 2, 8, 10-tetrabrommentan, suyuqtilgan sulfat kislota ishtirokida gidratlanganda esa terpin hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan terpin yoki 1,8-mentandiol bir molekula suv bilan kristallanib terpingidratga o'tadi. Terpingidrat kristall modda bo'lib, 115–117°C da suyuqlanadi. U tibbiyotda bronxit kasalligida balg'am ko'chiruvchi vosita sifatida, ba'zi hollarda esa antiseptik va kuchsiz siydik haydovchi modda sifatida qo'llanadi.

Mentanning tibbiyotda ishlatiladigan kislorodli hosilalaridan yana biri mentoldir.

Mentol yoki 3-mentanol yalpiz moyida sof holda va sirka kislota bilan birikkan murakkab efir holida ko'p bo'ladi. Odatda, mentol yalpiz moyidan ajratib olinadi yoki timolni gidrogenlab sintezlanadi:

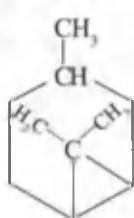


Mentol 42,5°C da suyuqlanadigan yalpiz hidli kristall modda. U suvda yomon, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi. Molekulasida uchta xirallik markazi bo'lgani uchun optik faollikka ega. Teriga surkalganda terini sovitadi, shu tufayli bosh og'riganda tinchlantiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. Mentol antiseptik xossaga ham ega va ko'pincha, burun va tomoqning shilliq pardalari yallig'langanda qo'llanadi.

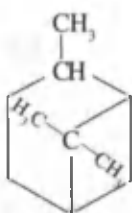
19.4. BISIKLİK TERPENLAR

Ikki halqali terpenlar molekulasida ikkita halqa bo'ladi. Kimyoviy reaksiyalarda ular ikki atom bromni biriktirib oladi, demak, ikki halqali terpenlar molekulasida bitta qo'shbog' saqlanadi.

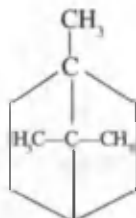
Uglerod zanjirining tuzilishiga ko'ra ikki halqali terpenlar bir necha guruhga bo'linadi. Ulardan karan, pinan va kamfan guruhlariga kiruvchi terpenlar diqqatga sazovordir:



karan



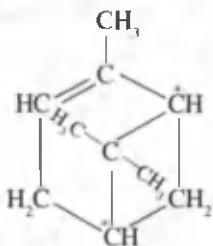
pinan



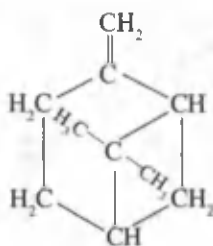
kamfan

Ikki halqali terpenlarning eng ahamiyatlisi – pinan guruhiga kiradigan pinendir.

Pinen. Qo'shbog'ning joylanishiga ko'ra α - va β -pinenlar mavjud bo'lib, ular terpentin moyining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi:



α -pinen

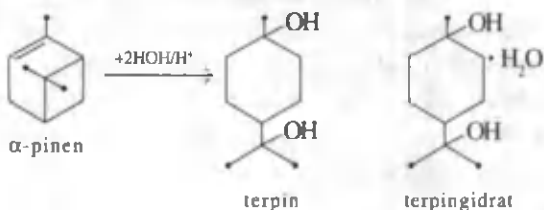


β -pinen

α -pinen $155-156^{\circ}\text{C}$ da, β -pinen esa $162-163^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan suyuqlik. Pinenlarning tuzilishini ham rus olimi Y.Y. Vagner aniqlagan. Pinen molekulasida ikkita xirallik markazi mavjud, shuning uchun uning o'ngga va chapga buruvchi optik faol izomerlari hamda optik faol bo'lmagan rasemati mavjud.

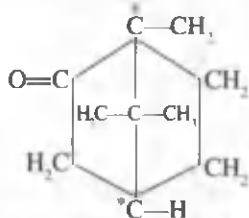
Kimyoviy xossalari jihatdan pinen galogenlarni, vodorod galogenidlarni suvda biriktirib oladi. Birikish reaksiyalari ko'pincha to'rt a'zoli halqaning uzilishi bilan boradi. Masalan, α -pinenga 25–30% li sulfat kislota uzoq ta'sir ettirilganda pinen molekulasidagi qo'shbog' hamda

to'rt a'zoli halqa uziladi va bo'shagan valentliklarga ikki molekula suv birikadi. Natijada terpin hosil bo'ladi:

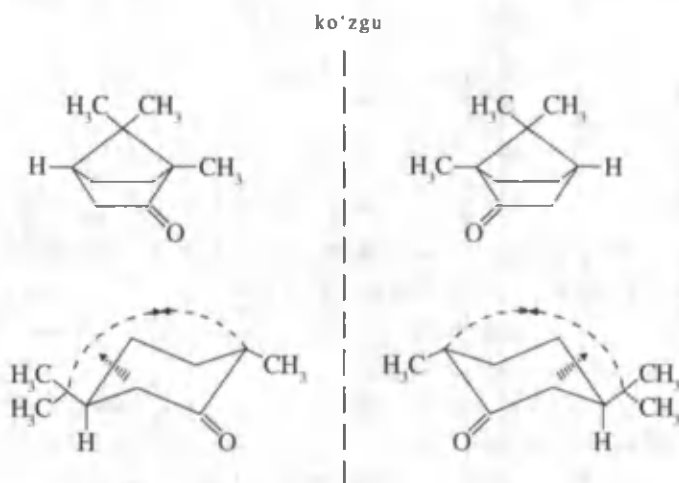


Avval aytib o'tilganidek, kristallga tushayotgan terpin bir molekula suv bilan birikib terpingidratga aylanadi.

Kamfora. Kamfora kimyoviy jihatdan kamfaning kislorodli hosilasi – ikki halqali ketondir:

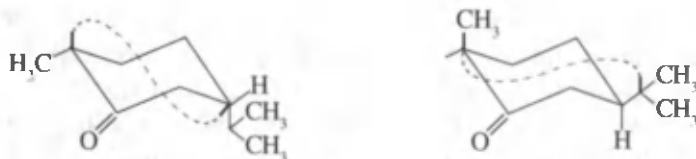


Kamfora ikkita xirallik markaziga ega, shuning uchun u to'rtta fazoviy izomerlar ($2^2 = 4$) ko'rinishida bo'lishi kerak. Biroq, hozir kamforaning faqat bir juft enantiomerlari ma'lum, xolos.



Kamforaning enantiomerlari va ko'priqli bog'lanishning hosil bo'lishi.

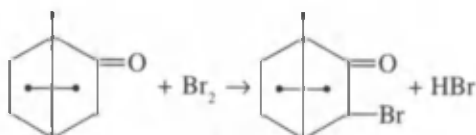
Har ikkala enantiomerlarda ko'priki bog'lanish sis-bog'lar hisobiga ulanadi, ikkinchisi enantiomerlar juftining hosil bo'lishida halqa trans-bog'lar hisobiga ulanishi kerak, bu esa fazoviy qiyinchiliklar tufayli mumkin emas (qalin chiziqlar bilan ko'priki hosil qiladigan bog'lar ko'rsatilgan):



(+)-kamfora Yaponiyada o'sadigan dafna daraxtidan olinadi. Sintezlab olinadigan kamfora – rasemat kamforadir. (–)-kamfora pixta moyidan, ya'ni oq qarag'ayning efir moyidan olinadi.

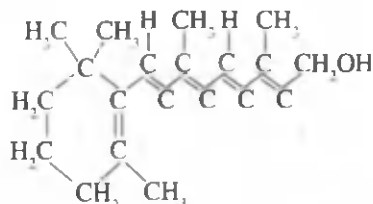
Kamfora – kristall modda bo'lib, o'ziga xos hidga, o'yuvchan va achchiq ta'mga ega. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi. Tibbiyot amaliyotida kamforaning hamma turlari, ya'ni o'ngga va chapga buruvchi izomerlari hamda rasemati qo'llanadi. Kamforaning moydagi eritmasi *oleum camphoraye* yurak faoliyatini yaxshilash uchun, ba'zi hollarda esa balg'am ko'chiruvchi vosita sifatida qo'llanadi. Sanoatda selluloid ishlab chiqarishda hamda tutunsiz porox olishda ishlatiladi. Bromkamfora – kamfora hidiga o'xshash kristall modda, suvda erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi.

Kamfora molekulasidagi karbonil guruh yonidagi CH_2 ning vodorod atomlari, boshqa halqali ketonlarda bo'lgani kabi qo'zg'aluvchandir. Shuning uchun kamforaga brom ta'sir ettirilganda shu metilen guruh vodorodlaridan biri bromga o'rin almashinadi:



Bromkamfora yurak faoliyatini yaxshilovchi hamda markaziy nerv sistemasini tinchlantiruvchi vosita sifatida qo'llanadi.

Diterpenlar. Diterpenlarga A vitamin yoki retinol kiradi. A vitamin o'sish, rivojlanish vitamini hisoblanadi. Tabiiy A vitaminning yon zanjiri boshidan ohirigacha trans-konfiguratsiyaga ega:



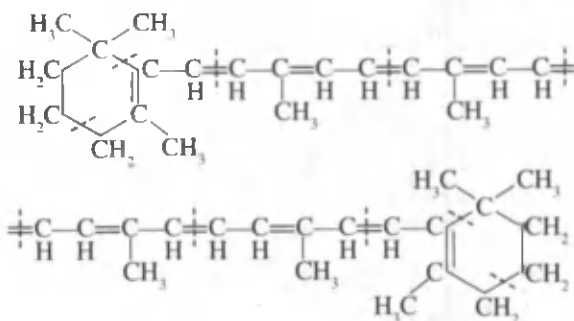
A vitamin o'simliklarda tayyor holda saqlanmaydi. U sut, sariyog', tuxum sarig'ida. ayniqsa baliq moyi va hayvonlar jigarida ko'p miqdorda bo'ladi. Toza A vitamin moylarda oson eriydigan, sariq rangli kristall modda. Ovqatda A vitamin yetishmaganda organizmning o'sishi, rivojlanishi to'xtaydi, kishining vazni kamayib ketadi. ko'zning muguz pardasi – eng ustki tiniq pardasi qovjirab qoladi. yuqumli kasalliklarga qarshilik ko'rsatish qobiliyati susayadi. A vitamin yetishmaganda shabko'rlik boshlanadi.

Kimyoviy xossalari jihatdan A vitamin birlamchi spirtlar hamda oralatma qo'shbo'g'li birikmalarning xossalarini namoyon qiladi.

Tetraterpenlar. Bu guruhga karotinoidlar deb ataluvchi tabiiy moddalar kiradi. Karotinoidlar – tabiiy pigmentlar – bo'yalgan moddalar bo'lib, tuzilishi jihatdan sabzi va boshqa o'simliklarda, shuningdek hayvon yog'ida saqlanadigan qizil pigment – karotinga yaqindir. Karotinoidlar odatda murakkab aralashmalar holda uchraydi. Ular molekulasida qator oralatma qo'shbo'g'lar bo'lishi tufayli poliyenlar turkumiga kiritiladi. Karotinoidlarga uglevodorodlar, ularning oksi- va oksos-hosilalari, oksi hosilalarning efilari hamda kislotalar sinfiga mansub 60 dan ortiq moddalar kiradi.

Karotin $C_{40}H_{56}$ poliyen uglevodorod bo'lib, birinchi marta 1831- yili qizil kristallar holda sabzidan ajratib olingan.

U ko'pchilik mevalar, sut, sariyog' tarkibida uchraydi. Keyinchalik karotin sof modda bo'lmay, balki uchta izomer – α -, β - va γ -karotinlar aralashmasi ekanligi aniqlandi. Bu aralashmada β -karotin miqdori 85% ni tashkil qiladi. β -kartotin formulasi uni ozonlash yo'li bilan aniqlangan:

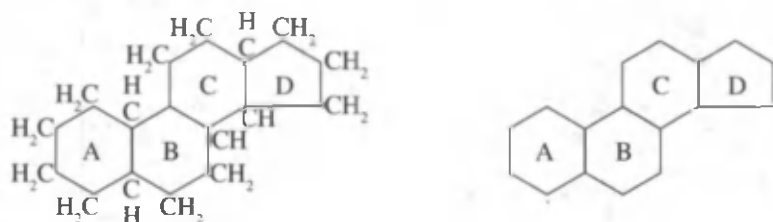


β -karotin molekulasida ikkita trimetilsiklogeksen halqasi 18 ta uglerod atomidan tuzilgan uzun zanjir bilan bog'langan. Bu zanjirda to'rtta metil guruh va to'qqizta oralatma qo'shbog' mavjud. β -karotin molekulasida beshta uglerodli shoxlangan zanjir olti marta qaytarilishini, ikkita izoamil radikalni mavjudligini ko'rish mumkin. β -karotin uchun qo'shbog'larning trans-konfiguratsiyasi xosdir.

Karotinlarning ahamiyati juda katta, chunki organizmda karotinaza fermenti ta'sirida ulardan A vitamin hosil bo'ladi. Shu boisdan ular A provitaminlar deb ataladi. β -karotin bilan A vitamin formulalari solishtirilsa, β -karotin ikki molekula A vitamin yig'indisidan iborat ekanligini ko'rish mumkin. Haqiqatan ham organizmda bir molekula β -karotindan ikki molekula A vitamin hosil bo'ladi.

19.5. STEROIDLAR

Steroidlar – steran (siklopentanpergidrofenantren) hosilalaridir. Siklopentanpergidrofenantren – to'liq gidrogenlangan fenantren va siklopentandan tashkil topgan kondensirlangan sistemadir.



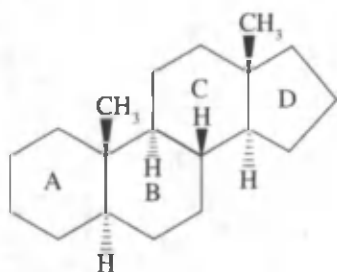
Steroidlarga quyidagi birikmalar:

1) sterinlar va ularga yaqin bo'lgan D guruh vitaminlari; 2) o't kislotalar; 3) buyrak usti bezi gormonlari; 4) jinsiy gormonlar; 5) "yurak" glikozidlarining aglikonlari; 6) saponinlarning steroid aglikonlari va ba'zi bir boshqa moddalar kiradi. Yuqorida nomlari qayd etilgan birikmalarning o'zi steroidlarning nihoyatda ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatadi.

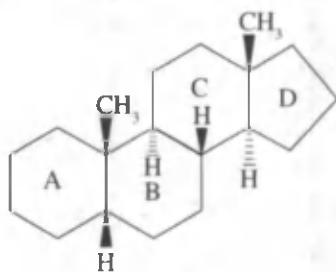
Steroidlarning fazoviy izomeriyasi. Almashinmagan steran molekulasidagi oltita umumiy uglerod atomlari asimmetrik uglerod atomlari bo'lib, u oltimish to'rtta fazoviy izomerga ega ($n = 64$). Qolgan uglerod atomlaridagi vodorodlar o'rinbosarlarga almasha, mumkin bo'lgan fazoviy izomerlar soni yana ham oshib ketadi. Biroq tabiatda steroidlarning unchalik ko'p bo'lmagan fazoviy izomerlari

uchraydi. Steroidlar A va B, B, C, C va D halqalarining umumiy uglerod atomlaridagi vodorodlar yoki boshqa o'rinbosarlar tasavvuridagi halqa tekisligiga nisbatan xuddi sis- va trans-dekalinlardagi kabi sis- va trans-holatda bo'lishi mumkin. Tabiiy steroidlarda B va C halqalar hamma vaqt, C va D halqalar esa qariyb har doim trans-holatda birikkan bo'ladi. A va B halqalar esa trans holatda ham, sis-holatda ham birikkan bo'lishi mumkin. Steroidlarda hamma siklogeksan halqalari kreslo shaklida bo'ladi.

Umumiy uglerod atomlaridagi vodorodlar va o'rinbosarlarning tasavvurdagi halqalar tekisligining ostida yoki ustida joylashganligi tegishli ravishda π - va α -harflari bilan belgilanadi. A va B halqalar birikishning fazoviy kimyosi beshinchi holatdagi vodorod atomining fazodagi holati bilan ko'rsatiladi: 5π -steroid A va B halqalarning trans-holatda birikkanligini, 5α -steroid esa sis-holatda birikkanligini ko'rsatadi:



5α -steroid



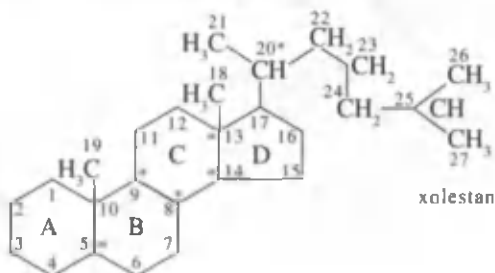
5β -steroid

Steroidlarda fazoviy izomeriya vujudga kelishining yana bir muhim sababi uchinchi uglerod atomidagi konfiguratsiyaning har xilligidir. Hamma tabiiy sterinlarning uchinchi uglerod atomidagi fazoviy konfiguratsiya bir xil bo'lib, u α -konfiguratsiya kabi belgilanadi. Ba'zi bir 3-oksisteroidlarda, masalan, o't kislotalarda uchraydigan qarama-qarshi konfiguratsiya π -konfiguratsiya deyiladi. Formulalarni yozishda konfiguratsiyalarning farqini ko'rsatish uchun uchinchi uglerod atomi bilan gidroksil orasidagi bog' yo tutash yo'g'on chiziq (α -konfiguratsiya), yoki punktir (π -konfiguratsiya) bilan yoziladi.

19.6. STERINLAR

Sterinlar – polihalqali kristall holdagi spirtlar bo'lib, xolestan deb ataluvchi uglevodorod hosilalari hisoblanadi. Xolestan siklopentan-

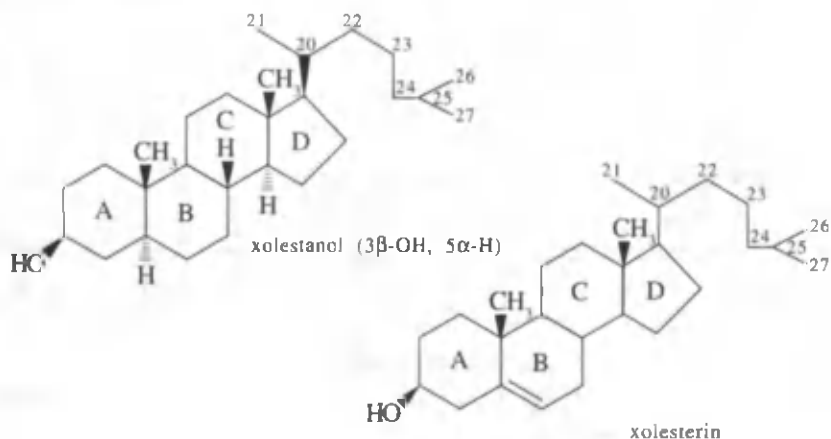
pergidrofenanteridan C-10 va C-13 holatlarda metil guruhlarning hamda siklopentan halqasiga birikkan sakkizta ugleroddan tashkil toptan shoxlangan yon zanjirning mavjudligi bilan farq qiladi:

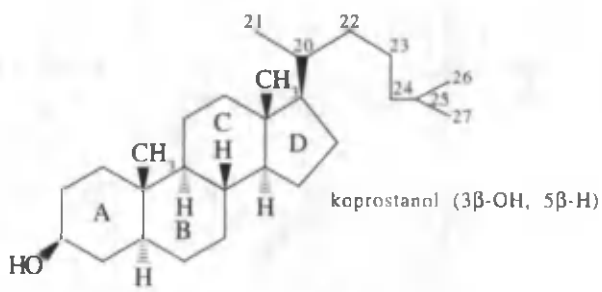


Hamma sterinlar xolestaning 3-oksi hosilalari hisoblanadi.

Xolesterin – zoosterinlarning eng ahamiyatli vakilidir. U organizmning hamma to'qimalarida, ayniqsa nerv to'qimalarida ko'p miqdorda uchraydi. Xolesterin biologik membranalar tarkibiga kiradi. U birinchi marta o't toshidan ajratib olingan. Xolesterin xolestandan 3- holatda gidroksilning va 5- hamda 6- uglerod atomlari orasida qo'shbog'ning mavjudligi bilan farq qiladi (qo'shbog' D harfi bilan belgilanib, uning yuqorisiga qo'shbog' nechanchi ugleroddan boshlanishini ko'rsatuvchi son qo'yiladi).

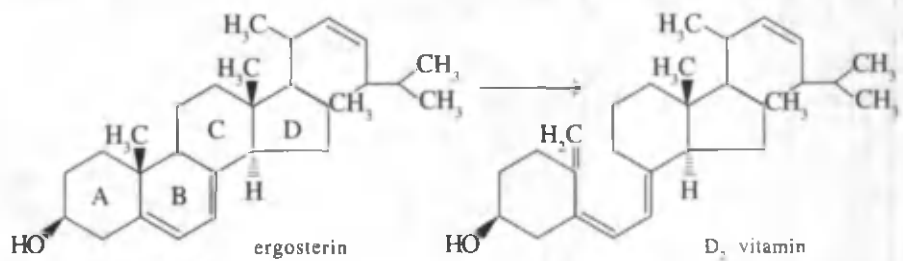
Xolesterin qaytarilganda qo'shbog' uziladi va ikkita vodorod atomi birikadi. Bunda 5-uglerod atomida xirallik markazi paydo bo'lganligi tufayli digidroxolesterin ikkita fazoviy izomer shaklda – sis-izomer va trans-izomer holida bo'ladi (H va CH₃ larning A/B halqalar sistemasining bir yoki qarama-qarshi tomonida joylashishiga nisbatan).





Sis-digidroxolesterin koprostanol deb ataladi va organizmda axlat bilan birga ajralib chiqadi. Trans-digidroxolesterin α -xolestanol deb ataladi va odatda, to'qimalardan xolesterin bilan birga qo'shimcha tarzida ajralib chiqadi.

Ergosterin – fitosterinlarning eng ahamiyatlisi hisoblanadi. Xamirturush tarkibida ko'p miqdorda bo'ladi va undan ajratib olinadi. Xolesterindan farqli ravishda ergosterin yon zanjiri bitta uglerod atomiga uzunroq (24-uglerod atomidagi metil guruh) va molekulasida yana ikkita qo'shbog' saqlaydi. Bu qo'shbog'lardan biri B halqada – Δ^7 , ikkinchisi esa yon zanjirda – Δ^{22} joylashgan. Demak, ergosterin molekulasida hammasi bo'lib uchta qo'shbog' saqlaydi. Molekulada oralatma qo'shbog'lar – Δ^5 va Δ^7 mavjudligi tufayli ultrabinafsha sohada ergosterin uchun o'ziga xos bo'lgan yutilish spektri bo'lib, shu bilan ergosterin boshqa sterinlardan farq qilishi mumkin:



D vitamin. Raxit kasalligining rivojlanishini oldini oladigan, tuzilishi jihatdan bir-biriga yaqin bo'lgan bir necha moddalar bo'lib, ular D vitamin guruhiga birlashtirilgan. Ular ichida D vitamin eng ahamiyatli bo'lib, tibbiyotda keng qo'llanadi. D₂ vitamin sut, sariyog', tuxum sarig'i, ayniqsa baliq moyida juda ko'p bo'ladi. Uni ergosteringa ultrabinafsha nurlar ta'sir ettirib olish mumkin. Bunda qator o'zgarishlar sodir bo'lib, pirovardida B halqa uziladi va yana bitta – to'rtinchi qo'shbog' – D₁₀ vujudga keladi.

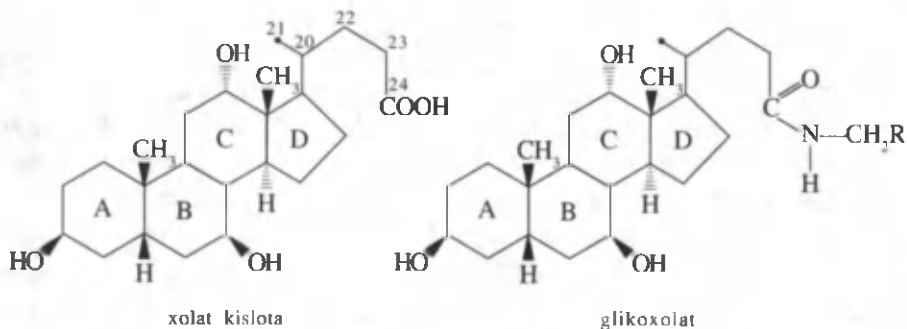
Aftidan, odam terisi ultrabinafsha nurlar bilan nurlanganda ham undagi ergosterin D_2 vitamininga yoki unga yaqin moddalarga aylanadi.

D_2 vitamin rangsiz ninasimon kristall modda bo'lib, suvda erimaydi, moylarda esa juda oson eriydi. Molekulasida uchta oralatma qo'shbo'g'lar bo'lgani uchun ultrabinafsha nurda o'ziga xos yutilish spektriga ega.

19.7. O'T KISLOTALARI

Sterinlar, jumladan, xolesterin jigarda o't kislotalarga aylanadi. Quyida biz shu o't kislotalar bilan tanishamiz.

Xolat kislota o't suyuqligida boshqa o't kislotalarga nisbatan eng ko'p miqdorda saqlanadi. Sterinlardan farqli ravishda o't kislotalar molekularidagi yon zanjir qisqa bo'lib, u karboksil guruh bilan tugaydigan beshta uglerod atomidan iborat. Xolat kislota uchta gidroksil bo'lib, ular 3-, 7- va 12- holatlarda joylashgan va α -konfiguratsiyaga ega:



Boshqa o't kislotalar xolat kislota dan gidroksil guruhlarning soni bilan farqlanadi. Masalan, dezoksixolat kislota da ikkita gidroksil guruh bo'lib, ular 3- va 12- holatlarda, litoxolat kislota da esa faqat bitta gidroksil guruh bo'lib, u 3-uglerod atomida joylashgan.

O't suyuqligida o't kislotalar odatda boshqa moddalar bilan, jumladan, aminokislotalar bilan juftlashgan holda bo'ladi. Ana shunday o't kislotalarga misol qilib peptidsimon tuzilgan glixolat va tauroxolat kislotalarni ko'rsatish mumkin (yuqoridagi formulaga qarang).

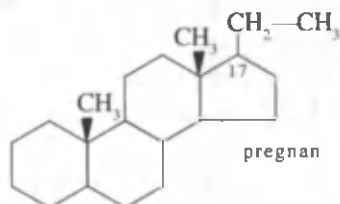
O't kislotalar juda muhim fiziologik ahamiyatga ega, chunki ular yog'larni emulsiyalab, ularning qonga so'rilishini osonlashtiradi.

Sof o't kislotalar suvda qiyinchilik bilan eriydi, ammo ularning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi eriydi. O't

kislotalarning tuzlari suvning sirt tarangligini kuchli pasaytirib, yog'larning emulsiyalanishiga olib keladi. Bunday emulsiyalangan yog'larga lipaza fermenti to'liq ta'sir etib, yog'larning hazm bo'lishi osonlashadi.

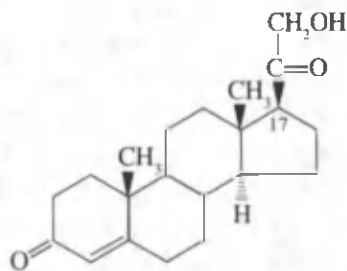
19.8. KORTIKOSTEROIDLAR

Buyrak usti bezining qobig'idan moddalar almashinuviga turlicha ta'sir ko'rsatadigan qirqqa yaqin gormonlar ajratib olingan. Hamma kortikosteroidlar uglevodorod pregnanning hosilalaridir. Pregnan, o'z navbatida steran hosilasi bo'lib, C-10 va C-13 holatlarda ikkita metil guruhni, C-17 holatda esa etil guruhni saqlaydi:

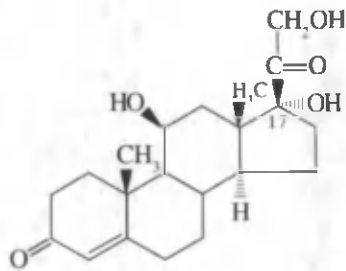


Ta'sir ko'rsatish tabiatiga ko'ra kortikosteroidlar, odatda, ikkita guruhga bo'linadi: mineral moddalar va suv almashinuviga ta'sir ko'rsatuvchi mineralokortikosteroidlar va asosan, uglevodlar almashinuviga ta'sir ko'rsatuvchi glukokortikosteroidlar. Mineralokortikosteroidlarning eng muhim vakili dezoksikortikosteron bo'lib, molekulasining uchinchi holatida karbonil, to'rtinchisida – qo'shbog' va o'n yettinchisida – oksiasetil $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ guruhni saqlaydi. Dezoksikortikosteron organizmda natriy ionlarini ushlab qolib, kaliyning ajralib chiqishini kuchaytiradi. Bu esa o'z navbatida to'qimalarning suvni biriktirib olishini oshiradi.

Glukokortikosteroidlarning eng muhim vakillaridan biri – gidrokortizon:



dezoksikortikosteron



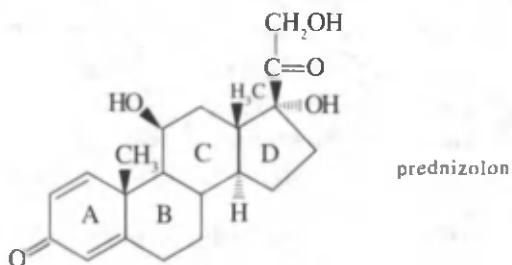
gidrokortizon

Gidrokortizon tuzilishi jihatdan dezoksikortikosterondan farq qilib, C-11 va C-17 holatlarda ikkita gidroksil guruhni saqlaydi. C-17 holatdagi gidroksil guruh oksiasetil guruhga nisbatan trans-holatda joylashgan.

Gidrokortizon glukoza sintezlanishini kuchaytiradi, jigarda glikogenning to'planishiga, qonda glukoza miqdorining oshishiga olib keladi va moddalar almashinuviga ta'sir ko'rsatadi. Gidrokortizon, shuningdek, yallig'lanishga qarshi shifobaxsh ta'sirga ega.

Prednizolon yoki Δ' -degidrogidrokortizon. Prednizolon – sariq tusli kristall modda. Spirtida yaxshi eriydi, suvda erimaydi. Gidrokortizonning degidrogenlangan analogi. Farmakologik ta'siri va faolligi bo'yicha prednizonga yaqin.

Hozir tibbiyotda turli kortikosteroidlar va ularning sintetik analoglari keng qo'llanadi.



19.9. JINSIY GORMONLAR

Ayollar va erkaklar jinsiy bezlarida ishlab chiqariladigan jinsiy gormonlar butun organizmga ta'sir ko'rsatadi. Ular ta'siri tufayli erkak va ayollar o'ziga xos qiyofaga ega bo'ladi. Jinsiy gormonlar qonga tushganda organizmda o'zgarishlarga uchraydi va shu holda siydik bilan ajralib chiqadi. Ajralib chiqayotgan moddalar organizmga dastlabki gormonlarning mahsus ta'sirini eslatuvchi ta'sir ko'rsatish xossasiga ega va shuning uchun jinsiy gormonlarga kiritiladi. Siydik bilan ajralib chiqadigan bunday gormonlar dastlabki moddalarga nisbatan anchagina kuchsiz ta'sir qilsa ham, bu moddalarning amaliy ahamiyati juda katta, chunki ularni jinsiy bezlardan ajratib olishdan ko'ra siydikdan olish anchagina oson va iqtisodiy jihatdan foydalidir.

19.9.1. Erkaklarning jinsiy gormonlari

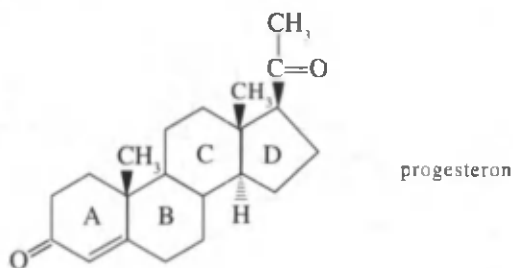
Bu guruh gormonlarning eng muhim vakillari testosteron va androsterondir. Testosteron urug'donda hosil bo'ladigan asosiy gormon

Bu birikmalardagi A halqa aromatik tabiatga ega bo'lgani tufayli C-3 holatdagi gidroksil ham kislotali (fenol) tabiatga ega.

C-10 holatda metil guruhning yo'qligi ayollar jinsiy gormonlari tuzilishining ikkinchi o'ziga xos xususiyatidir. Bu xususiyat ularni erkaklar jinsiy gormonlaridan hamda sterinlar va o't kislotalardan ajratib turadi. Estradiol ayollar jinsiy gormonlarining eng muhimi bo'lib, tuxumdonda hosil bo'ladi va eng yuqori faollikka ega. Tuxumdondagi estradiol miqdori juda kam, chunonchi, 1,5 t cho'chqa tuxumdoni qayta ishlanganda 12 mg kristall holdagi estradiol olingan. Estron va estriollar organizmda estradiolning oksidlanish mahsulotlari bo'lib, siydik bilan ajralib chiqadi. Homilador ayollar siydigidan ajratib olinadigan estriol estronga nisbatan kam faol bo'lishiga qaramay, qimmatli xossaga ega: u og'iz orqali qabul qilinganda faolligi kamaymaydi (boshqa gormonlar og'iz orqali qabul qilinganda faolligi keskin kamayadi, shuning uchun ular, odatda, teri ostiga yuboriladi).

Hozirgi vaqtda yuqorida ta'riflangan jinsiy gormonlar va o'xshash ta'sirga ega bo'lgan ularga yaqin moddalar sintezlangan.

Gestogenlar. Tuxumdonning sariq tanasida bir qancha gormonlar saqlanib, ular bachadon faoliyatiga ta'sir ko'rsatadi. Bu moddalar gestogenlar deb yuritiladi. Progesteron eng faol gestogenlardan bo'lib, suyuqlanish harorati 121°C va 128°C bo'lgan ikkita polimorf ko'rinishga ega. U kimyoviy tuzilishi bo'yicha to'yinmagan diketon bo'lib, undagi qo'shbog' bitta ketoguruh qo'shbog'i bilan konyugirlangan:



Bu guruh birikmalar asosida pregnan uglevodorodi yotadi.

Progesteron – oq kristall modda, suvda erimaydi, spirtida yaxshi, o'simlik moylarida esa qiyin eriydi. Tibbiyotda bachadondan qon ketishining ba'zi turlarida, bepushtlikda, homilaning vaqtidan ilgari tug'ilishining oldini olish maqsadida qo'llanadi. U moyli eritmalar holida muskullar orasiga yoki teri ostiga yuboriladi.

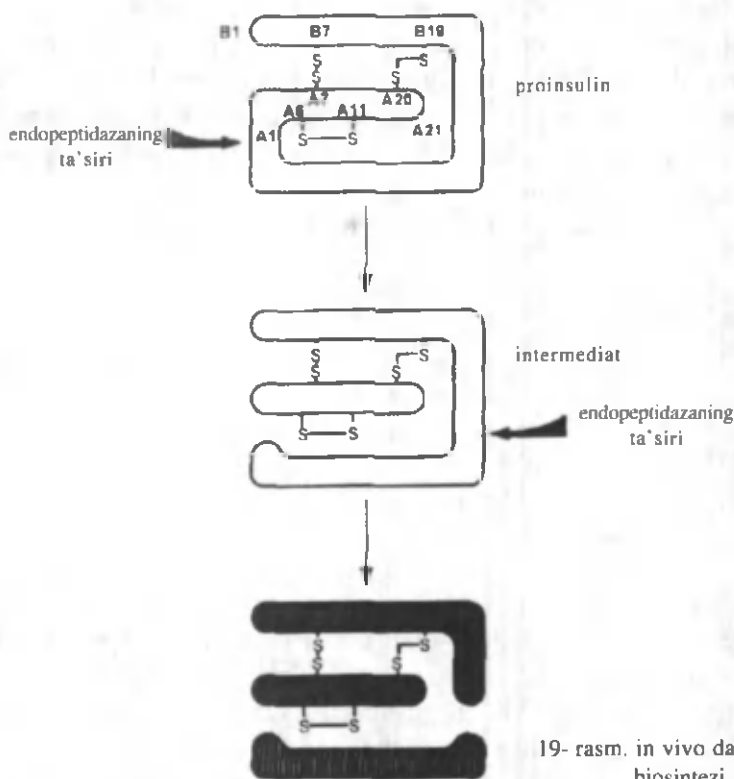
19.9.3. Polipeptid gormon

Insulin – polipeptid gormon bo'lib, me'da osti bezining β -to'qimalari tomonidan ishlab chiqariladi.

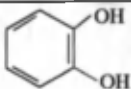
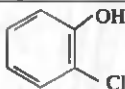
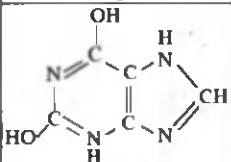
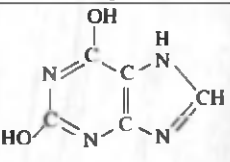
Insulinning oqsilli tabiatga ega ekanligi 1928- yilda aniqlangan bo'lib, uning birlamchi tuzilishi ilk bor 1955- yilda Sanger laboratoriyasida isbotlangan. Uning molekulasida kovalent disulfid ko'prigi bilan bog'langan sistein qoldiqli ikkita zanjirdan tuzilgan. Insulinning A zanjiri 21 ta, B zanjiri esa 30 ta aminokislota qoldig'idan tuzilgan.

Hozir hayvonlarning 25 turida insulinning birlamchi tuzilishi aniqlangan. Ko'proq odam, cho'chqa va mollarning insulin molekulari bir-biriga yaqinligi aniqlangan. Odam insulinida treonin, cho'chqada – alanin, molda esa alanin va valin borligi isbotlangan.

Insulinni biosintez qilish jarayonida birinchi navbatda 84 ta aminokislota qoldig'idan iborat polipeptid – proinsulin molekulasida hosil bo'ladi (19- rasm).



Tuzatishlar

Bet	Qator	Bosilgan	O'qilishi kerak
24	Pastdan 3-qatordan keyingi formula		
91	Yuqoridan 6-qatordan keyingi formula	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$
169	Pastdan 2-qatordan keyingi formula	$6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NNH}_3$	$6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$
208	Yuqoridan 2-qatordan keyingi 2-formula	$\leftarrow \text{NaBr}_2$	$\leftarrow \text{NaBr}$
213	Pastdan 3-qatordan keyingi formula	$\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$
220	Yuqoridan 7-qatordan keyingi formula	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
273	Yuqoridan 5-qatordan keyingi formula		
292	Yuqoridan 3-formula	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$
308	Yuqoridan 6-qatordan keyingi formula	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
324	Yuqoridan 2-qatordan keyingi formula	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$

Insulin qand miqdorini kamaytiruvchi vosita. Uglevodlarning almashinishini nazorat qiladi, to'qimalar tomonidan glukozaning o'zlash-tirilishini kuchaytiradi, to'qimalarga glukozaning o'tishini yengil-lashtiradi, glukozaning o'zgarish mahsulotlari hosil bo'lishini hamda muskullardagi glikogen sintezini tezlashtiradi, oqsillar sintezini stimullaydi. Proinsulin esa bunday xossaga ega emas.

Diabet kasalligi bilan og'rigan bemorlarda insulin yetishmasligi kuzatib boriladi. Bunday bemorlarning soni yildan-yilga ko'payib bormoqda. Agar 2000- yilda 150 mln diabetiklar bo'lgan bo'lsa, 2025- yilda ular soni ikki martaga ortishi kutilmoqda.

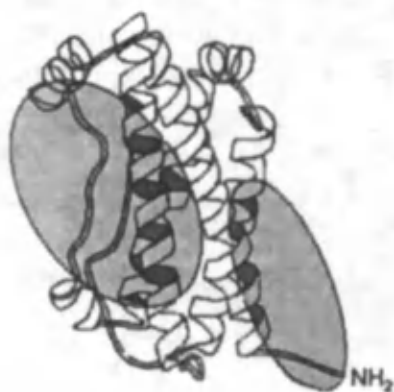
Hozir qandli diabet kasalligini davolashda insulin yagona dorivor vosita hisoblanadi.

19.9.4. Odam bo'yini o'stiruvchi gormon

Odam bo'yini o'stiruvchi gormon ilk bor 1944- yilda gipofizdan ajratib olingan va asosiy endokrin funktsiya-lari o'rganilgan. 1960- yildan pakana (karlik) bolalarni davolashda keng ishlatib kelinmoqda.

Bunday gormon (somatropin, somatotropin) polipeptid gormon bo'lib, ikkita disulfid bog'i bilan bog'langan 191 ta aminokislota qol-dig'ini saqlagan 4 ta asosiy α -spiralli oqsildir (20- rasm).

Hozir bu gormonni o'rganish borasidagi ilmiy izlanishlar davom ettirilmoqda.



20- rasm. Odam bo'yini o'stiruvchi gormonning fazoviy tuzilmasi.

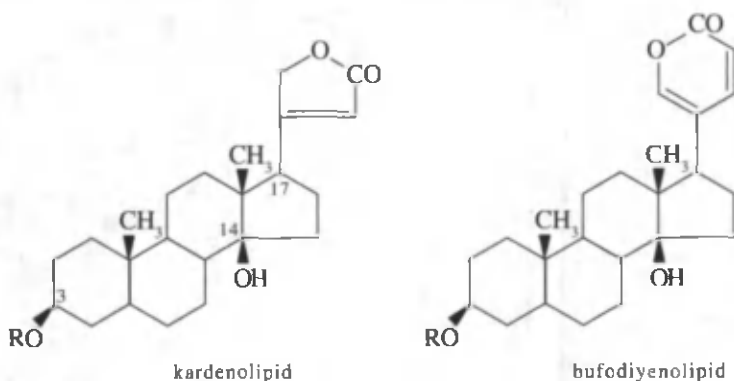
19.10. YURAK GLIKOZIDLARI

Ba'zi o'simliklarda, masalan, angishvonagul (*Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*), strofant (*strofantus sombe*) va boshqalarda juda oz miqdorda yurak muskullariga kuchli ta'sir qiladigan glikozidlar saqlanadi. Ular yurak glikozidlari deb ataladi.

Yurak glikozidlari o'ta zaharli moddalardir. Qadimgi va o'rta asrlarda yurak glikozidlari saqlaydigan o'simliklar zahar olish uchun qo'llangan,

biroq 1875- yili bu zaharli moddalarni juda oz miqdorda yurak kasalliklarini davolashda muvaffaqiyat bilan qo'llash mumkinligi aniqlandi va shundan beri yurak glikozidlari tegishli o'simliklar barglarining damlamasi, ekstrakti va boshqa moddalari holda qimmatbaho tibbiy vosita sifatida qo'llanib kelinmoqda. Yurak glikozidlarining tuzilishi juda murakkab. Ular gidrolizlanganda molekulasi bir necha oddiy shakar molekulasi va steroid tabiatli mahsus aglikonga parchalanadi. Glikozidlar aglikoni ko'pincha genin deb ham ataladi. Ba'zi glikozidlar gidrolizlanganda shakar va genindan tashqari sirka kislota ham hosil bo'ladi.

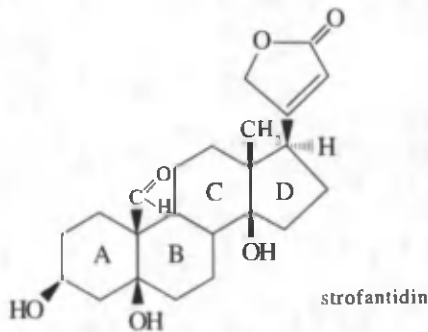
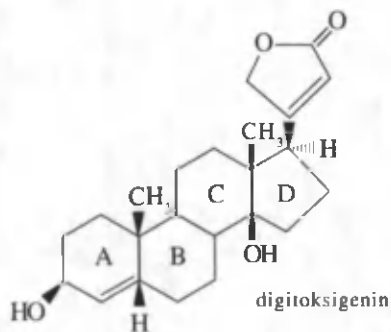
Qator yurak glikozidlari geninlarining tuzilishi yaxshi o'rganilgan. Ular molekulasida siklopentanpergidrofenantren halqasi bo'lib, uning siklopentan qismi yurak glikozidlari uchun xos bo'lgan to'yinmagan lakton halqasi bilan bog'langan. Yurak glikozidlari aglikonlarida besh a'zoli (γ -lakton) va olti a'zoli (δ -lakton) halqalar saqlanadi. Shunga ko'ra yurak glikozidlari ikki guruhga bo'linadi: kardenolipidlar – aglikon 23 ta uglerod atomi hamda lakton halqada bitta qo'shbo'g' saqlaydi va bufodiyenolipidlar – aglikon 24 ta uglerod atomi hamda lakton halqada ikkita qo'shbo'g' saqlaydi:



Molekulasida to'yinmagan lakton halqalari saqlagani uchun yurak glikozidlari ishqor ta'siriga turg'un emas, chunki ishqor ta'sirida to'yinmagan lakton halqalar oson gidrolizlanadi.

Kardenolipidlar yurak glikozidlarining katta guruhini tashkil qiladi: kardenolipidlarning geninlari faqat o'simlikdan olinadigan glikozid holda uchraydi. Bufodiyenolipidlar oz sonli o'simliklarda, masalan, dengiz piyoz – *scilla maritima*da uchrasada, ularning ba'zilari (ssillaren A) juda katta biologik faollik namoyon qiladi. Bufodiyenolipidlarning geninlari tuzilishi jihatdan cho'ibaqa zahariga yaqin.

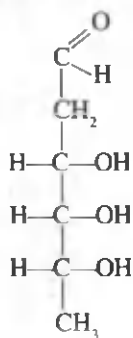
Digitoksigenin – angishvonagul glikozidlari digitoksin va lanatozid A geninidir. Uning molekulasidagi siklopentan – pergidrofenantren halqasida ikkita angulyar metil guruh va ikkita gidroksil bo‘lib, bu gidroksillar C-3 va C-14 holatlarda joylashgan. C-3 holatdagi gidroksil shakar qismi bilan birikib glikozidlar hosil bo‘lishida ishtirok etadi. C-17 holatda siklopentan – pergidrofenantren halqasiga to‘yinmagan lakton halqasi birikkan.



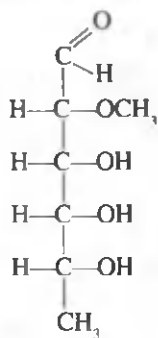
Digitoksigenindagi C-3 gidroksil halqalar sis-konfiguratsiyaga ega.

Strofantidin – strofant o‘simligining glikozidi, strofantinning genini. U digitoksigenindan farqli ravishda o‘z molekulasida C-10 holatda metil guruh o‘rniga aldegid guruh va C-5 holatda gidroksil saqlaydi.

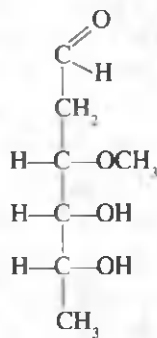
Yurak glikozidlari gidrolizlanganda, tuzilishi jihatdan o‘ziga xos monosaxaridlar hosil bo‘ladi. Chunonchi, D-digitoksoza, D-digitaloza, D-simmaroza shunday monosaxaridlar jumlasidandir:



D-digitoksoza



D-digitaloza



D-simmaroza

Yurak glikozidlarining organizmga ta'siri steroid tabiatli aglikonlarga bog‘liq; shakar qoldiqlari glikozidlarning erishini (sof aglikon amalda suvda erimaydi) va, chamasi, yurak muskullarining glikozidni tanlab qabul qilishini ta'minlaydi.

Mundarija

So'zboshi	3
Kirish	4

I q i s m

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH ASOSLARI VA REAKSION QOBILIYATI

1 - b o b

Organik birikmalar tasnifi va nomlanishi

1.1 Organik birikmalar tasnifi	10
1.2. IYuPAK nomlanishdagi asosiy qoidalar	13
1.3. Sistematik nomlanishning asosiy prinsiplari	16
1.3.1. Asiklik uglevodorodlar	17
1.3.2. Siklik uglevodorodlar	20
1.3.3. Galogen hosilalari	23
1.3.4. Spirtlar, fenollar va ularning tuzlari	23
1.3.5. Oddiy efirlar	25
1.3.6. Oltingugurt saqlovchi birikmalar	26
1.3.7. Aminlar, nitro- va nitrozobirikmalar	27
1.3.8. Azobirikmalar	29
1.3.9. Aldegidlar, ketonlar, asetallar	30
1.3.10. Karbon kislotalar	32
1.3.11. Karbon kislotalar hosilalari	33

2 - b o b

Delokallangan kimyoviy bog' va organik birikmalardagi atomlarning o'zaro ta'siri

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

3 - b o b

Organik reaksiyalar tasnifi

3.1. Organik reaksiyalarning turlari va reagentlari	46
3.1.1. Substrat va reagentdagi bog'larning o'zgarish xarakteri	46
3.1.2. Reaksiyalarning yo'nalishi bo'yicha	48

4 - b o b

Organik molekullarning fazoviy izomeriyasi

4.1. Molekulaning fazoviy tuzilishini ko'rsatish usullari	50
4.2. Konfiguratsion fazoviy izomerlar	52
4.2.1. Xirallik	52
4.2.2. Nisbiy va absolut konfiguratsiya	54
4.2.3. Ratsematlarni enantiomerlarga ajratish	57
4.2.4. π -Diastereomerlar	58
4.3. Konformatsiyalar	60
4.3.1. Asiklik birikmalar konformatsiyalari	60
4.3.2. Halqali birikmalar konformatsiyasi	63
4.4. Birikmalarning fazoviy tuzilishi bilan ularning biologik faolligi orasidagi bog'liqlik	66

5 - b o b

Organik birikmalarning kislota va asosli xossalari

5.1. Brensted kislotalari	69
5.2. Brensted asoslari	72
5.3. Lyuis kislotalari va asoslari	73
5.4. Qattiq va yumshoq kislota hamda asoslar	75

II qism UGLEVODORODLAR

6 - b o b Alkanlar, Sikloalkanlar

6.1. Umumiy tavsif	78
6.2. Alkanlarni olish usullari	79
6.3. Fizik xossalari	81
6.4. Kimyoviy xossalari	81
6.4.1. Galogenlanish reaksiyasi	82
6.4.2. Nitrolash reaksiyasi	84
6.4.3. Sulfolash reaksiyasi	84
6.4.4. Alkenlar krekingi	86
6.5. Biologik ahamiyatga ega bo'lgan uglevodorodlar va ularning hosilalari	87

7 - b o b Alkenlar

7.1. Umumiy tavsif	88
7.2. Olinish usullari	89
7.3. Fizik xossalari	91
7.4. Kimyoviy xossalari	91
7.4.1. Birikish reaksiyalari	92
7.4.2. Polimerlanish reaksiyalari	97
7.4.3. Oksidlanish reaksiyalari	99
7.5. Ayrim vakillari	99

8 - b o b Aromatik uglevodorodlar (arenalar)

8.1. Umumiy tavsif	100
8.2. Olinish usullari	101
8.3. Fizik xossalari	102
8.4. Kimyoviy xossalari	103
8.4.1. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari	103
8.4.2. Galogenlanish reaksiyasi	104
8.4.3. Nitrolash reaksiyasi	105

8.4.4. Sulfolash reaksiyasi	105
8.4.5. Alkillash va asillash	106
8.5. Benzol halqasidagi yo'naltirish qoidalari	108
8.6. Aromatik ko'p halqali kondensirlangan uglevodorodlar	110
8.7. Ayrim vakillari	115

III qism

ORGANIK BIRIKMALARNING MUHIM SING'LARI. GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

9 - b o b

Uglevodorodlarning galogenli hosilalari

9.1. Umumiy tavsif	116
9.2. Tuzilishi, izomeriyasi va nomlar majmui	117
9.3. Olinish usullari	118
9.4. Fizik xossalari	120
9.5. Kimyoviy xossalari	120
9.5.1. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari	121
9.5.2. Ajralish reaksiyalari	124
9.6. Galogenli hosilalarning tibbiy-biologik ahamiyati va xalq xo'jaligida ishlatilishi	127

10 - b o b

Bir atomli spirtlar

10.1. Umumiy tavsif	128
10.2. Nomlar majmui va izomeriyasi	129
10.3. Olinish usullari	130
10.4. Fizik xossalari	131
10.5. Kimyoviy xossalari	131
10.5.1. Gidrosildagi vodorod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar	132
10.5.2. Spirtlarning degidratlanishi	133
10.6. Biologik ahamiyatli spirtlar va ularning hosalalari	134
10.7. Ko'p atomli spirtlar	134

10.8. Fizik xossalari	135
10.9. Kimyoviy xossalari	136
10.9.1. Ichki kompleks birikmalar hosil bo'lishi	136
10.9.2. Degidratlanish reaksiyasi	136
10.9.3. Efirlarning hosil bo'lish reaksiyasi	137
10.10. Fenollar	138
10.11. Olinish usullari	139
10.12. Fizik xossalari	140
10.13. Kimyoviy xossalari	140
10.14. Biologik ahamiyatga ega fenollar va ularni hosilalari	141
10.15. Tuzilishi va nomlar majmui	145
10.16. Olinish usullari	145
10.17. Fizik xossalari	146
10.18. Kimyoviy xossalari	146
10.18.1. Merkaptidlar hosil bo'lishi	146
10.18.2. Tioefirlar hosil bo'lishi	147
10.18.3. Tioefirlarning oksidlanishi	148
10.18.4. Aminlar	148
10.19. Tuzilishi, izomeriya va nomlar majmui	149
10.20. Olinish usullari	149
10.21. Fizik xossalari	152
10.22. Kimyoviy xossalari	152
10.22.1. Asosli xossalari	152
10.22.2. Tuz hosil qilishi	153
10.22.3. Aminlarning asillanishi	153
10.22.4. Aminlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi	154
10.22.5. Izonitril hosil bo'lish reaksiyasi	155
10.22.6. Benzol halqasidagi vodorod atomlarining almashinish reaksiyalari	155
10.23. Poliaminlar	156

11 - b o b

Karbonil birikmalar. Aldegid va ketonlar

11.1. Nomlar majmui	159
11.2. Olinish usullari	160
11.3. Fizik xossalari	162
11.4. Kimyoviy xossalari	162

11.4.1. Nukleofil birikish reaksiyalari	164
11.4.2. Oksobirikmalar radikalidagi α -vodorod atomlarining harakatchanligiga asoslangan reaksiyalar	171
11.4.3. Oksidlanish reaksiyalari	174
11.4.4. Aromatik aldegidlardagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari	175
11.5. Bir asosli karbon kislotalar	176
11.6. Nomlar majmui	177
11.7. Olinish usullari	178
11.8. Fizik xossalari	179
11.9. Kimyoviy xossalari	179
11.9.1. Kislotali xossalari	179
11.9.2. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari	181
11.10. Biologik ahamiyatli karbon kislotalar va ularning hosilalari	191
11.11. To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar	192
11.12. To'yingan ikki asosli karbon kislotalar	197
11.13. To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar	202
11.14. Ikki asosli aromatik kislotalar	203
11.15. Karbonat kislota va uning hosilalari	205

IV qism

ASOSIY METABOLITLAR VA DORIVOR VOSITALARNING MUHIM GURUHLARI

12 - b o b

Hayotiy jarayonlarda ishtirok etadigan geterofunksional birikmalar

12.1. Aminospirtlar	210
12.2. Hidroksi- va aminokislotalar	213
12.3. Olinish usullari	214
12.4. Fizik xossalari	216
12.5. Kimyoviy xossalari	216
12.5.1. O'ziga xos xossalari	217
12.6. Biologik ahamiyatga ega bo'lgan vakillari	219
12.7. Ikki va uch asosli oksikislotalar	221
12.8. Oksokislotalar	225
12.9. Nomlar majmui	225

12.10. Olinish usullari	226
12.11. Kimyoviy xossalari	227
12.11.1. α -oksokislotalar	228
12.11.2. β -oksokislotalar	230

13 - b o b

Benzol qatoridagi geterofunksional birikmalar

13.1. Salisil kislota va uning hosilalari	233
13.2. <i>p</i> -Aminobenzoy kislota va uning hosilalari	236
13.3. Sulfanil kislota va uning hosilalari	238
13.4. <i>p</i> -Aminofenol va uning hosilalari	241

14 - b o b

Biologik muhim geterohalqali birikmalar

14.1. Geteroalqali birikmalar tasnifi va umumiy ta'rifi	242
14.2. Besh a'zoli geteroalqali birikmalar	246
14.2.1. Bir geteroatomli besh a'zoli geteroalqali birikmalar	246
14.2.2. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a'zoli geteroalqalar	255
14.3. Olti a'zoli geteroalqali birikmalar	261
14.3.1. Olti a'zoli azot atomi saqlagan geteroalqalar	261
14.3.2. Ikki va undan ortiq geteroatomli olti a'zoli geteroalqali birikmalar	269
14.4. Geteroalqalardan tashkil topgan kondensirlangan sistemalar	272
14.5. Alkaloidlar	275

V qism

HAYOTIY MUHIM BIOPOLIMERLAR

15 - b o b

Peptidlar va oqsillar

15.1. α -aminokislotalar	281
15.2. Nomlar majmui, tasnifi va izomeriyasi	282

15.3. Olinish usullari	285
15.4. Fizik xossalari	286
15.5. Kimyoviy xossalari	287
15.6. Peptid va oqsillarning birlamchi tuzilishi	292
15.7. Reptid va oqsillarning ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi	298
15.8. Proteinlar	301
15.9. Proteidlar	302

16 - b o b

Uglevodlar

16.1. Monosaxaridlar. Monozalar. Oddiy uglevodlar	305
16.2. Monosaxaridlarning fazoviy izomeriyasi	306
16.3. Tabiatda uchrashi va olinish usullari	314
16.4. Kimyoviy xossalari	315
16.5. Ayrim vakillari	322
16.6. Oligosaxaridlar	328
16.7. Polisaxaridlar	332
16.7.1. Gomopolisaxaridlar	333
16.7.2. Geteropolisaxaridlar	338
16.8. Aralash biopolimerlar haqida tushuncha. Glikoproteinlar. Proteoglikanlar	341

17 - b o b

Nuklein kislotalar

17.1. Nuklein asoslari	342
17.1.1. Pirimidin asoslari	342
17.1.2. Purin asoslari	344
17.2. Nukleozidlar	345
17.3. Nukleotidlar	348
17.4. Nuklein kislotalarning tuzilishi	349
17.5. DNKning ikkilamchi tuzilishi	351
17.6. Kofermentlar	354

18 - b o b

Sovunlanadigan lipidlar

18.1. Oddiy lipidlar	356
18.2. Fizik xossalari	358
18.3. Kimyoviy xossalari	359
18.4. Mumlar	363
18.5. Murakkab lipidlar	364
18.5.1. Fosfolipidlar	364
18.5.2. Lesitinlar	365
18.5.3. Sfingolipidlar	367
18.5.4. Glikolipidlar	368

19 - b o b

Sovunlanmaydigan lipidlar

19.1. Terpenlar	369
19.2. Ochiq zanjirli terpenlar	370
19.3. Bir halqali terpenlar	371
19.4. Bisiklik terpenlar	373
19.5. Steroidlar	377
19.6. Sterinlar	378
19.7. O't kislotalari	381
19.8. Kortikosteroidlar	382
19.9. Jinsiy gormonlar	383
19.9.1. Erkaklarning jinsiy gormonlari	383
19.9.2. Ayollarning jinsiy gormonlari	384
19.9.3. Polipeptid gormon	386
19.9.4. Odam bo'yini o'stiruvchi gormon	387
19.10. Yurak glikozidlari	387

MAHSUMOV ABDUHAMID G'OFUROVICH
Kimyo fanlari doktori, professor

JO'RAYEV ABДУQAHHOR JALILOVICH
Kimyo fanlari doktori, professor

BIOORGANIK KIMYO

*Tibbiyot oliy o'quv yurtlarining
talabalari uchun darslik*

«O'zbekiston milliy ensiklopediyasi»
Davlat ilmiy nashriyoti
Toshkent – 2007

Muharrir *H. Zokirov*
Badiiy muharrir *A. Burhonov*
Texnik muharrir *M. Olimov*
Sahifalovchilar *A. Jumaniyozov,*
Sh. Rahimqoriyev

Bosishga ruxsat etildi 20.02.2007. Bichimi 60 x 90 $\frac{1}{16}$. Ofset bosma.
Shartli bosma tabog'i 25,0. Nashriyot-hisob tabog'i 25,3.
Adadi 2500 nusxa. Buyurtma № 07-564. Bahosi kelishilgan narxda.

«O'zbekiston milliy ensiklopediyasi» Davlat ilmiy nashriyoti
Toshkent, 700129, Navoiy ko'chasi, 30-uy.

«O'zbekiston» nashriyot-matbaa ijodiy uyida bosildi.
Toshkent, 700129, Navoiy ko'chasi, 30-uy.