

**А. Ғ. МАХСУМОВ,
И. М. ПРИМУҲАМЕДОВ**

БИООРГАНИК КИМЁ

Ўзбекистон Республикаси олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги тиббиёт олий билимгоҳларининг талабалари учун дарслик сифатида тавсия этган

СЎЗ БОШИ

Тиббиёт фанининг янада ривожланиши, шифокорларнинг касб-корлик мутахассислигига бўлган ҳозирги замон талабларининг ошishi тиббиёт таълими системасида органик кимёдан биоорганик кимёга ўтишга сабабчи бўлди, бинобарин биоорганик кимё юқори малакали шифокорларни тайёрлаш эҳтиёжига тўлиқроқ жавоб беради.

Тиббиёт институтларида биоорганик кимёдан аввал органик кимёнинг умумий курси ўқитилмайди, шу сабабли ушбу дарсликда биоорганик кимё материалларидан олдин органик бирикмалар тузилишининг назарий асослари ва реакция қобиқиятлари изчиллик билан баён этилган. Тиббиёт институтларида биоорганик кимё курсининг ўқитилишидан кўзда тутилган мақсад табиий органик бирикмалар асосий синфларининг кимёвий хоссаларидаги қонуниятларни уларнинг тузилиши билан боғлиқ ҳолда ўрганиш ва бу билимларни тирик организмда борадиган жараёнларнинг моҳиятини ўрганишда қўллашдан иборат. Биоорганик кимё бўлажак шифокорларни ҳаётний жараёнларнинг молекуляр асоси билан таништириши, уларга кимёвий тафаккур қилиш қобиқиятини ва доривор воситалар вазифасини бажарувчи кўп сонли органик бирикмаларнинг таснифи, тузилиши ва хоссаларини ўргатиши лозим.

Тиббиёт институтлари учун биоорганик кимё бўйича тасдиқланган янги дастурда талабаларга назарий тушуничаларни анчагина чуқурроқ тушунтириш, органик бирикмаларнинг хоссалари уларнинг электрон ва фазовий тузилишига боғлиқлиги ҳақидаги гоёни курс давомида ёритиб бориш кўзда тутилган. Аммо тиббиёт институтлари учун ўзбек тилида нашр этилган дарсликнинг йўқлиги бу фанининг ўқитилишини ва талабаларнинг ўзлаштиришини анча қийинлаштириб қўйди.

Мазкур дарслик мана шу қийинчиликни маълум даражада бартараф қилиш мақсадида тиббиёт олийгоҳларида ўқитиладиган биоорганик кимё курси дастурига мувофиқ ёзилган. Дарсликда муҳим реакциялар механизмга катта эътибор қилинган, атомлар ёки томлар гуруҳи ўзаро таъсирининг электрон механизмлари ҳақида тушуничалар келтирилган, органик кимёнинг қонуниятлари, асосан биологик аҳамиятга эга бўлган моддалар ва тиббий дорилар миқолида баён қилинган.

Замонавий кимё фанини физикавий усулларсиз тасаввур қилиб бўлмайди. Шунинг учун ҳам дарсликда баъзи бир физикавий усул

(ИК-, УБ-, ПМР-, ЭИР- ва масс-спектрометрия) лар хақида қисқача маълумотлар берилган.

Қўлёзманни кўриб чиқиб берган фойдали маслаҳатлари учун муаллифлар ЎзССР да хизмат кўрсатган фан арбоби, биология фанлари доктори профессор К. Х. Хожиев, биология фанлари доктори профессор Ю. Г. Чирко, Самарқанд Давлат тиббиёт олийгоҳи биологик кимё кафедрасининг мудир, тиббиёт фанлари доктори, профессор В. А. Блинов, Андижон Давлат тиббиёт олийгоҳи биологик кимё кафедрасининг мудир, тиббиёт фанлари доктори, профессор Н. Ф. Камакин, шу олийгоҳ умумий ва биоорганик кимё кафедрасининг мудир доцент А. К. Каримов, Тошкент дорихоналик олийгоҳи умумий ва физик ва коллоид кимё кафедрасининг мудир, кимё фанлари доктори, профессор С. Н. Аминов, Ўрта Осиё тиббиёт педиатрия олийгоҳи умумий ва биоорганик кимё кафедрасининг мудир, кимё фанлари доктори, профессор С. Р. Тўлаганов ва бошқа ўртоқларга ўз миннатдорчиликларини билдирадилар.

Мазкур дарслик ўзбек тилида биринчи марта чоп этилаётганлиги сабабли камчиликлардан холи бўлмаса керак. Дарсликда учраган камчиликларни кўрсатиб, ўзларининг фикр-мулоҳазаларини айтган мутахассисларга муаллифлар чуқур миннатдорчилик билдирадилар.

Муаллифлар

КИРИШ

Биоорганик кимё — ҳаётини жараёнларнинг асосида ётадиган моддаларни уларнинг биологик функциялари билан бевосита боғлиқ ҳолда ўрганадиган фандир. Биоорганик кимё мустақил фан сифатида XX асрнинг иккинчи ярмида шаклланди. Бу фан ўрганадиган асосий объектлар — биологик полимерлар (биополимерлар) ва биорегуляторлардир.

Биополимерлар — ҳамма тирик организмлар тузилишининг асоси бўлган ва ҳаётини жараёнларда маълум вазифани ўтайдиган юқори молекуляр бирикмалардир. Биополимерларга пептидлар ва оксиллар, полисахаридлар, нуклеин кислоталар киради. Қўшнча липидларни ҳам биополимерларга киритилади. Бунинг сабаби шунки, липидларнинг ўзи юқори молекуляр бирикмалар бўлмаса ҳам, улар организмда одатда бошқа биополимерлар билан боғланган бўлади.

Биорегуляторлар — модда алмашинувини кимёвий бошқарадиган бирикмалардир. Уларга дармондорилар, гормонлар, кўпчилик сунъий биологик фаол бирикмалар, жумладан доривор моддалар киради.

Биоорганик кимё биологик кимё, молекуляр биология, молекуляр фармакология, биофизика ва бошқа тиббий-биологик фанлар билан узвий боғланган. Бу фанларнинг ҳаммаси ҳам организмдаги ҳаётини жараёнлар асосида ётадиган муҳим моддаларнинг у ёки бу хоссаларини ўрганади. Биоорганик кимё органик кимё билан бевосита боғланган. Биоорганик кимё органик кимёнинг назариялари, атамалари ва усулларига асосланган. Шунинг учун биз дастлаб органик кимёнинг қисқача тарихи ва органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси билан танишиб чиқамиз.

Жуда қадим замонлардаёқ одамлар органик моддаларни олиш ва ишлатиш бўйича баъзи амалий тажрибаларга эга бўлганлар. Улар узум шарбатини бижғитиб сирка ҳосил қилишни, ўсимликлардан шакар, мой олишни, ёғларни ишқорлар билан қайнатиб совун ҳосил қилишни билганлар. Бироқ, одамлар табиат маҳсулотларидан ажратиб олиб фойдаланган бирикмаларнинг кўпчилиги аралашмалардан иборат бўлган. Соф ҳолдаги органик моддаларни дастлаб 900-йилларда араб алхимиклари ҳосил қилдилар. Улар сиркадан сирка кислотани, мусаллас ичимлигидан этил спиртни соф ҳолда ажратиб олишга муваффақ бўлдилар. XVIII асрга келиб қатор органик моддалар (мочевина, вино, олма, лимон, галл кислоталари) соф ҳолда ажратиб олинди.

Кимёнинг дастлабки ривожланиш даврида органик ва аноорганик

моддалар тафовут қилинмас эди. 1675 йили кимёдан биринчи китобни ёзган француз олими Лемери табиатда учрайдиган моддаларни маълум бир синфларга тўплаб, уларни уч турга бўлди:

1. Ёсимликлардан олиннадиган моддалар
2. Хайвонлардан олиннадиган моддалар
3. Минерал моддалар

Кейинчалик ёсимлик ва хайвонлардан олиннадиган моддаларни бириктириб органик моддалар деб аташ расм бўлди (Берцелиус, 1806).

Кимёнинг ана шу органик моддаларни ўрганадиган қисмини эса органик кимё деб аталди.

Бу даврда кимёда виталистик (латинча *vita* сўзи «ҳаёт», *is* эса «куч» демакдир) назария ҳукм сурар эди. Бу назарияга биноан органик бирикмалар ёсимлик ва хайвон организмда қандайдир «ҳаётний куч» таъсирида вужудга келади, шундай экан органик моддаларни сувний усуллар билан олиш мумкин эмас деб таъриф қилинар эди. Бу идеалистик таълимот органик кимё фанининг ривожланишига тўскилик қилди. Аммо кўп ўтмай бу нотўғри назарияга зарба берилди. 1824 йили Берцелиуснинг шогирди, немис шифокори ва кимёгари Вёлер лаборатория шаронтида днцнан ($C \equiv N$)₂ газдан ёсимлик организмда кўп учрайдиган оксалат кислотани, 1828 йили эса оддий аорганик туз — аммоний изоцианатдан хайвон организмда ҳосил бўладиган мочевинани ҳосил қилишга муваффақ бўлди. Вёлернинг бу кашфиёти ўз устози Берцелиуснинг виталистик назариясига қакшатқич зарба бўлиб тушди.

Кейинроқ янада мураккаброк органик бирикмалар синтез қилиб олинди. Масалан, 1845 йили немис кимёгари Кольбе сирка кислотани, 1854 йили француз кимёгари Бертло ёғни, 1861 йили рус олими А. М. Бутлеров оддий чумоли альдегиддан шакарсимон моддани ҳосил қилди. Бу синтезлар «ҳаётний куч» ҳақидаги реакцияон идеалистик таълимотга ҳал қилувчи зарба берди ва шу билан органик кимё фанининг ривожланишига катта йўл очилди.

Шу вақтга қелиб органик моддаларни таҳлил қилиш услуби ҳам ривожланди (Либих, 1830), бу кўпгина органик бирикмаларни таҳлил қилишга имкон берди. Бундай бирикмаларнинг ҳаммасида углерод борлиги аниқланди. Шу тарих қўлга киритилган ютуқлар «органик кимё углерод бирикмаларининг кимёсидир» деб таъриф беришга асос бўлди.

Аммо эришилган бу ютуқларни, далилларни умумлаштириб тушунтириб берадиган ва кейинги тадқиқотлар учун назарий асос бўлиб хизмат қиладиган гоё ҳали йўқ эди. Органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиш назарияси деб аталувчи бундай назарияни Қозон дорилфунузининг профессори А. М. Бутлеров яратди (1861). Тузилиш назариясининг яратилиши замонавий органик кимёга асос солди. Ҳозирги замон органик кимёсининг ривожланиши тадқиқотларда физик-кимёвий усулларнинг кенг қўлланилиши билан характерланади. Бу тадқиқотларнинг фақат кескин тезлашишигагина олиб келмай,

балки моддаларнинг хоссалари ва тузилиши хақида чуқур ва шифатли янги маълумотлар олишга имкон берди.

Ҳозирги органик кимёда катор мустакил йўналишлар, масалан элемент-органик, юкори молекуляр, гетерохалкали, табиий бирикмалар кимёси шаклланди. Улар ичида табиий бирикмалар кимёси шохда ўрин тутди, чунки биоорганик кимё табиий бирикмалар кимёси асосида вужудга келди ва биологик фаол моддалар синтези билан бойиди.

Таркибида пропаргил қисми сакловчи органик моддалар биологик фаол моддалар бўлиб, улар бактерицид, гербицид, рентгеноконтраст, замбуруғларга қарши, амаоллашга қарши, камқонликка қарши, аритмикликка қарши, склеролитикликка қарши ҳамда гиноленидимик хоссаларни намоён қилади. Бундай бирикмалар Тошкент Давлат тиббиёт олийгоҳининг биоорганик кимё кафедрасида ҳосил қилиниб, амалиётга татбиқ этилмоқда.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

XIX асрнинг ўрталарига келиб амалий кимёнинг ривожланиши натижасида кўп тажриба маълумотлари тўпланиб қолди. Ёниобарин уларни бирлаштирадиган, умумлаштирадиган ва кимёнинг келажак ривожланишига йўл очиб берадиган назария керак эди. Бу назарияни, юкорида айтиб ўтганимиздек, рус олами А. М. Бутлеров яратиб, биринчи марта 1861 йили табиётшуносларнинг Германияда бўлиб ўтган съездида маълум қилди.

Мазкур назария атом ва молекулалар моддаларнинг хақиқий мавжуд бўлган қисмидир, атомлар молекулада ўзаро маълум тартибда бириккан ва уларнинг бириктиш тартибини кимёвий усуллар ёрдамида исботлаш мумкин, деган хулосаларга асосланади. А. М. Бутлеровнинг органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиш назарияси қуйидагича таърифланади: «Мураккаб заррачанинг табиати унинг таркибига кирувчи заррачаларнинг табиатига, уларнинг микдори ва кимёвий тузилишига боғлиқ». Ушбу назариядан келиб чиқадиган хулосалар қуйидагилардан иборат:

1. Органик моддалар молекуласидаги ҳамма атомлар бир-бири билан маълум изчилликда боғланган, бунда уларнинг бир-бири билан бириктиши валентлик асосида бўлади.

Молекулада атомларнинг бириктиш тартибини ва улар боғларининг табиатини А. М. Бутлеров **кимёвий тузилиш** деб атади.

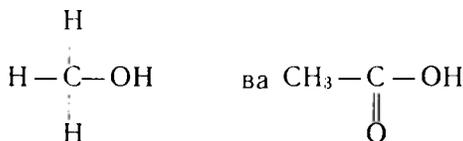
Углерод атомларининг занжирлари очик ёки халкали ҳолда бўлиши, бир-бири билан бирикаётганда эса ётадан, иккитадан ва учтадан мойиллик бирлиги сарфланиши мумкин.

2. Моддаларнинг кимёвий хоссалари молекуланинг таркибига ва кимёвий тузилишига боғлиқ. Кимёвий тузилишнинг бу қондаси изомерия ҳолатини тушунтириб беради.

3. Реакцияларда молекуланинг ҳамма қисми эмас, балки маълум қисми ўзгарганлиги туфайли модданинг кимёвий ўзгаришини ўрганиш йўли билан унинг кимёвий тузилишини аниқлаш мумкин.

4. Модданинг хоссасини ўрганиб унинг тузилишини аниқлаш ва ушбу модда тузилишини ҳамда, маълум даражада унинг хоссасини ҳам аке эттирадиган формула билан ифодалаш мумкин.

5. Молекула таркибига кирган функционал гуруҳнинг хоссаси ўзгармас бўлмасдан, балки шу гуруҳ бириккан атом ёки атомлар гуруҳининг таъсирида ўзгаради.



А. М. Бутлеровнинг органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиш назарияси органик кимёни ривожлантиришда катта аҳамиятга эга бўлди. Чунки мазкур назария билан қуролланган ҳар бир кимёгар бу ҳақда илмий тафаккур юрита олади ва синтезланаётган модданинг тузилишини олдиндан билади. Бу назариядан бутун дунёнинг органик кимёгарлари ҳозирга қадар кенг фойдаланиб келмоқдалар.

Бу назариянинг ривожланиши ва бойишида А. М. Бутлеровнинг шогирдлари ва издошлари В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, А. Е. Арбузов ва бошқалар катта хисса қўшдилар.

Органик бирикмаларнинг хоссаси уларнинг электрон ва фазовий тузилишига ҳам боғлиқ эканлиги энди бизга маълум. Шунга қўра А. М. Бутлеровнинг кимёвий тузилиш назариясининг ҳозирги замон таърифини қуйидагича ифодалаш мумкин: «Мураккаб заррачанинг табиати унинг таркибига ҳамда кимёвий, электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ».

БИООРГАНИК КИМЁНИНГ БИОЛОГИЯ ВА ТИББИЕТ УЧУН АҲАМИЯТИ

Биоорганик кимё тиббий-биологик мутахассисликдаги ҳамма фанларнинг ривожига кучли таъсир кўрсатади ва соғлиқни сақлашдаги муҳим амалий масалаларнинг ечими билан чамбарчас боғланган.

Биополимерлар ва биорегуляторларнинг тузилиши ва хоссаларини билмай туриб биологик жараёнларнинг моҳиятини тушуниш мумкин эмас. Бу фикримизнинг тасдиғи сифатида оксил ва нуклеин кислоталар каби биополимерлар тузилишининг аниқланиши, оксиллар биосинтези ва нуклеин кислоталарнинг генетик маълумотларнинг узатилиши ҳақидаги тасаввурларнинг ривожланишига кўрсатган таъсирини келтириш мумкин.

Табиий бирикмаларга ўхшаш моддаларни синтетик усул билан олиш имкониятининг туғилиши кимёвий бирикманинг таъсир механизмини ҳужайрада аниқлаш йўлларини очиб берди. Шунинг учун биоорганик кимё ферментлар, дорилар таъсирининг механизми, иммунитетнинг молекуляр механизми, кўриш, нафас олиш, эслаб

колиш жараёнининг механизмлари каби муҳим вазифаларни аниқлашда ғоят катта роль ўйнайди.

Бирикма тузилиши билан биологик функцияси орасидаги ўзаро боғлиқликни аниқлаш биоорганик кимёнинг асосий муаммоси ҳисобланади. Бу муаммо умумиллий аҳамиятга эга, айниқса у биология ва тиббиёт учун муҳимдир. Биоорганик кимё бошқа илмий фанлар билан биргаликда биология ва тиббиётнинг бундан кейинги ривожига ҳам катта ҳисса қўшади.

Дарсликда биологик кимё ва бошқа фанлардан олинган қатор атамалар бор. Қуйида биз уларнинг қисқача мазмунини устида тўхтаб ўтамиз.

in vitro – организмдан ташқарида деб таржима қилиниб, организмдан ташқарида борадиган кимёвий жараёнларни англатади.

in vivo – организмда деб таржима қилиниб, организмда борадиган кимёвий жараёнларни билдиради.

Метаболизм – тирик ҳужайрада борадиган ва организмни модда ҳамда энергия билан таъминлайдиган кимёвий реакцияларнинг мажмуидир. Қўпинча бу атама модда алмашинуви ва энергия маъносида ҳам қўлланади. Метаболизм жараёнида ўсимлик ва ҳайвонлар ҳужайралари, тўқималари ҳамда органларида ҳосил бўладиган моддалар метаболитлар дейилади. Метаболитлар организмга ҳос бўлган табиий моддалардир. Шу билан бирга антиметаболитлар деб аталадиган бирикмалар ҳам мавжуд. Антиметаболитларга тузилиши жиҳатдан метаболитларга яқин бўлган ва биокимёвий жараёнларда улар билан рақобат қиладиган табиий ёки сунъий биологик фаол бирикмалар қиради. Антиметаболитлар тузилиши жиҳатдан метаболитларга ўхшашлиги туфайли биокимёвий реакцияларда метаболитлар ўрнида иштирок этиши мумкин. Ўз-ўзидан тушунарлики, бу ҳолда натижалар метаболитлар иштирокида борадиган реакциялар натижаларига нисбатан бошқача бўлади.

Метаболитик жараёнлар ферментлар иштирокида боради.

Ферментлар бу махсус оксиллар бўлиб, улар организм ҳужайраларида бўлади ва биокимёвий жараёнларда катализаторлик вазифасини ўтайди. Қўпинча уларни биокатализаторлар деб ҳам аталади.

I ҚИСМ

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШ АСОСЛАРИ

I б о б

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТАСНИФИ ВА НОМЛАР МАЖМУИ. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТАСНИФИ

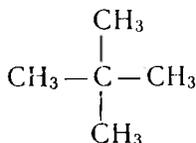
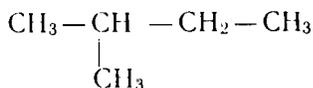
Органик бирикмаларнинг ҳаддан ташқари кўплиги ва хилма-хиллиги улар учун аниқ илмий тасниф бўлишини талаб қилади. Ҳозирги вақтда органик бирикмаларнинг сони ўн млн дан ортиқни ташкил этади.

Органик бирикмалар углерод коворғаси бўйича ҳамда молекуладаги функционал гуруҳлар бўйича тасниф қилинади.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ УГЛЕРОД КОВУРҒАСИ БЎЙИЧА ТАСНИФИ

Углерод атомларининг молекулада жойлашишига қараб ва уларнинг ҳосил қилган коворғаларига қараб органик бирикмалар учта асосий гуруҳга бўлинади:

1. Очик занжирли бирикмалар. Бу гуруҳга кирган бирикмалар ёғ қатори бирикмалари ёки очик занжирли бирикмалар деб аталади. Очик занжирли бирикмалар асосини очик занжирли углеводородлар ташкил этади. Очик занжирли бирикмаларга очик занжирли углерод коворғасига эга бўлган моддалар қиради, масалан:



Бу гуруҳга ёғлар ҳам кирганлиги учун илгари уларга ёғ қатори бирикмалари деган ном берилган эди ва бу ном ҳозирда ҳам ишлатилади.

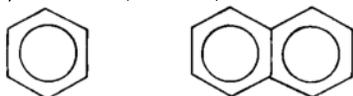
2. Карбоҳалқали бирикмалар. Бу бирикмаларда углерод атомлари ҳалқа ҳосил қилган ҳолда бўлади. Улар, ўз навбатида, иккига бўлинади: а) тўйинган ҳалқали бирикмалар.

а) Тўйинган ҳалқали бирикмалар

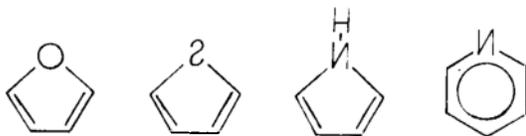


б) ароматик бирикмалар

б) Ароматик бирикмалар



3. Гетероҳалқали бирикмалар. Бу синфга молекуласида угле-роддан бошқа элемент атомлари (гетероатом) ҳам бўладиган ҳалқасимон бирикмалар киради. Одатда гетероатом ролини азот, олтингугурт ва кислород бажаради.



**ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛАДАГИ ФУНКЦИОНАЛ
ГУРУҲЛАР БЎЙИЧА ТАСНИФИ**

Органик бирикмаларнинг кимёвий хусусиятлари уларнинг тарки-бига кирувчи атомлардан ташкил топган гуруҳларнинг хусусиятлари-га боғлиқ. Молекуладаги бу гуруҳлар функционал гуруҳлар деб аталади. Масалан, молекулада гидроксил «OH» функционал гуруҳ бўлса модда спирт, карбоксил «COOH» функционал гуруҳ бўлса модда кислота, амин «NH₂» функционал гуруҳ бўлса модда асос хусусиятига эга бўлади ва ҳоказо. Функционал гуруҳлар одатда модданинг кимёвий хоссасини белгилайди. Битта функционал гуруҳ сақлаган бирикмалар монофункционал, бир нечта бир хил функцио-нал гуруҳлар сақлаган бирикмалар - полифункционал, бир нечта ҳар хил функционал гуруҳлар сақлаган бирикмалар эса гетеро-функционал бирикмалар деб аталади.

Юқоридаги учта асосий гуруҳ бирикмаларнинг битта ёки бир неча водород атоми тегишли функционал гуруҳга алмашиниши натижаси-да янги синф бирикмалари олинади. Шунга кўра органик бирикмалар куйидаги синфларга бўлинади:

1. Углеводородлар

2. Галогенли ҳосилалар — углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларнинг галогенга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар

3. Спиртлар — молекуласида гидроксил гуруҳ бўладиган би-рикмалар

4. **Оддий эфирлар** — молекуласида иккита углеводород радикали кслород оркали бирлашган моддалар

5. **Альдегид ва кетонлар** — молекуласида карбонил ($>C=O$) гурухи бор моддалар. Булар орасидаги фарк шундаки, альдегидларда карбонилдаги битта боғ водород билан, иккинчиси углеводород радикали билан боғланган бўлса, кетонларда ҳар иккала боғ ҳам углеводород радикали билан боғланган.

6. **Карбон кислоталар** — молекулаларида карбоксил гурухи ($-COOH$) бор бирикмалардир.

7. **Феноллар** — ароматик ҳалқада гидроксил гурухи бўладиган бирикмалардир.

8. **Функционал гуруҳида азот атоми бор ҳосилалар**. Уларга бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар, нитриллар, нитробирималар, аминокислоталар, азобирималар ва диазобирималар киради.

Кейинги бобларда ҳар қайси синфга оид бирикмаларни алоҳида-алоҳида қўриб чиқамиз.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ НОМЛАР МАЖМУИ.

Маълумки, органик моддаларни номлашнинг асосида ётадиган умумий қонун-қоидаларни тушуниб, органик бирикмаларнинг номлар мажмуини муқаммал билиб олмаслик органик кимёни тўлиқ ўрганишда анчагина қийинчиликлар туғдиради.

Номлар мажмуи — ҳар бир алоҳида бирикмага бир маъноли ном бериш ижкониятини яратадиган қоидалар мажмуасидир. Кимё ривожининг дастлабки даврида моддаларни уларнинг ҳар хил белгилари: физикавий ҳолати, олиниш усули ва табиатда учрашига қараб тасниф қилганлар ва атаганлар. Вино спирти, лимон кислотаси, қамниш шақари ва бошқалар шулар жумласидандир. Баъзи ҳолларда моддалар мутлақо тасодифий ном билан аталар эди. Моддаларнинг бу номлари тарихий ёки тасодифий номлар деб аталиб, уларнинг қўпчилиги ҳозиргача қўлланиб келинмоқда. Масалан, чумоли кислотаси биринчи марта чумолилардан ажратиб олингани учун, шалдирок кислота ва унинг тузлари портлаш хоссасига эга бўлгани учун улар шундай деб аталган. Моддаларни аташнинг бу усули тарихий ёки тривиал номлар мажмуи (ТН) деб аталади.

Ҳозирги вақтда ҳам кимёвий тузилиши аниқланмаган алкалоидлар, антибиотиклар, гормонлар ва бошқаларни аташда олимлар тарихий номлар мажмуидан фойдаланмоқдалар. Тарихий номлар мажмуининг афзаллиги — унинг аниқлиги ва қулайлигидадир. Аммо органик модда қўп сонли изомерларга эга бўлганда бу номлар мажмуини қўллаб бўлмайди.

Органик бирикмалар таснифининг янги системаларининг яратилиши бу бирикмаларни аташнинг янги усулларини пайдо бўлишига олиб келди. Ўтган асрнинг 60-йилларидаёқ модданинг номи унинг кимёвий тузилишини ифодалайдиган рационал (латинча сўз *ratio* — ақл, идрок) номлар мажмуи яратилди. Рационал номлар мажмуи

(РН) бўйича ҳар қандай органик бирикма шу бирикманн ўз ичига оладиган гомологик қатор биринчи намоянчасининг ҳосиласи деб қаралади. Масалан, этан C_2H_6 — C_3H_8 алканларининг гомологик қаторига киради ва шу қаторнинг биринчи намоянчаси метаннинг ҳосиласи деб қаралиб, РН бўйича метилметан деб аталади.

Бирок молекуланинг тузилиши мураккаблашган сари РН ни қўллаш имконияти камайиб борди. XIX асрнинг иккинчи ярмида кимё фанининг, шу жумладан органик кимёнинг, тез суръатлар билан ривожланиши мураккаб тузилган органик бирикмалар сонининг йил сайин ошиб боришига олиб келди. Натижада РН замон талабига жавоб бера олмай қолди, органик бирикмаларнинг илмий, халқаро номлар мажмуини яратиш зарур бўлиб қолди.

1892 йили Швейцариянинг пойтахти Женева шаҳрида кимёвий жамиятлар намоёндаларининг Халқаро кенгаши бўлиб, унда Женева номлар мажмуи (ЖН) қабул қилинди. Бу номлар мажмуи яна Халқаро номлар мажмуи (ХН) ёки систематик номлар мажмуи (СН) деб ҳам аталади. Кейинчалик Женева номлар мажмуи етарли даражада пухта ишлаб чиқилмагани маълум бўлди ва 1924 йилдан бошлаб уни такомиллаштириш бошланди.

1930 йили назарий ва амалий кимё Халқаро Иттифоқининг Льеж шаҳрида бўлиб ўтган X кенгашида органик бирикмалар номлари мажмуининг янги қондалари қабул қилинди ва бу янги номлар мажмуи Льеж номлар мажмуи деб аталди. Льеж номлар мажмуи Женева номлар мажмуига жуда ўхшаш бўлиб, улар ўртасида бирмунча умумийлик бор эди. Бирок, Льеж номлар мажмуида нуксонлар, камчиликлар бўлганлиги сабабли бу номлар мажмуи кенг тарқалмади ва қўпчилик томондан эътироф этилмади.

Ягона, умумий, ҳаммага маъқул бўладиган Халқаро номлар мажмуини яратиш мақсадига 1947 йили Лондонда соф ва амалий кимё Халқаро Иттифоқи (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC — ИЮПАК) нинг кенгаши бўлиб, унда мавжуд номлар мажмуларини қайта кўриб чиқиш ва янги Халқаро қондаларни ишлаб чиқиш ҳақида қарор қабул қилинди. 1957 йили «Органик бирикмалар номлар мажмуисини қондалари, ИЮПАК 1957 йил» чоп этилди. Бир неча йилдан кейин, яъни 1965 йили яна қўшимча қондалар нашр қилинди. Бу қондалар ҳар бир тур бирикмалар учун аташнинг қатор усулларини тавсия этади. ИЮПАК қондаларини ишлаб чиқиш ҳали тугаллангани йўқ, аммо ҳозирнинг ўзидаяк «ИЮПАК қондалари» 300 бетдан ортиқроқ ҳажмдаги китобдан иборатдир. ИЮПАК қондалари — янги номлар мажмуи бўлмай, балки амалда ишлатилаётган номлар мажмуларини тартибга солиш қондаларининг ҳамда ҳозирги вақтда қўлланилаётган номларни тузиш усулларининг мажмуасидан иборат.

Ушбу дарсликда биз органик бирикмаларни аташда, асосан, ИЮПАК қондалари қабул қилган рационал, ўринбосарли ва радикал-функционал номлар (РФН) мажмуиларидан фойдаланамиз. Ўринбосарли номлар мажмуи яна Халқаро номлар мажмуи деб ҳам аталади. Органик бирикмаларнинг номларини ИЮПАК нинг халқаро номлар мажмуи бўйича тузишда органик радикал,

бошланғич тузилиш, характеристик гурух, ўринбосар каби тушунчалардан фойдаланилади.

Органик радикал — органик молекуланинг колдиғи бўлиб, у молекуладан бир ёки бир неча водород атомларини чиқариб юбориш натижасида хосил бўлади. Масалан, алканларнинг дастлабки иккита гомологлари — метан ва этандан биттадан водород атоми чиқариб юборилса, бир валентли радикаллар — метил CH_3 — ва этил C_2H_5 — хосил бўлади. Бензол C_6H_6 дан битта водород атоми чиқариб юборилса, фенил радикали C_6H_5 —, толуол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ дан эса бензил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ — ҳамда о-, м-, п-толил радикаллари хосил бўлади ва ҳоказо.

Радикаллар фақат углеводородлардан эмас, балки хоҳлаган бошқа органик бирикмалардан ҳам хосил қилиниши мумкин. Масалан, сирка кислота CH_3COOH дан ацетил $\text{CH}_3-\text{C}-$ радикали, ацетон

$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ дан ацетонил $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2$ — радикали, бензой

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$$

кислота $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ дан бензоил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-$ радикали хосил

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}- \end{array}$$

қилинади.

Бошланғич тузилиш номланаётган бирикманинг асосида ётадиган кимёвий тузилишдир. Масалан, очик халқали бирикмаларда асосий углерод занжири, карбохалқали ва гетерохалқали бирикмаларда эса халқа бошланғич тузилиш деб қаралади. Умуман олганда бошланғич тузилиш — бирикманинг энг кўп сонли катта характеристик гурухлар бириккан қисмидир.

Характеристик гурух — бошланғич тузилиш билан боғланган ёки унинг таркибига қисман кирган функционал гурухдир.

Ўринбосар бошланғич тузилишга бириккан функционал гурух ёки углеводород радикалидир.

ИЮПАКнинг халқаро номлар мажмуи қондаларида ўринбосарли ва радикал-функционал номлар мажмуи кенг ифодалаб берилган.

ЎРИНБОСАРЛИ НОМЛАР МАЖМУИ. ХАЛҚАРО НОМЛАР МАЖМУИ

Бу номлар мажмуи асосида бошланғич тузилишни танлаб олиш ётади. Модданинг номи мураккаб сўз каби тузилиб, у ўзакдан (бошланғич тузилишнинг номи), тўйинмаганлик даражасини (кўш ва уч боғлар) ифодалайдиган сўз ясовчи қўшимчалардан, ўринбосарларнинг табиатини, сонини, ўрнини кўрсатадиган олд қўшимча ва сўз ясовчи қўшимчалардан иборат бўлади.

Ўринбосарлар икки турга бўлинади: 1) Углеводород радикаллари ва фақат олд қўшимчалар билан кўрсатиладиган углеводород колдиғи бўлмаган характеристик гурухлар (1-жадвал) 2) ёки олд қўшимча, ёхуд сўз ясовчи қўшимча билан кўрсатиладиган характеристик гурухлар. Бу тур ўринбосарлар учун **катталиқ** тартиби мавжуддир (2-жадвал).

Фақат олд қўшимчалар билан кўрсатиладиган углеводород қолдиғи бўлмаган баъзи бир характеристик гуруҳлар

Гуруҳлар	Олд қўшимча
— Br, — J, — F, — Cl	Бром, йод, фтор, хлор
— OR	Алкокси
— SR	Алкилтио
— NO ₂	Нитро

Ёки олд қўшимча ёхуд сўз ясовчи қўшимча билан кўрсатиладиган характеристик гуруҳларнинг катталиқ тартиби

Функционал гуруҳ	Олд қўшимча	Сўз ясовчи қўшимча
— (C)OON*	—	кислота
— COOH	карбокси—	карбон кислота
— SO ₃ H	сульфо—	сульфон кислота (сульфо-кислота)
— (C)≡N	—	—нитрил
— (C) $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$	оксо—	—аль
> (C) — O	оксо—	—он
— OH	окси—	—ол
— SH	меркапто—	—тиол
— NH ₂	амино—	—амин

* Қавсга олинган углерод атоми углерод занжирининг таркибига киради.

Органик бирикманинг номини тузишда қуйидаги қоидаларга риоя қилинади:

1. Катта характеристик гуруҳни аниқлаш. Бу гуруҳлар 2-жадвалда катталиқнинг камайиши тартибида юқоридан пастга қараб келтирилган.

2. Бошланғич тузилишни (асосий углерод занжирини, асосий ҳалқали тузилишни) аниқлаш.

3. Бошланғич тузилиш атомларини тартибли рақамлаш. Бунда катта характеристик гуруҳ энг кичик тартибли рақамга эга бўлиши керак.

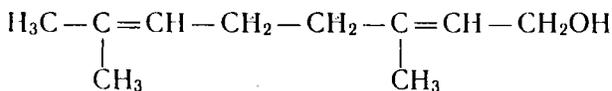
4. Бошланғич тузилиш ва катта характеристик гуруҳ номларини аниқлаш. Бошланғич тузилишнинг тўйинганлик даражаси қуйидаги сўз ясовчи қўшимчалар билан ифодаланади: **ан** — углерод занжирини-

нинг тўйинганлигини, **ен** — қўш боғнинг, **ин** — уч боғнинг мавжудлигини кўрсатади.

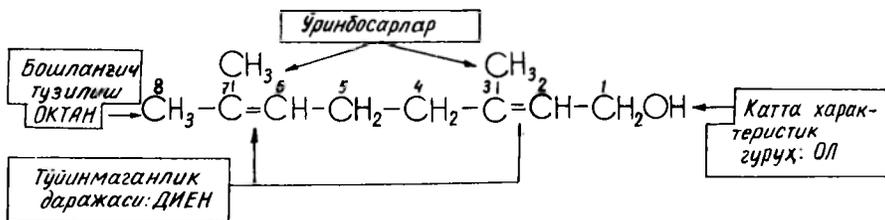
5. Ўринбосарларни номлаш.

Бирикмаларни номлашда ҳар бир ўринбосарнинг ва ҳар қайси каррали боғнинг ҳолати шу ўринбосар бириккан углевод атомининг тартибли рақами билан кўрсатилади. Рақамлар олд қўшимчалар олдига ва сўз ясовчи қўшимчалардан кейин қўйилиб, улар бири-бирдан вергул билан, бирикманинг номидан эса чизикча билан ажратилади. Агар бирикмада бир нечта бир хил ўринбосарлар ёки каррали боғлар бўлса, у ҳолда тегишли белги олдига **ди-**, **три-**, **тетра-** ва бошқа кўпайтирувчи олд қўшимчалар қўйилади. Ниҳоят, яна шуни айтиб ўтишимиз лозимки, радикаллар ва катта бўлмаган функционал гуруҳларнинг номларини алфавит тартибда номланганда, ўринбосар олдидаги олд қўшимчанинг бош ҳарфи эмас, балки ўринбосар номининг бош ҳарфи ҳисобга олинади. Масалан, «диэтил» алфавит тартибда «метил» дан кейин туради.

Органик бирикмаларни юқоридаги қодаларга риоя қилган ҳолда номлашга бир неча мисоллар келтирамиз. **1-мисол.** Ишчи асал-арилар овқат кидириш ва бошқа асал-ариларни чақириш мақсадида оз миқдорда гераниол деб аталадиган моддани ажратиш чикарадилар. Бундай моддалар феромонлар дейилади. Қуйидаги тузилишга эга бўлган гераниолни ўринбосарли номенклатура бўйича номлаймиз:

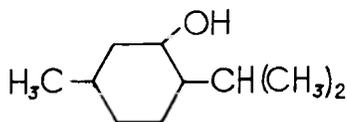


Тузилиш формуласидан кўриниб турибдики гераниол молекуласининг таркибига иккита қўш боғ ва катта характеристик гуруҳ бўлган **ОН** — гуруҳи киради (2-жадвалга қаранг). Саккизта углевод атомидан тузилган занжир гераниолнинг бошланғич тузилиши бўлади. У катта характеристик гуруҳ (**ОН**-гуруҳи) ва иккита қўш боғни (**С-2** ва **С-6**) сақлагани учун «диен-2,6-ол-1» (октандаги «ан» ўрнига) қўшимчаси қўшилади ва бирикманинг номига **С-3** ва **С-7** лардаги иккита метил гуруҳнинг номи «3,7-диметил» олд қўшимчаси тарзида қўшилади. Шундай қилиб, гераниол ўринбосарли номенклатура бўйича 3,7-диметил октадиен-2,6-ол-1 деб аталади. Бу номнинг ҳосил бўлишини қуйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин.



3,7- Диметил октадиен-2,6-ол-1

2-мисол. Ялпиз эфир мойидан ажратиб олинадиган ва тиббиётда ишлатиладигн ментол антисептик, тинчлантирувчи, оғрикни қолдирувчи таъсирларга эга бўлиб, валидол ҳамда тумовда қўлланиладиган суртма мойлар таркибига киради. У қуйидаги тузилиш формуласига эга:

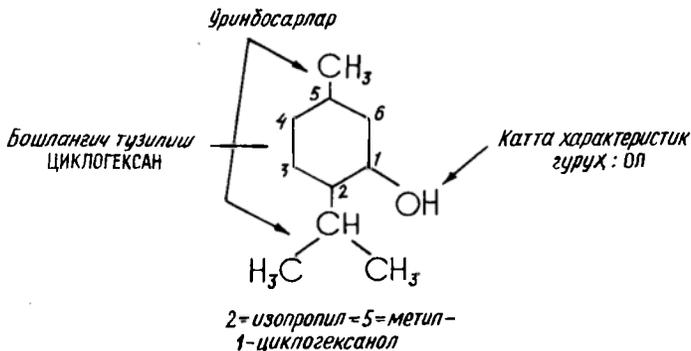


Бу бирикмани ўринбосарли номенклатура бўйича номлаймиз.

Бу бирикмада катта характеристик гуруҳ гидроксил- OH дир. Бошланғич тузилиш - циклогексан халкасиدير. Бошланғич тузилиш катта характеристик гуруҳ билан бирикиб циклогексанолни ҳосил қилади:



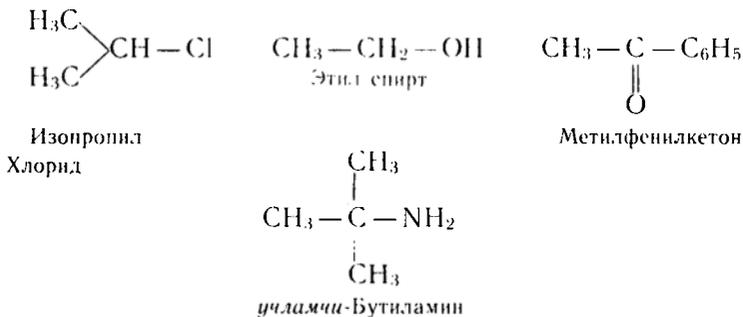
Кичик характеристик гуруҳлар алфавит тартибида номланишини ҳисобга олган ҳолда ментолни 2-изопропил-5-метилциклогексанол-1 деб номлаш, бу номни ҳосил бўлишини эса қуйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин:



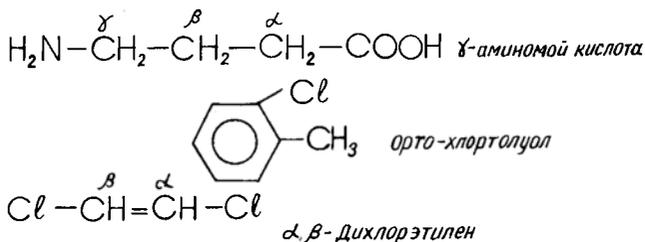
РАДИКАЛ-ФУНКЦИОНАЛ НОМЛАР МАЖМУИ

Радикал-функционал номлар мажмуи (РФН) нинг имкониятлари ва қўлланиши ўринбосарли номлар мажмуига нисбатан анчагина чекланган бўлиб, бу номлар мажмуидан асосан энг оддий моно- ва бифункционал бирикмаларни номлашда фойдаланилади. Ҳозирги вақтда галогенли ҳосилалар, спиртлар, оддий эфирлар, тиоэфирлар, аминлар ва кетонларни аташда радикал-функционал номлар мажмуидан фойдаланилмоқда.

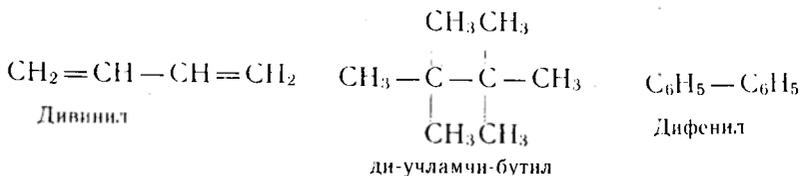
Агар органик бирикма фақат битта функционал гуруҳ сақласа, бундай модданинг номи углеводород радикали ва функционал гуруҳ номларининг қўшилишидан ҳосил бўлади. Масалан:



Мураккаб бирикмаларни аташда, худди ўринбосарли номлар мажмуидаги каби, бошланғич тузилиш топилади. Бирок бу ерда бошланғич тузилишни танлаш ихтиёрӣ -- тривиал номга эга бўлган хоҳлаган бирикма бошланғич тузилиш бўлиши мумкин. Ўринбосарли номлар мажмуидаги каби ўринбосарларни олд қўшимчалар тарзида кўрсатилади. Ўринбосарларнинг жойлашган ҳолати рақамлар, *орто-* (o-), *мета-* (m), *пара-* (p-) каби олд қўшимчалар ёки α , β , γ , δ ва бошқалар билан белгиланади. Масалан:



Симметрик тузилган органик бирикмаларни аташда тегишли радикал номининг олдига **ди** олд қўшимчаси қўйилади. Масалан:



Юқорида баён этилган номлар мажмун органик бирикмаларнинг аниқ синфлари ва уларнинг айрим намоёнчаларини номлашни

ўрганишда доимий қўлланма бўлиб хизмат қилади. Номлар мажмуининг умумий қондаларини билиш шифокорлар учун катта ва муҳим аҳамиятга эга, чунки кўп сонли дори моддаларнинг номи шу қондалар асосида тузилади. Шифокорларнинг қундалиқ фаолияти эса дори моддалар билан ҳамбарчас боғлангандир.

И б о б

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ АЖРАТИБ ОЛИШ ВА ЎРГАНИШНИНГ БИОТИББИЕТ ТАҲЛИЛИ УЧУН АҲАМИЯТЛИ БЎЛГАН УСУЛЛАРИ

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШINI АНИҚЛАШДА ҚЎЛЛАНАДИГАН ФИЗИК-КИМӨВИЙ УСУЛЛАРИ

Органик бирикмаларни ажратиб олиш, тозалаш, таҳлил қилиш ва тузилишини исботлаш учун кимёвий ва физикавий усуллар кенг қўлланилади. Бу усулларни изчиллик билан қўллаб органик бирикманинг тузилиши аниқланади. Демак, бирикманинг тузилишини аниқлаш уни реакцияон аралашмадан ёки табиий маҳсулотлар аралашмасидан ажратиб олиш ва тозалашдан бошланади. Бунинг учун экстракциялаш, ҳайдаш, қайта кристаллаш, хроматографиялаш каби усуллардан фойдаланилади.

Ҳозирги замон органик кимёсида физикавий усуллар катта аҳамиятга эга. Улар айниқса биологик полимерлар, биорегуляторлар каби мураккаб тузилган табиий бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда муҳим роль ўйнайди.

Юқорида номлари қайд этилган физико-кимёвий усуллар биотиббий таҳлил учун ҳам аҳамиятлидир. Ушбу бобда биз кенг қўлланиладиган экстракциялаш, хроматографиялаш, поляриметрия, электрон спектроскопия, инфракизил спектроскопия, масс-спектрометрия ва рентгенотузилиш таҳлил билан қисқача танишиб чиқамиз.

Экстракциялаш. Органик моддаларни мураккаб аралашмалардан ажратиб олишда ва тозалашда экстракциялаш усули кенг қўлланилади. Экстракция тозаланиши керак бўлган модданинг ўзаро аралашмайдиган турли эритувчиларда ҳар хил эришига асосланган. Сувда эриган органик моддаларни сув билан аралашмайдиган эритувчилар ёрдамида экстракциялаш биоорганик кимё лабораторияларида қўлланиладиган усуллардан биридир. Моддаларни сувли эритмасидан экстракция қилишда органик эритувчи сифатида, асосан, диэтил эфир, петролей эфир, бензин, бензол, дихлорэтан, хлороформ кабилар ишлатилади.

Бирор ўсимликдан ёки ҳайвон организмидан олинган мураккаб аралашмадан маълум бир моддани соф ҳолда ажратиб олиш учун ажраткич воронкалардан фойдаланилади. Экстракциялаш учун ажраткич воронкага ажратилиши керак бўлган модда сақлаган аралашманинг сувли эритмаси ва сув билан аралашмайдиган эритувчи, масалан, диэтил эфир қуйилади. Воронкага қуйилган

суюклик воронка хажмининг 2/3 кисмидан ошиб кетмаслиги керак. Сўнгра ажраткич воронканинг оғзи копкоғи билан ёпилади ва аста-секин чайқатилади. Эритувчининг чайқалиши натижасида ажраткич воронка ичида ҳосил бўлган босим воронканинг жўмрагини юкорига қаратган ҳолда очиб чиқариб юборилади, сўнгра аралашма яна чайқатилади ва яна жўмракини очиб хаво чиқариб юборилади. Бунда сувдаги модда эфирда эриб сувдан эфирга ўтади.

Кейин ажраткич воронка штативга ўрнатилиб суюкликларнинг тинишини ва икки қаватга ажралишини бир оз кутилади. Шундан сўнгра ажраткич воронка оғзидаги копкоғи олинади ва жўмрак очилиб пастки сувли қават бирор идишга қуйиб олинади.

Шундай йўл билан аралашманинг сувдаги эритмаси бир неча марта эритувчи билан ишланиб керакли моддани сувли эритмадан ажратиб олинади. Сўнгра эфирли йиғмалар бирлаштирилади ва маълум қуритгичлар ёрдамида қуритилади. Қуритгич сифатида сувсизлантирилган кальций хлорид, поташ, натрий сульфат ва магний сульфатлар қўлланади. Қуритилган эфирли экстракт хайдаш қолбасига филтрланади ва эритувчи сув ҳаммомида хайдаб олинади. Хайдаш қолбасида қолган модда маълум ҳароратда хайдаш ёки кристалантириш билан тозаланади.

Агар аралашманинг сувли эритмасидан керакли моддани ажратиб олишда диэтил эфир ўрнига хлороформ ишлатилса, хлороформ сувдан оғир бўлгани учун у пастки қаватда бўлади. Ажраткич воронкадан хлороформли экстракт қуйиб олинганда, унда сувли эритма қолади. Уни яна бир неча марта хлороформ билан экстракция қилиб керакли модда ажратиб олинади. Сўнгра йиғилган хлороформли экстракт қуритилади, филтрланади ва хлороформ сув ҳаммомида хайдаб олинади. Қолбада қолган керакли модда эса хайдаш ёки қайта кристаллаш билан тозаланади.

Органик эритувчиларда қийин эрийдиган қаттиқ моддаларни экстракция қилиш кўп эритувчи ва узок вақт талаб қилади. Шунинг учун бундай ҳолларда махсус асбоб — экстракторлардан, масалан, Сокслет аппаратидан фойдаланилади.

Ҳозирги вақтда саноат миқёсида ҳам экстракция усулидан кенг фойдаланиб, ўсимликлардан табиий бирикмалар, масалан, мой, эфир мойлари, глюкозидлар, алкалоидлар, замбуруғлардан антибиотиклар, турли дори-дармонлар ва бошқалар ажратиб олинмокда.

Хроматографиялаш. Тозалашнинг янги усулларига хроматографиянинг хилма-хил турлари киради. Хроматография усулини биринчи марта рус олими М. С. Цвет 1906 йили кашф этди. Моддалар аралашмасини хроматография усули билан ажратишда аралашма ҳолидаги моддаларнинг адсорбент юзасига ютилиши ва ишлатилаётган эритувчида моддаларнинг сурилиши турлича бўлишидан фойдаланилади.

Хроматографик анализ асосан уч турга бўлинади:

1. Адсорбцион хроматография;
2. Ионалмашиниш хроматографияси;
3. Таксимланиш хроматографияси.

Хроматографиянинг бу уч тури бир-бири билан узвий боғлиқдир. Хроматографияда адсорбция ходисаси билан бирга бошқа физикавий ва кимёвий ходисалар ҳам рўй беради. Масалан, адсорбцион хроматографияда ионалмашиниш жараёни, таксимланиш хроматографиясида эса сурилмайдиган суюқликни ушлаб турувчи сифатида олинган адсорбентнинг хусусиятига қараб моддаларнинг ютилиши ва ионалмашиниш жараёнлари содир бўлади. Ҳозирги вақтда кенг қўлланилаётган қоғозда ва юпка катламда хроматографиялашда таксимланиш процесси билан бирга адсорбция жараёни ҳам содир бўлади.

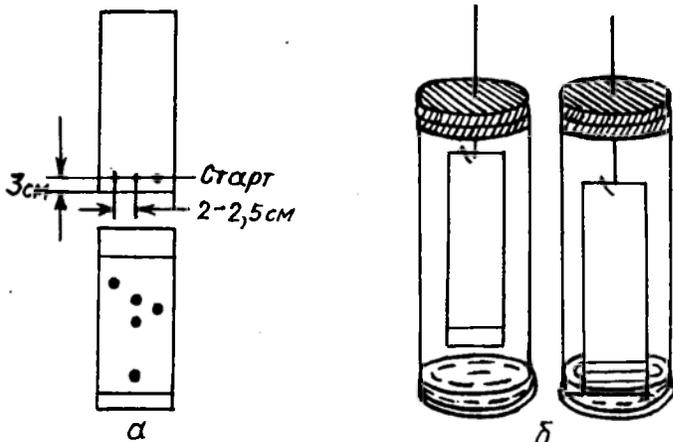
Хроматографияда адсорбент сифатида алюминий оксид, силикагель, гиллмоё кукуни, крахмал, целлюлоза кукуни, активлантирилган кўмир, полиамид ва бошқалар ишлатилади.

Ўсимлик ва ҳайвон организмида жуда кам микдорда учрайдиган турли моддалар: дармондорилар, пигментлар, антибиотиклар, глюкозидлар, алкалоидлар ва бошқаларни ажратиб олишда таксимланиш хроматографиясидан кенг фойдаланилмоқда.

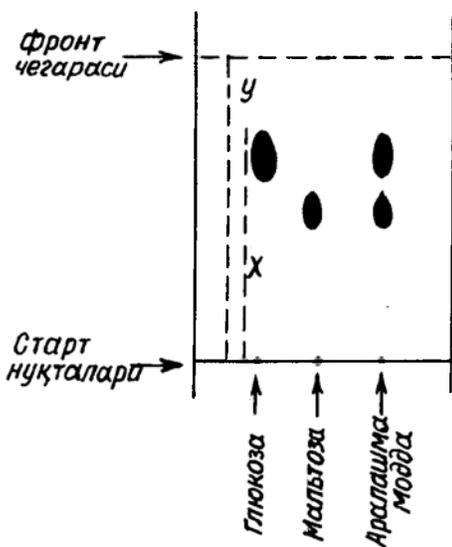
Таксимланиш хроматографияси бўлинаётган аралашмадаги таркибий қисмларнинг ўзаро бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқлик ўртасидаги **таксимланиш коэффициентининг турлича бўлишига асослангандир**. Таксимланиш хроматографияси ҳам ўз навбатида қоғозда, юпка катламда ва устун-найда хроматографиялаш турларига бўлинади.

Қоғозда таксимланиш хроматографияси. Бу усул бўйича моддаларнинг тозалиги ва уларнинг нечта бирикмалардан ташкил топганлиги аниқланади. Бу усулда қоғозда доим адсорбцияланган ҳолда бўлган сув сурилмайдиган эритувчи (сурилмайдиган фаза) бўлиб, қоғознинг ўзи адсорбент бўлади. Олдиндан сув билан тўйинтирилган органик эритувчи ёки эритувчиларнинг аралашмалари сурувчи эритувчи (сурувчи фаза) бўлади. Текширилаётган аралашманинг эритмасидан ва шу аралашмада бўлиши тахмин қилинган маълум моддадан ёки моддалар — «гувоҳлар» эритмасидан хроматографик қоғозга бир нечта томчи томизиб қуритилади. Сўнг у ичида сурувчи эритувчи бўлган махсус зич ёпиладиган камерага тушириб қўйилади (1-расм). Сурувчи эритувчи модданинг қайси синфга киришига қараб турлича ва ҳар хил нисбатда тайёрланади. Масалан, аминокислоталар учун система — изомой кислота ва сув (4:1); углеводлар учун *n*-бутанол, сирка кислота ва сув (4:1:5) ёки *n*-бутанол, пиридин ва сув (6:4:3) ишлатилади.

Эритувчи, яъни система қоғозга шимилиб, маълум балансликкача кўтарилгач, хроматограмма камерадан олинади ва эритувчи етиб борган юқори чегара (фронт чегараси) белгилаб олинади. Шундан сўнг, хроматограмма қуритилиб, махсус танлаб олинган ранг берувчи моддалар билан ишланади. Масалан, углеводлар *n*-анизидиннинг бутанолдаги 3% ли эритмаси ёки 0,4 г *o*-толуидин ва 0,5 г салицил кислотанинг 10 мл этанолдаги эритмаси билан ишланганда углеводлар аралашмасининг ҳар бир таркибий қисми бўялган доғларни ҳосил қилади (2-расм).



1-расм. а — хроматографиялаш учун тайёрланган коғоз (юқоридаги) ва олинган хроматограмма; б — хроматографиялаш



2-расм. Карбонсувлар хроматограммаси

Юпка қатламли хроматография коғозда тақсимланиш хроматографиясига ўхшашдир. Бунда моддаларнинг хроматографияси юпка қатламга эга бўлган адсорбентлар (алюминий оксид, силикагель, целлюлоза, полиамид ва ҳоказо) да олиб борилади. Бу усулнинг афзаллиги киска вақт ичида модданинг тозалигини аниқлаш ва соф ҳолда ажратиш олишдадир. Шунинг учун ҳам кейинги вақтларда бу усул сунъий ва табиий моддаларни текширишда кенг қўлланилмоқда.

Текширилаётган таркибий қисмларни хроматограммада аниқлаш учун моддаларнинг тақсимланиш коэффиценти R_f дан фойдаланилади. Моддаларнинг тақсимланиш коэффиценти R_f старт нуктасидан то доғ марказигача бўлган масофа (X) нинг, старт нуктасидан то фронт чегарасигача бўлган масофа (Y) га нисбатига тенг:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

R_f нинг қиймати қўлланилган системага, ҳароратга, коғознинг турига ва бошқа омилларга боғлиқ бўлганлиги учун хроматографик таҳлил маълум моддалар — «гувоҳлар» иштирокида олиб борилади.

Органик моддаларни ўрганишнинг кейинги босқичида соф ҳолда ажратилган бирикмалар сифат ва миқдорий таҳлил қилинади. Натижада текшириладиган бирикманинг эмпирик (энг оддий) формуласи аниқланади. Эмпирик формула ҳамавақт ҳам модданинг молекуляр формуласига мос келмайди, кўпчилик ҳолларда битта эмпирик формулага ҳар хил моддалар тўғри келади. Шунинг учун эмпирик формуладан ҳақиқий, яъни молекуляр формулага ўтиш зарурати туғилади, молекуляр формулага ўтиш учун эса текшириладиган модданинг молекуляр оғирлигини билнш керак. Молекуляр оғирликни аниқлашнинг турли усуллари бор:

1. Мейер усули — модда бугининг водород бўйича зичлигини топишга асосланган.

2. Крноскопик усул — модда музлаш ҳароратининг пасайишига асосланган.

3. Эбуллиоскопик усул — модда қайнаш ҳароратининг ошишига асосланган.

Ҳозирги вақтда моддаларнинг молекуляр оғирлигини аниқлашда масс-спектрометриядан кенг фойдаланилмоқда.

Юқоридаги усуллар билан текшириладиган модданинг молекуляр оғирлиги топиладигач, у эмпирик формула бўйича ҳисобланган оғирлик билан солиштирилади ва модда молекуласидаги элементларнинг атом сон, яъни молекуляр формула аниқланади.

Молекуляр формулани келтириб чиқариш — моддани ўрганишнинг дастлабки босқичидир, ҳолос. Моддани тўла таърифлаш учун молекулада атомлар қай тартибда боғланганини, яъни модданинг тузилиш формуласини аниқлаш зарур. Бу эса физико-кимёвий усуллар билан амалга оширилади.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИНИ АНИҚЛАШДА ҚўЛЛАНАДИГАН КИМЁВИЙ УСУЛЛАР

Тузилишни аниқлашнинг кимёвий усуллари ҳозиргача ўз аҳамиятини йўқотгани йўқ. Кимёвий усуллардан фойдаланиб сифат реакциялари ёрдамида функционал гуруҳлар топилади ва углерод ковоургасининг тузилиши аниқланади. Чунончи, **қўш боғнинг** мавжудлиги бромли сувнинг ва калий перманганат эритмасининг рангсизлашиш реакцияси билан аниқланади.

Молекулада **фенол ёки енол гидроксилнинг** борлиги темир (III) хлорид эритмаси билан содир бўладиган рангли реакция ёрдамида тасдиқланади. **Альдегид гуруҳининг** ўзига хос реакцияси — бу унинг кумуш гидроксиднинг аммиакли эритмасидан (Толлеке реактиви) кумушини ва миснинг тартратли комплексидан (Феллинг реактиви) мисни қайтарниш қобилиятидир.

Бирикмаларда функционал гуруҳларнинг мавжудлигини яна уларнинг маълум ҳосилаларини олиш билан ҳам аниқланади. Масалан, **альдегид ва кетонларни** таърифлаш учун уларнинг 2,4-динитрофенилгидразонларини ҳосил қилиш реакциясидан фойдаланилади.

Биоорганик бирикмаларнинг асосида ётадиган углерод ковуруга-сининг тузилишини аниқлаш учун углерод-углерод боғлари узилади ва қиёслаш мумкин бўлган кичикрок бирикмаларга ўтказилади. Углерод-углерод боғларни узиб молекулани парчалаш кўпинча калий перманганат, озон, хромат, нитрат, йодид кислоталар ҳамда водород пероксид билан амалга оширилади.

Бирок кимёвий усулларнинг қўлланиши анчагина модда ва вақт сарфланиши билан боғлиқ, шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда органик кимёда тузилишни аниқлашнинг физикавий усулларидан кенг фойдаланилмоқда.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИНИ АНИҚЛАШДА ҚўЛЛАНИЛАДИГАН ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

Ўсимлик ва ҳайвон организмларидан жуда оз миқдорда ажратиб олинadиган табиий бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда физикавий усулларнинг аҳамияти жуда каттадир. Бу физикавий усулларнинг тез бажарилиши, шунингдек текшириш учун оз миқдордаги модданинг кифоя қилиши билан боғлиқдир.

Физикавий усулларнинг яна ўз афзалликлари ҳам бор. Улар ёрдамида моддалар тузилишининг кимёвий усуллар ёрдамида текшириш мутлақо мумкин бўлмаган хусусиятлари (конформация, конфигурация, кимёвий боғлар табиати) аниқланади.

Ҳозирги вақтда биоорганик кимё амалиётида замонавий физикавий усуллардан, жумладан спектрал усуллардан кенг фойдаланилмоқда. Бу усуллар моддага электромагнит нурларнинг таъсири билан боғланган. Бу усулларнинг энг муҳимларига электрон (ультрабинафша—УБ) спектроскопия, тебранма (инфрақизил—ИҚ) спектроскопия ва протон магнит спектроскопияси—ПМР киради. Электромагнит нурларнинг модда билан электромагнит спектрнинг (3-жадвал) ҳар хил соҳаларида ўзаро таъсирланиш механизми турлича, аммо бу усулларнинг ҳар бирида **молекула**

3-жа д в а л

Электромагнит спектр соҳалари *

Тўлқин узунлиги, λ	10^{-3} нм	10 нм	400 нм	800 нм	300 мкм	300 мм	200 мм
Спектрал соҳа	Рентген нурлар	Ультрабинафша нурлар	Кўзга кўринадиган нурлар	Инфрақизил нурлар	Микротўлқинли нурлар	Қисқа радиотўлқинлар	
Қузатилаётган ютылиш спектри		Электрон спектр		ИҚ-спектр		ЯМР-спектр ЭПР-спектр	

* Ёруғлик кўзга кўринадиган нур. Бундан ташқари инсон кўзи сезмайдиган рентген, ультрабинафша, инфрақизил ва радиотўлқинлар ҳам мавжуд. Нурларнинг барча турлари электромагнит тўлқинлар деб аталади. Турли хил нурлар тўлқин узунликларини ортиб бориши тартибида жойлаштирилса, электромагнит спектр соҳалари ҳосил бўлади.

маълум микдордаги энергияни ютади ва бир энергетик ҳолатдан бошқа энергетик ҳолатга ўтади.

Куйида шу усуллар устида кискача тўхтаб ўтамиз.

ЭЛЕКТРОН СПЕКТРОСКОПИЯ.

Электрон спектроскопия, яъни ультрабинафша ва кўзга кўринадиган соҳадаги спектроскопия органик бирикмалар томонидан спектрнинг яқин УБ (200—400 нм) ва кўзга кўринадиган (400—800 нм) соҳалардаги нурнинг ютилиши билан боғлиқ. Ультрабинафша нурлар — УБ органик модда эритмасидан ўтказилганда у ёки бу тор диапазондаги тўлқин узунлиги соҳасида нур интенсивлигининг кучсизланиши рўй беради. УБ-нурларни кўз билан кўриб бўлмаслиги туфайли нур интенсивлигининг кучсизланишини, яъни ютилиш спектрини ҳосил қилиш учун махсус аппаратлар ишлатилади. Масалан, УБ-спектр олиш учун кварцли спектрограф керак, чунки шиша ультрабинафша нурларни ютади.

Ютилиш спектрини кўриш учун фотопленкага унинг сурати олинади ёки махсус мосламалар ёрдамида ёзиб олинади.

Ҳодисанинг микдорий томонини, яъни спектрнинг турли қисмларида ютилишнинг интенсивлигини ифодалаш учун кўпинча абсорбцион эгри чизиклардан фойдаланилади. Булар турли тўлқин узунлиги соҳасида ютилиш интенсивлигининг ўзгаришини ёки уларга тескари қиймат — тўлқин сонини кўрсатади. Тўлқин сони частота ларга пропорционал бўлиб, $\frac{1}{\lambda}[\text{см}^{-1}]$ га тенг.

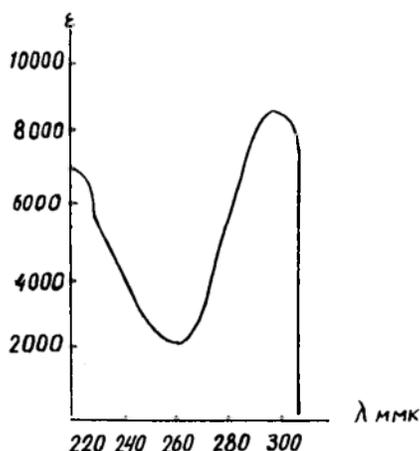
УБ-спектроскопияда абсорбцион эгри чизикларни тузиш учун, одатда, абсцисса ўқига тўлқин узунлиги (ёки тўлқин сони), ордината ўқига эса ютилишни таърифловчи экстинкция қиймати қўйилади:

$$\epsilon = -\lg \frac{I}{I_0}; \text{ бу ерда } I_0 \text{ ва } I \text{ —}$$

берилган тўлқиндаги нурнинг интенсивлигини эритмадан ўтишгача ва ўтгандан сўнгги тўлқин узунлиги (3-расм).

УБ-спектрларни ўрганиш молекулалардаги атомларнинг электрон ҳолати ҳақида тасаввур ҳосил қилишга, баъзи ҳолларда эса молекуланинг тузилиши ҳақида қимматли маълумотлар олишга ёрдам беради.

УБ-спектроскопия 200—760 нм диапазонда жойлашганлиги туфайли у энг осон кўзғаладиган π -электронлар ва умумлашмаган: электронлар жуфтнинг кўчишини



3-расм. Кофенинг УБ спектри

кўрсатади. Умумлашмаган электронлар жуфти ёки π -электронларга эга бўлган атомлар гуруҳи мазкур модда спектрининг маълум соҳаларида ютилади. Ана шундай атомлар гуруҳи хромофор гуруҳлар деб аталади. 4-жадвалда баъзи бир хромофор гуруҳлар ва уларга мос келадиган ютилиш максимумлари келтирилган.

4-жадвал

Баъзи бир хромофор гуруҳлар ва уларга мос келадиган ютилиш максимумлари

Хромофорлар	Қандай электронлар қўзғалади?	Ютилиш максимуми нм	Соҳанинг интенсивлиги
$>C=C<$	π -электронлар	~175—200	кучли соҳа
$>C=O$	а) π -Электронлар б) Кислороднинг эркин электронлар жуфти	~180—195 ~270—295	кучли соҳа кучсиз соҳа
$-N=N-$	Азотнинг эркин электронлар жуфти	~340—370	кучсиз соҳа
$-O-H$	Кислороднинг эркин электронлар жуфти	~185	ўртача кучли соҳа
$-N \begin{matrix} H \\ < \\ H \end{matrix}$	Азотнинг эркин электронлар жуфти	~275	ўртача кучли соҳа

Ҳар бир хромофор ютилиш максимумининг ҳолати шу хромофор қандай гуруҳ билан боғланганлигига қараб маълум чегарада ўзгариши мумкин. Масалан, қўш боғ билан ёнма-ён жойлашган алкил гуруҳлари қўш боғнинг ютилиш соҳасини узун тўлқин узунликлари томонга силжитади. Бундай силжиш батохром силжиш дейилади.

Оддий боғ билан ажратилган иккита қўш боғ сақлаган бирикмаларда ҳам батохром силжишни кузатиш мумкин. Агар оддий қўш боғнинг ютилиш спектри 175—200 нм бўлса, π -электронларнинг ўзаро таъсири натижасида 1,3-бутадиенда қўш боғнинг ютилиш максимуми 217 нм да бўлади.

Баъзи ҳолларда ютилиш соҳа қисқа тўлқин узунликлари томонига силжиши мумкин. Масалан, ароматик аминлар туз ҳосил қилганда $C_6H_5-NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]Cl^-$ бензол ҳалқаси учун хос бўлган соҳа қисқа тўлқин узунликлари томон силжийди. Бундай силжишни гипсохром силжиш дейилади.

Демак, биз текшириляётган органик бирикмада у ёки бу хромофор гуруҳнинг мавжудлиги тўғрисида фикр юритар эканмиз, батохром ва гипсохром силжишларни ҳам ҳисобга олишимиз керак бўлади.

УВ-спектроскопиядан турли мақсадларда фойдаланиш мумкин. Қуйида шулардан баъзиларини кўриб чиқамиз:

1. Синтезланган модда билан адабиётда таърифланган модданинг бир хил ёки бир хил эмаслигини исботлаш мумкин. Бунинг учун ҳар иккала модданинг бир хил шароитда олинган УВ-спектрлари таққосланади.

2. Молекулада водород боғланишлар бор-йўқлиги аниқланади.

3. УВ-спектроскопиядан фойдаланиб, иккита водороди алмашинган бензол ҳосилаларидаги ўринбосарларнинг жойланиш тартибини аниқлаш мумкин.

4. Ютилиш интенсивлиги ёки оптик зичлик модда концентрациясига пропорционал бўлганлиги учун УВ-спектроскопия фармацевтик кимёда бирикмаларнинг миқдорини аниқлашда ҳам қўлланилмоқда.

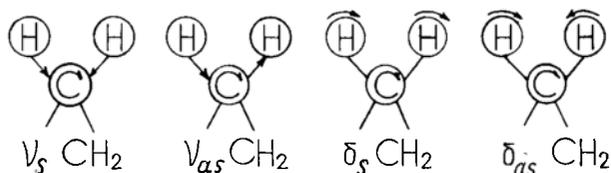
ИНФРАҚИЗИЛ (ИҚ)-СПЕКТРОСКОПИЯ

Моддага электромагнит нурлар таъсир эттирилганда молекуланинг энергияси ортади ва модда «ҳаяжонланган» ҳолатга ўтиб қолади. Одатда модда оптик спектр соҳасига мувофиқ келадиган энергия ютса, унинг айланма, тебранма ва валент электронларининг энергияси ортади. Айланма энергия молекуланинг айланма ҳаракатидан вужудга келса, тебранма энергия молекуладаги атомларнинг бир-бирига нисбатан тебранишидан ҳосил бўлади. Шунинг учун тебранма керакки, молекула ва ундаги атомларнинг айланма-тебранма ҳаракатлари одатдаги шароитда ҳам мавжуд бўлиб, бу айланма-тебранма ҳаракат нормал ҳолатдаги ҳаракат, унга мос келадиган энергия нормал айланма ва тебранма энергия дейилади. Молекулага нур энергияси берилса, унинг айланма ва тебранма ҳаракати кучаяди, натижа энергияси ҳам ортади. Берилган энергияга ҳамда модда табиатига қараб айланма ва тебранма ҳаракат кучайиши камроқ ёки кўпроқ бўлиши мумкин. Бунда молекула нормал тебранма (ёки айланма) энергияли ҳолатдан «ҳаяжонланган» тебранма (ёки айланма) энергияли ҳолатга ёки поғонага ўтади. Молекулада айланма ва тебранма энергия поғоналари бир нечта деб қаралади. Бошқача айтганда, нур энергияси таъсирида молекула ўтиши мумкин бўлган айланма ва тебранма ҳолатлар анчагина. Молекуланинг айланма энергиясини ошириш учун бироз энергия етарли. Бу энергия оптик спектрнинг узок инфрақизил (яъни тўлқин узунлиги катта бўлган) нурлар соҳасига мувофиқ келади. Молекуланинг айланма спектрлари унча аҳамиятли эмас. Молекуланинг тебранма энергиясини ошириш мақсадида (уни энергияси кўпроқ бўлган тебранма поғонага ўтказиш учун) унга яқин инфрақизил соҳада ётувчи (яъни тўлқин узунлиги қисқа бўлган) нур туширилади.

Шунинг учун ётадиб ўтамизки, тебраниш натижасида молекуланинг диполь моменти даврий ўзгариб тураётгани молекула спектрнинг ИҚ-соҳасида нур ютади.

Ион ва ковалент боғли ҳар қандай органик ва аорганик модда молекуласининг атомлари мустақкам тузилишга эга эмас, чунки молекуладаги атомлар доимий тебранма ҳаракатда бўлади. Икки

атомли молекулалар ядрогаги масофанинг ўзгаришига қараб, фақат бир хил чизикли боғ бўйлаб ҳаракат қилади. Мураккаб тузилишга эга бўлган молекулалар фақат чизикли боғ бўйлаб эмас, балки валент бурчакларининг ўзгариши билан ҳам тебранади. Шунга кўра молекуланинг тебраниши иккита катта гуруҳга ажратилади: 1. Валент тебранишлар; 2. Деформацион тебранишлар. Боғ узунлигининг ўзгариши билан ҳаракатланадиган тебранишлар валент тебранишлар дейилади ва ν харфи билан белгиланади. Валент бурчакларининг ўзгариши билан ҳаракатланадиган тебранишларни деформацион тебранишлар дейилади ва δ харфи билан белгиланади. Валент ва деформацион тебранишлар одатда нормал тебранишлар деб аталади. Нормал тебранишлар ўз шаклига кўра симметрик (s) ва асимметрик (as) тебранишларга бўлинади. Масалан, симметрик валент тебранишларда ν_s ҳамма C-H боғлар бир вақтда қисқариб, бир вақтда чўзилади. Асимметрик тебранишларда эса ν_{as} битта C-H боғ қисқарса, бошқаси чўзилади:



Валент ва деформацион тебранишлар молекулада маълум квантланган частотада узлуксиз равишда бўлади. Агар молекулага худди шу частотага эга бўлган ёруғлик таъсир эттирилса, энергия ютилади ва спектрограммада ютилиш соҳалар кўринади. Ютилиш соҳалар спектрограммада тўлқин узунлиги ёки частота шаклида кўринади.

ИК-спектроскопияда ордината ўқига куйидаги катталиклардан бири жойлаштирилади: $\frac{1}{l_0} \cdot 100$ ўтказилган (ёки ютилмаган) нур

фоизи; $\frac{l_0 - 1}{l} \cdot 100$ ютилиш фоизи. Абсцисса ўқига эса микрометр

(мкм) да ўлчанган тўлқин узунлиги ёки тўлқин сони қўйилади. Тўлқин сони — бу бир см масофада жойлашиши мумкин бўлган тўлқинлар сони бўлиб, см да олинган тўлқин узунлигининг тескари кийматидир. Тўлқин сони см^{-1} каби белгиланади (тескари сантиметр). Тўлқин сони одатда частота деб аталади.

Юқорида кўриб ўтилган тебранишлардан ташқари, яна қовурға ва гуруҳлар тебранишлари ҳам фарқ қилинади. Қовурға тебранишлар муайян органик синф бирикмалари асосидаги қовурғалар тебранишлари ҳисобланиб, улар спектрда $800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ соҳада максимумга эга. Қовурға тебранишлар яхлит молекула учун хос. Органик моддалар молекуласи спектрининг бу қисми жуда мураккаб бўлиб, бу соҳадаги ютилиш максимумларини у ёки бу атомлар ва

атом гуруҳларига хос деб хулоса чиқариб бўлмайди. Лекин бу соҳа яхлит молекулага хос бўлгани учун ундан фойдаланиб, янги модда илгаридан маълум бўлган бирор модда билан бир хил ёки ҳар хиллигини аниқлаш мумкин. Бунинг учун янги модда ва маълум модданинг спектрлари $800—1500\text{ см}^{-1}$ соҳада бир-бирига такқосланади. Спектрлар айнан бир хил бўлса, ҳар иккала модда бир модда эканлиги исботланган бўлади. Шунга кўра ИҚ-спектрдаги $800—1500\text{ см}^{-1}$ оралиқ «бармоқлар излари соҳаси» ёки дактилоскопик соҳа дейилади.

Гуруҳлар тебранишлари ИҚ-спектрларда, асосан, 1500 см^{-1} ва ундан юқори соҳаларда кузатилади. Гуруҳлар тебранишлари алоҳида гуруҳлар $—\text{OH}$, $—\text{NH}_2$, $=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ ва ҳоказолар учун хосдир. Гуруҳлар тебранишларини аниқлаш учун тузилиши жиҳатдан бир-бирига ўхшаш бирикмалар спектри такқосланади, бунда бирикма тузилиши бирор томонининг ўзгариши спектрда акс этади.

5 - ж а д в а л

Турли синф органик бирикмаларининг характерли частоталари

Бог ёки атомлар гуруҳи	Бирикмалар	Частота ν , см^{-1}	Соҳаларнинг интенсивлиги ва характери
>C—H	Алканлар	2850—2960	кучли
$\begin{array}{c} \\ =\text{C—H} \\ \\ \text{C—H} \end{array}$	Алкенлар	3010—3100	ўртача
$\begin{array}{c} \\ \equiv\text{C—H} \end{array}$	Алкинлар	3300	кучли
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \end{array}$	Алканлар	600—1500	кучсиз
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \end{array}$	Алкенлар	1620 1680	ўзгарувчан
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} \equiv \text{C}- \\ \quad \\ -\text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	Алкинлар Нитриллар	2100 2260 2200 2300	ўзгарувчан ўзгарувчан
$\begin{array}{c} \\ -\text{C} - \text{O}- \\ \end{array}$	Спиртлар, оддий эфирлар, кислота-лар, мураккаб эфирлар	1000—1300	кучли
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Альдегидлар	1720—1740	кучли
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ =\text{C} > \text{C}=\text{O} \\ \\ -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH(R)} \end{array}$	Кетонлар Кислоталар ва мураккаб эфирлар	1705 -- 1750 1700—1750	кучли кучли
$\begin{array}{c} \\ -\text{OH} \end{array}$	Спиртлар, феноллар	3590--3650	ўзгарувчан, кескин
$-\text{NH}_2$	Бирламчи аминлар	3300—3500	ўртача
$-\text{NH}$	Иккиламчи аминлар	(кўшалок чўкки) 3300—3500	ўртача
$\begin{array}{c} \\ -\text{S}-\text{H} \end{array}$	Тиоспиртлар, тиофеноллар	(бирламчи чўкки) 2500—2600	кучсиз

Шу тарзда —ОН, —NH₂, —NO₂, >C=O каби атомлар гуруҳига тўғри келадиган тўлқин сони ёки бошқача айтганда нур частотаси аниқланади. Бу частоталар турли бирикмаларда кам ўзгаради ва **характерли частоталар** дейилади. 5-жадвалда ИҚ-спектрлардаги ютилишниг баъзи бир характерли частоталари келтирилган.

Характерли частоталар номаълум модда молекуласида у ёки бу гуруҳларнинг мавжудлигини, шунингдек номаълум модда молекуласининг тузилишини аниқлашга имкон беради.

Шуни ҳам эслатиб ўтиш керакки, тебранишлар частотаси (ν) молекуладаги бир-бирига нисбатан тебранаётган атомлар ёки гуруҳлар ўртасидаги боғнинг мустаҳкамлигига, шунингдек шу атом ва гуруҳларнинг массасига боғлиқ. Енгил водород атоми тутувчи С—Н, N—Н, О—Н каби гуруҳларнинг тебранишларига мувофиқ келадиган максимумлар нисбатан юқори частотали соҳа (3600—2800 см⁻¹) да жойлашган. Агар водород атоми радикал ёки галоген билан алмаштирилса, ютилиш максимуми киска частотали соҳа томон силжийди.

Бундан ташқари, тебранишлар частотаси муайян гуруҳ қандай атом билан боғланганлигига, молекула ичидаги ва молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучларига, айти гуруҳ бошқа атом ва гуруҳлар билан водород боғланиш ҳосил қилиш-қилмаслигига боғлиқ.

Қуйида этанолнинг (4-расм) ва пропион кислота пропаргил эфирининг (5-расм) ИҚ-спектрлари келтирилган:

Келтирилган пропион кислота пропаргил эфирининг ИҚ-спектрда барча гуруҳ ва боғлар учун хос бўлган ютилиш соҳалари бор. Масалан ≡СН боғнинг валент тебраниши 3300 см⁻¹ да кучли ютилиш соҳасини беради. 2140 см⁻¹ даги ютилиш эса —С≡С— боғнинг валент тебраниши билан изоҳланади, 1750—1755 см⁻¹ даги ютилиш соҳаси — $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ — гуруҳ борлигини кўрсатади.

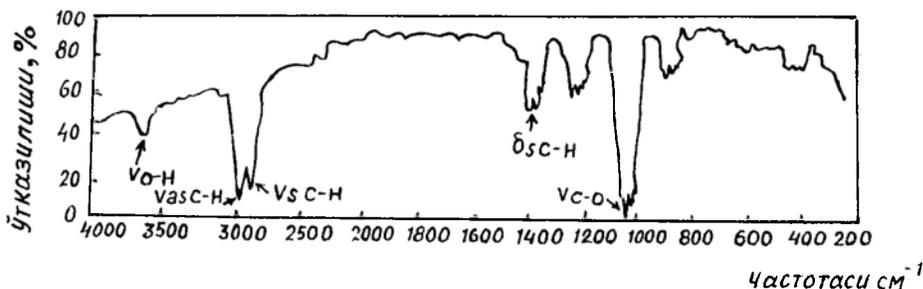
1170—1180 см⁻¹ даги ютилиш —С—О—С— боғнинг валент тебраниши билан боғлиқ. —СН₂ ва СН₃— гуруҳларнинг носимметрик ва симметрик валент тебраниши 2950—2990 см⁻¹ ва 2883 см⁻¹ да намоён бўлади. Булардан ташқари, =СН₂— гуруҳларнинг хархил деформацион тебраниши 1100—1300 см⁻¹ да намоён бўлади.

ИҚ-спектроскопия ҳозирги вақтда органик кимёда кенг қўлланилмоқда, жумладан:

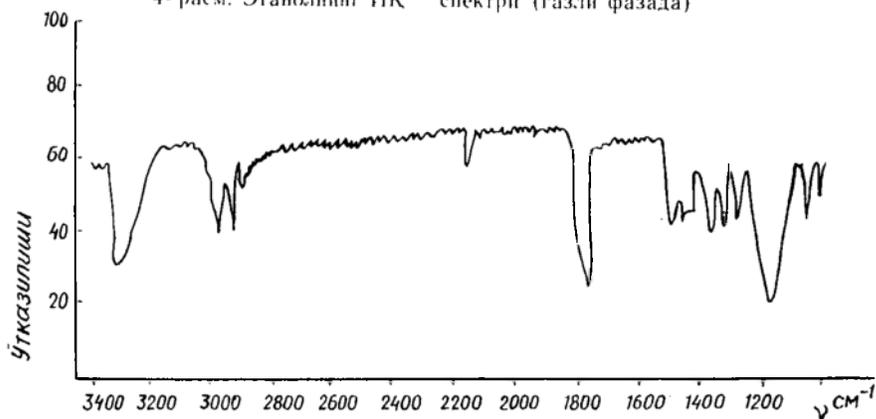
1. Синтез қилинган моддани шу модданинг асл нусхаси билан таққошлаш;

2. Спектрда мавжуд характерли частоталарга қараб, бирикмада тегишли функционал гуруҳлар ёки боғлар борлиги хақида фикр юритиш;

3. Спектрнинг маълум қисмида ютилиш интенсивлиги модда концентрациясига пропорционалликдан фойдаланиб, шу модданинг микдорини аниқлаш.



4-расм. Этанолнинг ИҚ спектри (газли фазада)



5-расм. Пропион кислота пропаргил эфирининг ИҚ — спектри

4. Ички молекуляр ва молекулалараро таъсирланишни ўрганиш, масалан водород боғланишининг мавжудлигини аниқлаш;

5. Турли боғлари бўлган изомерларни ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб осонгина аниқлаш мумкин. Масалан, C_2H_6O формулага икки модда: этил спирт ва диметил эфир мувофик келади. Этил спиртда $O-H$ боғ, диметил эфирда эса $C-O$ боғ мавжуд. Шунга мос равишда спирт спектрида $O-H$, диметил эфирда эса $C-O$ боғнинг ютилиш максимуми кузатилади. Демак, ИҚ-спектроскопия ёрдамида изомерларни билиб олишимиз мумкин;

6. ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб молекуланинг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Масалан, тебранганда $C=C$ боғнинг узайиши симметрик этилен углеводородларда молекуланинг диполь моментини ўзгартирмайди. Шу туфайли *транс*-изомернинг спектрида $C=C$ боғнинг ютилиш максимуми бўлмайди, *цис*-изомерда эса мавжуд.

Нихоят шуни эслатиб ўтганимизки ИҚ-спектроскопия бошқа физикавий (рентгенографик ва электронграфик усуллар) билан бажариб бўлмайдиган текширишларни ўтказишга, масалан эркин радикаллар ва улардаги атомлараро масофаларни аниқлашга имкон берди.

Ҳозирги вақтда органик химияда оптик спектроскопия билан бир қаторда магнит спектроскопияси: ЭПР — электрон парамагнит резонанси ва ЯМР — ядро магнит резонанси усулларидан кенг фойдаланилмоқда. ЭПР ва ЯМР усуллари бир хил принципга асосланган ва бошқа спектроскопик усулларга ўхшашдир. Бу усуллар қўлланганда ҳам органик модда тузилишининг ўзига хос хусусиятларига боғлиқ ҳолда маълум узунликдаги электромагнит тўлқинлар энергияси ютилади ва натижада ЭПР ва ЯМР спектрлар ҳосил қилинади. Магнит спектроскопиясининг асосий фарқи шундаки, бу усулда маълум узунликдаги тўлқинлар энергиясининг ютилиши моддани магнит майдонига қўйилганда — магнит майдонининг таъсирини компенсация қилинмаган заррачалар — электронлар (ЭПР) ёки ядролар (ЯМР) билан ўзаро таъсир этиши натижасида содир бўлади.

Ўқинчи, унчалик муҳим бўлмаган фарқи шуки, магнит спектроскопиясида оптик спектроскопияда қўлланиладиган кўзга кўринадиган, ИҚ-ёки УВ-нурларнинг тўлқин узунлигига нисбатан узунроқ тўлқин узунлигига эга бўлган радиотўлқинлар қўлланилади.

ЭПР усули билан радикаллар ўрганилади, чунки радикалларда жуфтлашмаган, магнитга бартараф қилинмаган электронлар мавжуд бўлиб, бу электронлар қўйилган магнит майдони билан ўзаро таъсирлашади. ЭПР усули эркин радикалларни, уларнинг миқдорини ва тузилишини аниқлашга имкон беради. Кўпчилик органик реакциялар, шу жумладан тирик организмда содир бўладиган реакциялар ҳам, эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан бориши сабабли, ЭПР усули катта аҳамиятга эга.

Кўпчилик эркин радикаллар жуда ҳам беқарор бўлгани учун ЭПР усули радикал реакцияларни, жумладан ферментлар таъсирида борадиган оксидланиш реакцияларини ўрганишда тенги топилмайдиган, жуда керакли усулдир. ЭПР усули яна турли биомоддалар (ферментлар, фосфолипидлар ва бошқалар)нинг тузилишини ва конформациясини ўрганишда ҳам қўлланилади.

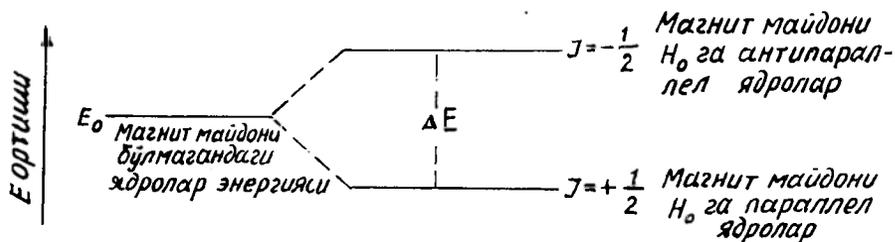
ЯМР ёки ПМР ҳодисасини биринчи бўлиб 1946 йили АҚШ да Перселл ва Блох, Англияда эса Роллин кузатдилар. Аммо ЯМР нинг органик кимёда қўлланиш имкониятлари фақат 1953 йили кўрсатиб берилди ва шу вақтдан бошлаб ЯМР усули тез суръатлар билан ривожланиб бормоқда. ЯМР усули, кўпинча, оддий кимёвий усуллар билан олиб бўлмайдиган натижаларга эришишга имконият беради, шунинг учун ҳам у йилдан-йилга органик бирикмаларнинг нозик тузилишини аниқлашда кенг қўлланилмоқда.

ЯМР усули ток сонли массага эга бўлган атомлар (масалан, масса сони 1 бўлган водород ^1H) сақлаган молекулаларни ўрганиш учун қўлланади, чунки фақат ядродаги протонлар сони ток бўлгандагина у магнитга бартараф қилинмаган бўлади ва магнит майдонига қўйилганда маълум шароитда унга йўналтирилган

радиотўлқинлар энергиясини ютади. ЯМР усули кўпроқ водород ядроси учун тадбик этилган, чунки барча органик бирикмалар ўз таркибида водород тутади. Шундай қилиб, биз водород ядроси протоннинг резонансига асосланган протон магнит резонанси (ПМР) ҳақида фикр юритамиз.

Хар қандай микроразрача, шу жумладан протон ҳам, спинга эга. Спинни заррачанинг ўз ўқи атрофида ҳаракат қилиши деб қараш мумкин. Водород атоми ядроси — протон зарядли бўлгани учун ўз ўқи атрофида ҳаракат қилганда магнит майдони ҳосил қилади. Шундай экан протонни ўз майдонига эга бўлган «митти» магнит дейиш мумкин.

Спинга эга бўлган митти магнит заррача кучланганлиги H_0 бўлган магнит майдонига киритилса, протоннинг магнит майдони ташқи магнит майдон (H_0) билан таъсирлашиб шу майдонга нисбатан икки ҳолатда бўлиши мумкин. Бошқача айтганда протон митти магнит майдонининг куч чизиклари ташқи майдон (H_0) куч чизиклари бўйича ёки унга қарама-қарши йўналишда бўлади. Шунга мос равишда бу йўналишлар (поғоналар) турли энергия билан характерланади (6- расм).



6- расм. Магнит майдонда ядролар энергетик поғоналарининг ажралиши.

Ядроларнинг бир қисми пастки поғонада, қолган қисми эса энергияси кўпроқ бўлган юқори поғонада жойлашади. Поғоналар энергияларининг фарқи ΔE га тенг. Табиийки, пастки поғона энергияси кичик бўлгани учун унда юқори поғонага нисбатан кўпроқ ядролар жойлашади.

Мувозанатда турган ана шу системага электромагнит тўлқинлар таъсир этирилса, бу тўлқинлар энергияси юқори ва қуйи поғоналар энергияларидаги фарқ ΔE га мос келган вақтда резонанс ҳодисаси кузатилади. Резонанс натижасида қуйи поғонадаги ядролар ΔE га баравар энергияни ютиб, юқори поғонага ўтадилар, бошқача айтганда ядролар спини тесқарисига ўзгаради. Резонанс хар иккала поғонада ядролар сони бараварлашгунча давом этади ва электромагнит нур таъсири тўхтатилгач ядролар тақсимоти яна илгариги мувозанат ҳолатига қайтади.

Резонанс ҳодисаси содир бўлганда ЯМР-спектрометрнинг занжирдаги ўзгарувчан ток камайиб кетади. Модда энергия ютганда занжирдаги токнинг камайиб кетиши ЯМР-спектрометрдаги маҳсус

кучайтиргич оркали автоматик ёзув асбобида чўққисимон чизиклар кўринишида ёзиб олинади.

ПМР-спектрни таърифлашда **кимёвий силжиш** ва **спин-спин таъсир** тушунчалари муҳим аҳамиятга эга.

Кимёвий силжиш. Турли молекуладаги, ҳатто битта молекуладаги метил, метилен, метин ва бошқа гуруҳларнинг водород атомлари магнит майдонининг турли кучланишида ПМР сигналларини беради. Бунга сабаб шуки, турли протонларни турлича қўшни атомлар ядроси ўраб олган. Протонлар атрофидаги электрон булутлар зичлиги ҳам ҳар хил. Ана шу қўшни ядролар ва электрон булутлар ташқи майдон H_0 билан таъсирлашади («экранланиш» эффекти содир бўлади). Шу туфайли этил спиртнинг CH_3-CH_2-OH ПМР-спектрида (7-расм) уч тур протонларга мос равишда уч хил сигналлар мавжуддир. Кимёвий силжиш деб спектрдаги турли сигналлар орасидаги масофага айтилади.

Алоҳида олинган, яъни ҳеч қандай қўшнилари ва электрони бўлмаган протоннинг абсолют резонанс сигнални аниқлаш қийин. Шунинг учун аниқланаётган модда протонлари сигналнинг ўрни бирор эталон модда протонларининг сигналига нисбатан белгиланади. Эталон модда иложи борича битта кучли сигнал бериши ва кўпчилик протонлар сигналдан четда жойлашиши зарур. Бу талабларга тетраметилсилан $[(CH_3)_4Si]$ жавоб беради ва шунинг учун ҳам у халқаро эталон сифатида қабул қилинган. Одатда тетраметилсилан — ТМС сигналнинг спектрдаги ўрни ноль рақами билан белгиланиб қолган сигналлар ўрни ана шу нолга нисбатан герцларда ўлланади. Сигналларнинг сон қиймати кучсиз майдон томон ошиб боради. Бу шкалани δ (дельта) шкала дейилади. Кўпинча ТМС сигнални 10 га тенг деб ҳам олинади. У ҳолда резонанс сигналнинг сон қиймати кучсиз майдонга ўтган сари камайиб боради. Бу шкалани τ (тау) шкала деб аталади. Ҳар иккала шкала ўргасида оддийгина боғланиш бор бўлиб, $\tau = 10 - \delta$ тарзида ифодаланadi. Демак, кучсиз майдонда резонанс берувчи протоннинг кимёвий силжишига δ шкалада катта, τ шкалада эса кичик қиймат мувофиқ келади. Протон магнит резонанси учун, асосан, δ шкала қабул қилинган.

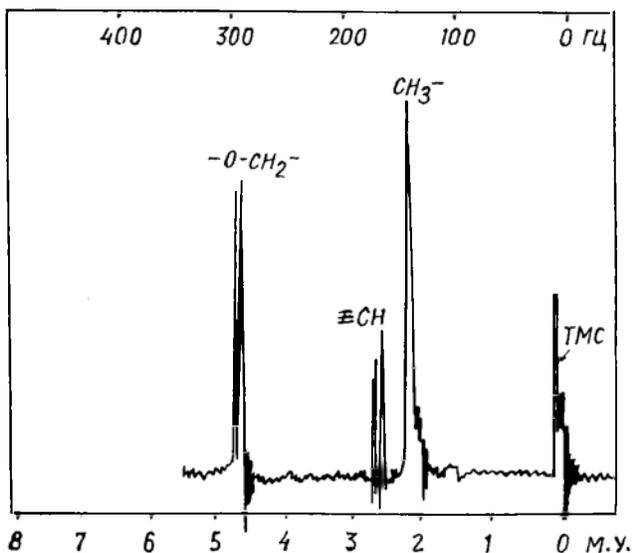
Турли лабораторияларда ишчи частоталари (40, 60 ёки 100 Мгц) бир-биридан фарк қиладиган ЯМР-спектрометрлардан фойдаланилади. Кимёвий силжиш ЯМР-спектроскопияда қўлланидиган радиочастоталарга мос келади ва шунинг учун ҳам кимёвий силжишларнинг герцларда ифодаланган қиймати ҳар хил спектрометрларда турлича бўлади. Бундай бўлмаслиги учун кимёвий силжишнинг қиймати **миллион улушлар** (м.у.) да ифодаланadi. Миллион улушлар нисбий қиймат бўлиб, герцларда ифодаланган сигнал частотасини спектрометрнинг мегагерцларда ифодаланган иш частотасига бўлиш йўли билан аниқланади. Масалан, метилен гурӯҳи протони кимёвий силжишининг қиймати ишчи частотаси 60 Мгц бўлган спектрометрда 78 гц бўлса, у ҳолда нисбий қийматда у 1,3 м.у. га тенг бўлади ва қуйидагича аниқланади: $78 \text{ гц} / 60 \text{ Мгц} = 1,3$ миллион улушлар (м.у.)

аввалги частотасида кузатилаверди, лекин бу частота энди дублет, триплет ва кватретнинг ўртасига тўғри келади.

Мультиплет чўккилари орасидаги герцларда ифодаланган масофа спин-спин таъсир доимийси (CSTD) дейилади ва J ҳарфи билан белгиланади. J нинг қиймати молекуланинг кимёвий тузилиши ва

фазовий жойлашишига боғлиқ. Масалан, $\begin{matrix} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & CH - HC & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{matrix}$ тузилишдаги протонлар учун $-2-8$ гц бўлса, $\begin{matrix} R & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C & \\ & / & \diagdown \\ R & & H \end{matrix}$ учун эса $-0-3,5$ гц га тенг бўлади.

Шундай қилиб, спин-спин таъсир спектрни мураккаблаштиради ҳам унинг аҳамияти катта. Чунки ундан фойдаланиб протоннинг қўшнилари тўғрисида жуда муҳим маълумотлар олинади. Бу эса ўз навбатида модданинг тузилишини аниқлашни осонлаштиради.



8-расм. Сирка кислота пропаргил эфирининг ПМР — спектри

Қуйида спин-спин таъсир доимийси J нинг қиймати кўрсатилган сирка кислота пропаргил эфирининг ПМР-спектри келтирилган (8-расм). Бу спектрда 2,07 м.у. даги синглет метил гуруҳига тааллуқли, 2,39 м.у. даги триплет эса ацетилен протони борлигини кўрсатади, 4,66 м.у. даги дублет эса $-O-CH_2-$ гуруҳига тааллуқли. Охириги сигналнинг иккига бўлиниши уч боғ орқали спин-спин ўзаро таъсир билан боғлиқ бўлиб, бунда спин-спин таъсир доимийси 2,5 гц га тенг.

Хулоса қилиб шуни таъкидлашимиз лозимки, ПМР- спектрларни синчиклаб ўрганиш факат органик бирикмалар тузилиши тўғрисидагина маълумот берибгина қолмай, балки атом ёки атомлар гуруҳининг фазовий жойлашуви, конфигурацияси ҳақида ҳам тушунча беради.

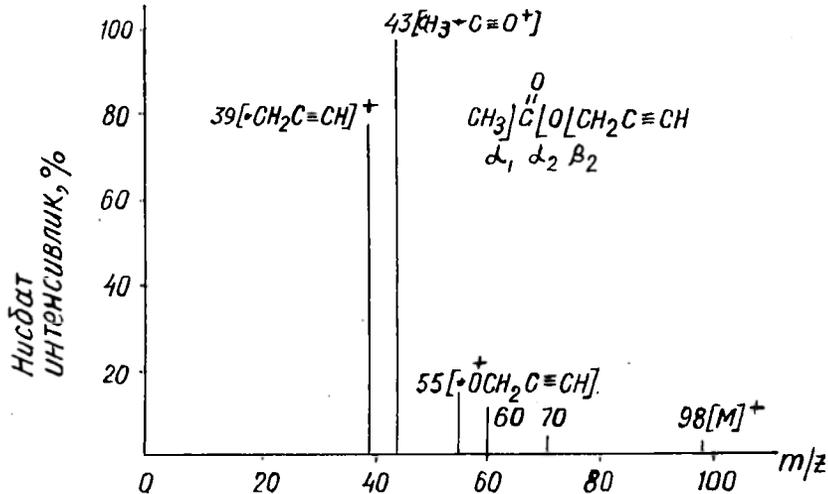
Масс-спектрометрия. Органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланадиган муҳим физикавий усуллардан яна бири масс-спектрометриядир. Бу усул оптик ва радиоспектроскопик усуллардан тубдан фарқ қилади. Масс-спектрометрия газ ҳолатидаги моддани масспектрометр деб аталадиган асбобда чуқур вакуумда (10^{-7} , 10^{-9} мм симоб устунида) электронлар окими билан бомбардимон қилиб парчалаш ва ҳосил бўлган ионларни — «бўлак»ларни таҳлил қилишга асосланган. Органик моддалар электронлар окими билан бомбардимон қилинишидан олдин буг ҳолатига ўтказилади, чунки буг ҳолатида модданинг электронлар окими билан тўкнашиши тезроқ содир бўлади.

Одатда электронлар окими энергияси 40—60 электрон-вольт (эв.) атрофида бўлади. Бу энергия ионланиш энергиясидан ва молекуладаги боғларни узиш учун керакли энергиядан анча кўп. Бомбардимон қилаётган электронлар таъсирида моддадан дастлаб битта электрон ажралиб чиқади ва **молекуляр ион** деб аталувчи катион (M^+) ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган ион (M^+) нинг молекуляр массаси дастлабки органик модданинг массаси билан бир хил бўлиши ўз-ўзидан тушунарли Сўнгра ҳосил бўлган молекуляр ион (M^+) нинг бир қисми, баъзан ҳаммаси парчаланаяди. Бунда ҳосил бўлган таркибий қисмлар, асосан, мусбат бир зарядланган ионлар, айрим ҳолларда эса радикаллар ёки нейтрал молекулалар бўлиши мумкин. Молекулаларнинг таркибий қисмларга парчаланиши у ёки бу боғнинг қай даражада мустақкамлигига, яъни модданинг тузилишига боғлиқ. Шунинг учун масс-спектр бўйича ўрганилаётган модда молекуласидан қандай ва қанча микдорда таркибий қисмлар ҳосил бўлганини аниқлаб, модда тузилиши ҳақида хулоса чиқариш мумкин. Органик моддалар чуқур вакуумда бомбардимон қилингани учун ионлар кам микдорда ҳосил бўлади. Бу эса, ўз навбатида, спектрнинг мураккаблашиб кетмаслигини таъминлайди.

Одатда текширилаётган модда масс-спектрини сезгирлиги юқори бўлган осциллографлар ёрдамида фотоқоғоз ленталарига туширилади. Фотоленталарга туширилган масс-спектр чизикларининг ҳар бири маълум массани билдириб, бу катталиқ m/z — массанинг зарядга нисбати сифатида қабул қилинган. Бу қиймат ионнинг спектрда қайси нуктада жойлашишини белгилайди. Масалан, сирка кислота CH_3COOH нинг спектридаги M^+ 60 m/z , унинг фрагмент ионлари эса 43 m/z , 45 m/z қийматларда кўринади (9- расм).

Молекуляр ва фрагмент ионларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

Масс-спектрни стандарт кўринишга келтириш учун спектрда-

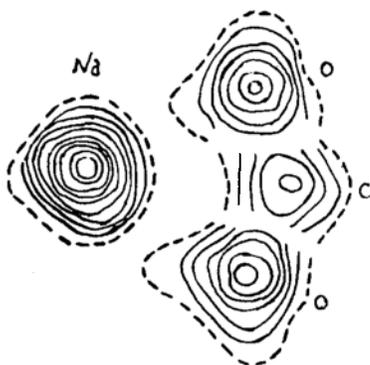


10- расм. Сирка кислота пропаргил эфирининг масс-спектри

РЕНТГЕНТУЗИЛИШ ТАХЛИЛ УСУЛИ

Рентгентузилиш тахлил усули кристалл ҳолатда бўлган бирикмалардаги атомларнинг фазовий жойланишини ўрғанадиган ноёб ва ишончли усулдир. Рентгентузилиш тахлил усули рентген нурларининг дифракцияси ҳодисасига асосланган. Бундай рентген нурларнинг тўлқин узунлиги текшириляётган бирикмалардаги атомлараро масофалар билан ўлчовдош бўлади.

Монокристаллни рентген нурлари билан нурлантирганда бу нурлар атомлар электронлари томонидан таркатилади. Модда орқали тарқалган нурлар тутами — дифракцион нурлар фотопленкада турли даражада қорайган доғлар йиғиндисини ҳолида қайд қилинади. Бу рентгенограмма деб аталади. Одатда рентгенограммалар айланма шаклида жойлашган қорамтир ва оқимтир халқалардан иборат бўлади. Қорамтир ва оқимтир халқаларнинг ўзаро жойлашуви, шунингдек рентгенограмманинг турли ерларида фотопленканинг қорайиш интенсивлиги (тарқалган нурлар интенсивлигига мос ҳолда) кристаллдаги атом ва молекулаларнинг фазовий жойлашувига боғлиқдир.



11- расм. Пенициллиндаги $COONa$ гуруҳининг электрон зичлиги харитаси

Доғларнинг интенсивлигини ва улар орасидаги масофани ўлчаш асосида молекула электрон зичли-

гининг харитаси тузилади. Уларда электрон зичлиги бир хил бўлган нукталар туташ чизикларга бирлаштирилади (II-расм).

Электрон зичлигининг харитаси асосида атомлараро масофалар, валент бурчаклар ҳисоблаб топилади ва молекуланинг фазовий нусхаси тузилади.

Рентгенузулиш таҳлил усули билан жуда кўп мураккаб табиий бирикмалар ўрганилган. Глобуляр оксиллар бўлган миоглобин ва гемоглобиннинг α -спираль тузилиши, V_{12} дармондориси ва инсулиннинг тузилиши, ДНК қўш спиралининг ҳамда лизоцим ферментининг тузилиши ана шу усул билан аниқланган.

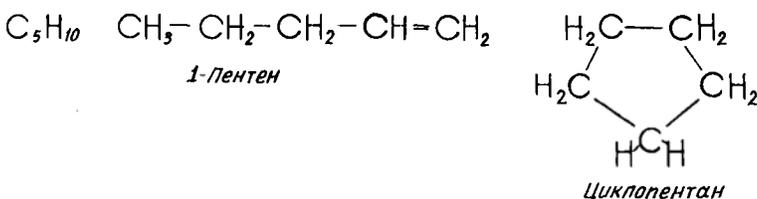
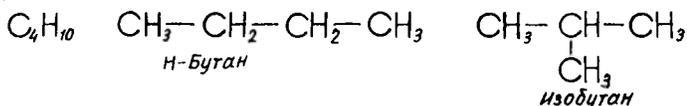
III б о б.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ТУЗИЛИШИ

Органик бирикмаларнинг фазовий тузилишини фазовий кимё ўрганади. Фазовий кимёни уч ўлчовли фазодаги бирикмаларнинг кимёси деб аташ мумкин. Бирикмаларнинг фазовий тузилиши фақатгина моддаларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари билан боғлиқ бўлмай, балки уларнинг биологик фаоллиги билан ҳам ўзаро боғлиқдир. Шунинг учун ҳам бўлажак шифокорлар органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши ва фазовий тузилиш билан биологик фаоллик ўртасидаги боғлиқлик ҳақида тушунчага эга бўлиши керак.

Илгари кўриб ўтилганидек, органик бирикмаларда битта таркибга эга бўлган моддага бир неча хар хил тузилишли бирикмалар тўғри келиши мумкин. Бу ҳодиса изомерия деб, бир хил таркибли хар хил тузилишли бирикмалар эса изомерлар деб аталган эди. Органик кимёнинг ривожланиши жараёнида изомерия тушунчаси чуқурлашиб, фазовий кимё тасаввурлари ҳисобига янги мазмун билан бойиди. Ҳозирги вақтда изомерлар деб таркиби бир хил, аммо табиати ёки атомлар орасидаги боғларнинг кетма-кетлиги ва уларнинг фазода жойланиши билан фарқланадиган бирикмаларга айтилади. Шу таърифга кўра изомерлар иккита асосий гуруҳга бўлинади: **тузилиш изомерлар** ва **фазовий изомерлар**.

Тузилиш изомерлар кимёвий тузилиши билан ўзаро фарқланади, шунинг учун улар тузилиш изомерлари деб аталади. Бутан ва изобутан, 1-пентен ва циклопентан тузилиш изомерларига мисол бўлади:



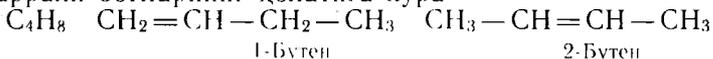
n-Бутан ва изобутан бир хил молекуляр формула C_4H_{10} га эга, улардаги кимёвий боғнинг табиати (σ -боғлар) ҳам бир, бироқ атомлар орасидаги боғларнинг кетма-кетлиги билан фаркланади. 1-Пентен ва циклопентанларнинг таркиби бир хил C_5H_{10} , аммо улар ҳам атомлараро боғларнинг кетма-кетлиги, ҳам боғларнинг табиати билан фаркланади: циклопентанда фақат σ -боғлар мавжуд бўлган ҳолда 1-пентенда ҳам σ -, ҳам π -боғлар мавжуд.

Тузилиш изомерлар қатор гуруҳларга бўлинади:

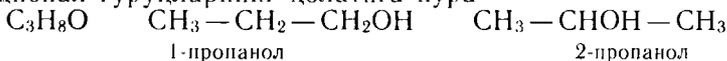
1. **Занжир** изомерияси (юқорида кўриб ўтилган бутан ва изобутан).

2. **Ҳолат** изомерияси:

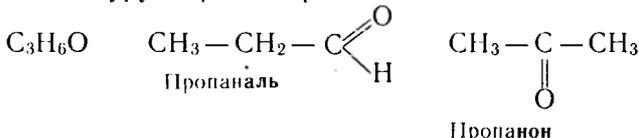
а) каррали боғларнинг ҳолатига кўра



б) функционал гуруҳларнинг ҳолатига кўра



3. Функционал гуруҳлар изомерияси



Тузилиш изомерия органик бирикмаларнинг кўп сонлигининг сабабларидан биридир. Масалан, $C_{13}H_{28}$ таркибли тўйинган углеводородга 802 та, $C_{20}H_{42}$ таркибга эса 366319 та изомер тўғри келади.

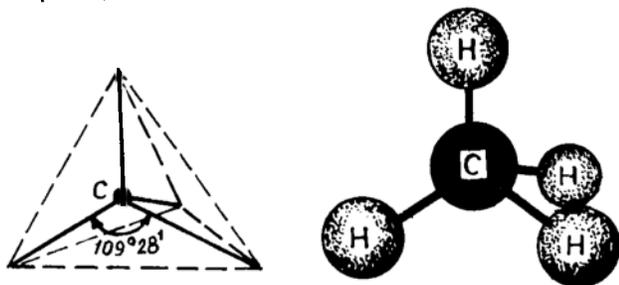
Фазовий изомерлар молекуладаги атомлар ёки атомлар группасининг фазовий жойланиши билан тафовут қилинади. Фазовий кимёда фазовий тафовутларни тасвирлаш учун иккита энг муҳим тушунчалар — **конфигурация** ва **конформациялардан** фойдаланиди.

Шундай қилиб, изомерларнинг таснифини умумий тарзда қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



Фазовий кимёнинг асосида **углерод атомининг тетраэдрик конфигурацияси** хақидаги Вант-Гоффнинг (1874) гипотезаси ётади. Бу гипотеза рентгенография ва электронография каби замонавий усуллар билан тўлиқ тасдиқланган.

Агар углерод атомидаги тўртта ўринбосарнинг ҳаммаси бир хил бўлса, у ҳолда углерод атомининг фазовий нусхаси тўғри **тетраэдр** бўлиб, унинг марказида углерод атоми, учларида эса ўринбосарлар жойлашган бўлади. Бундай жойлашишда валент бурчаклар $109^{\circ} 28'$ га тенг бўлади. Бундай бурчакни нормал бурчак деб аташ кабул қилинган. Метан CH_4 углерод (IV)-хлорид CCl_4 каби молекулаларда углерод атомининг фазовий нусхаси тўғри тетраэдр бўлади (12- расм).



12- расм. Метан молекуласидаги sp^3 -гибридланган углерод атомининг тетраэдрик конфигурацияси

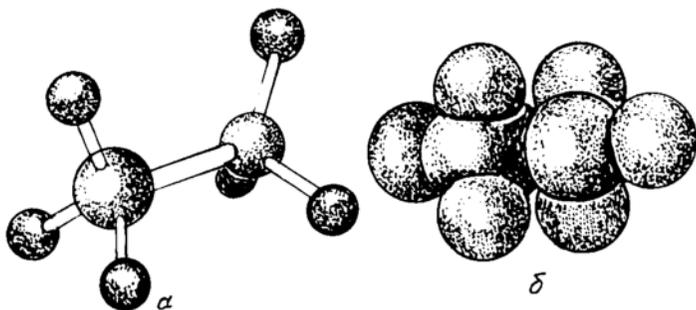
Углерод атоми билан бириккан ўринбосарлар бир хил бўлмаган ҳолларда валент бурчаклар нормал ҳолатдан бир неча градусга огиши мумкин. Масалан, метилхлорид CH_3Cl да углерод атоми тетраэдрик конфигурацияга эга бўлса ҳам, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ даги валент бурчак 111° га тенг бўлади. Тўйинган углеводородларда углерод атомлари орасидаги валент бурчаклар 111° -- 113° оралиғида ётади.

sp^3 -Гибридланган ҳолатдаги углерод атоми тетраэдрик конфигурацияга эга бўлгани учун, бундай углерод атоми яна тетраэдрик углерод атоми деб ҳам аталади. Тетраэдрик углерод атоми тўйинган углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари учун характерлидир.

sp^2 -Гибридланган ҳолатдаги углерод атомида учта ўринбосар углерод билан бир текисликда ётади. Бундай углерод атоми ва унинг боғларининг жойлашишига нисбатан ясси конфигурация деб аталадиган ибора қўлланилади.

МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ НУСХАЛАРИ ВА ФАЗОВИЙ КИМЕВИЙ ФОРМУЛАЛАР

Органик молекулаларнинг фазовий тузилиши ҳақидаги образли тасавурни молекуляр нусхалар беради. Молекуляр нусхаларнинг бир неча тури маълум бўлиб, уларнинг энг оддийси **шар-стерженли** нусхалардир. Бундай нусхалар атомларнинг фазода ўзаро жойлашишини кўрсатса-да, молекула ичидаги бўшлиқни тўлганлиги ҳақида тўғри тасавурларни бермайди (12- расм). Шар-стерженли нусхаларда валент бурчакларни ва оддий боғлар атрофидаги айланишни яққол кўрсатиш мумкин (13- расм, а).



13- расм. Молекуляр нусхалар. Тушунтирили матнда берилган

Атомлараро масофаларни ҳисобга олган ҳолда молекула ичидаги бўшлиқни тўлганлигини кўрсатиш учун Стюарт-Бриглеб нусхалари (13- расм, б) қулайдир. Стюарт-Бриглеб нусхаларида валент бурчаклар билан бир каторда атомлар шакли, атомлараро масофалар ҳам акс этирилган, бирламчи, иккиламчи, учламчи ва ароматик боғлар билан бириккан углерод атомларининг, шунингдек оддий ёки қўш боғ билан бириккан кислороднинг шакллари алоҳида-алоҳида кўрсатилган.

Кейинги йилларда янада такомиллаштирилган, 1952 йилда Хартли ва Робинзон томонидан эълон қилинган маълумотлар асосида ясалган Куртольд нусхасидан фойдалана бошланди. Бу нусхалар атомлар шакли ва аниқ ўлчамларини акс эттириш билан бирга жуда эгилувчан бўлиб, валент бурчакларининг озгина ўзгаришини ҳам кўрсатишга имкон беради.

Молекуляр нусхалар макромолекулаларнинг фазовий тузилишини ўрганишда айниқса фойдалидир.

Молекуланинг фазовий тузилишини текисликда (коғозда) ифодалаш учун **фазовий кимёвий** формулалардан фойдаланилади. Фазовий кимёвий формулаларнинг кўринишларидан бири перспектив формулалардир. Ундан ташқари, энантиомерларни текисликда ифодалаш учун **Фишернинг тасвирий** формулаларидан, конформацияни ифодалашда эса **Ньюменнинг тасвирий** формулаларидан фойдаланилади. Бу формулалар ва уларни ҳосил қилиш усуллари билан тегишли мавзуларда танишиб чиқамиз.

КОНФОРМАЦИЯ

Маълумки, фазовий изомерлар бир-биридан фақат атомлар ёки атомлар гуруҳининг фазода жойланиши билан фарқланади. Бунга молекулаларнинг ҳар хил конфигурацияга ёки ҳар хил конформацияга эга бўлиши сабаб бўлади. Атомларнинг молекула ичида фазода бир ёки бир неча σ -боғлар атрофида айланишидан ҳосил бўладиган молекулаларнинг турли ҳолатларига **конформация** деб аталади. Бинобарин конформацион изомерлар (конформерлар) — бу фазовий изомерлар бўлиб, улар орасидаги фарқ молекуланинг айрим

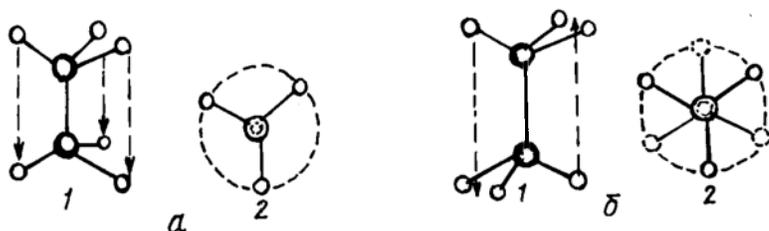
қисмларини оддий бог атрофида айланиши натижасида келиб чиқади. Конформацион изомерларга этаннинг тўсилган ва тўхтатилган конформациялари, циклогексаннынг *кресло* ва *қайиқ* шакллари мисол бўлади. Конформацион изомерларни алоҳида ажратиб олиб бўлмайди, улар факат физикавий усуллар ёрдамида аниқланади.

ОЧИК ЗАНЖИРЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ

Тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторида этандан бошлаб оддий углерод-углерод σ -боғи атрофида эркин айланиш имконияти пайдо бўлади. Бундай эркин ҳаракат қилишнинг сабаби айланиш жараёнида бог ҳосил қилувчи sp^3 -гибрид орбиталларнинг қопланиш даражасининг ўзгармаслигидир. Шундай айланиш натижасида буриლაётган углерод атомларидаги ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиши ўзгаради. Бунда вужудга келган бурилиш бурчаги торсион бурчак дейилади. Торсион бурчакнинг кийматиға боглиқ ҳолда молекула ҳар хил геометрик шаклларга, яъни конформацияларга эга бўлади. Шундай қилиб, ҳар хил конформацион изомерлар (конформерлар) вужудга келади. Конформацион изомерларнинг бир-бирига ўтишида боғлар узилмайди.

Ўринбосарлар фазода бир-бирига нисбатан энг яқин ҳолатда турган конформациялар энг юқори энергияга эга бўлади ва **тўсилган** конформациялар дейилади.

Ўринбосарлар фазода бир-бирига нисбатан энг узоқ ҳолатда жойлашган конформациялар энг кам энергияга эга бўлади ва **тўхтатилган** конформациялар дейилади. Юқорида айтилганларни этан молекуласи мисолида кўриб чиқиш мумкин. Этан молекуласи метил группаларининг бемалол айлана олиши туфайли сон-саноксиз конформацияларга эга. Иккита метил группанинг водород атомлари бир-бирининг устида жойлашган бўлса тўсилган конформация деб аталадиган энг бекарор фазовий ҳолат намоён бўлади (14-расм, а). Бу конформациянинг бекарорлигига асосий сабаб, ундаги бир-биридан қочишга интилаётган водород атомларининг энг яқин масофада жойлашганлигидир. Бу атомларнинг бир-биридан қочиши туфайли этаннинг тўсилган конформацияси бошқа конформация-



14-расм. Этаннинг тўсилган (а) ва тўхтатилган (б) конформациялари: 1- нусхаларнинг ён томондан кўриниши; 2- юқоридан кўриниши

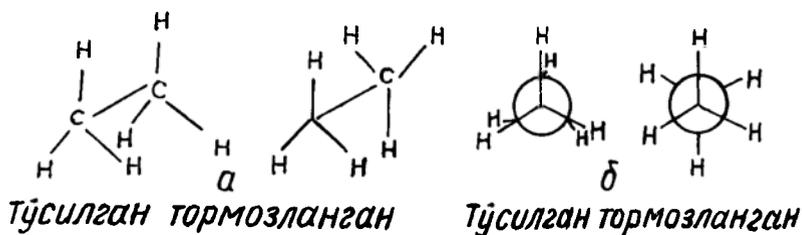
ларга, пировардида эса энг баркарор конформацияга ўтади. Бу ҳолатда битта метил гуруҳнинг водород атоми бошқа метил гуруҳнинг иккита водород атомлари ўртасида турибди деб фараз қилиш мумкин (14- расм, б). Баркарор конформацияда битта метил гуруҳнинг водород атомлари бошқа метил гуруҳ водород атомларидан энг узоқ масофада жойлашган бўлади.

Метил гуруҳ эркин айланаётганда этан молекуласи кўп вақт баркарор конформацияда турганлиги учун, бу конформация **тўхтатилган** конформация дейилади.

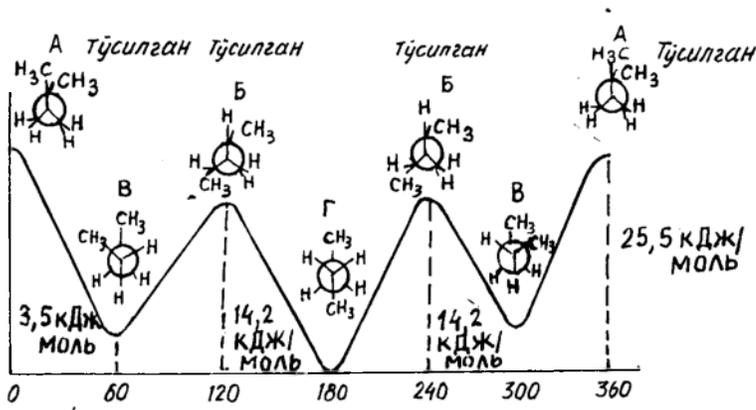
Термодинамик ва спектроскопик усуллар билан тўсилган ва тўхтатилган конформацияларнинг бир-бирига айланиш энергияси топилган, у 3 ккал/моль ёки 12 кДж/моль га тенг. Бу киймат энергия нисбатан кичик бўлганлиги учун хона ҳароратида ҳам «а» ва «б» конформациялар бир-бирига ўта олади. Ана шунинг учун ҳам бу изомерларни алоҳида ажратиб олиб бўлмайди. 12 кДж/моль энергия айланишнинг энергетик тўсиғини ташкил қилади ва у боғлар устма-уст турганда улар орасидаги электронларнинг ўзаро итарилиши билан боғлиқ. Устма-уст турган боғларнинг ўзаро таъсирланиши натижасида ҳосил бўлган кучланиш торсион кучланиш ёки Птитцер кучланиши деб аталади.

Ҳозирги вақтда конформациялар Ньюменнинг тасвирий формуллари билан ифодаланади. Конформацияни проекция текислигига ўтказилганда кузатувчи молекулага C—C боғи бўйлаб қарайди. Бунда кузатувчига яқин углерод атоми нукта билан, узоқдагиси эса айлана (доира) билан тасвирланади. Ҳар бир углерод атомининг учта валентлиги чизикчалар кўринишида тасвирланади. Бунда яқин турган углерод атомининг валентликларини тасвирлайдиган чизикчалар айлана марказидан тарқалса, узоқда жойлашган углерод атомининг валентликларини ифодалайдиган чизикчалар айланадан чиқиб туради. Масалан, этаннинг юқорида кўрсатилган тўсилган ва тўхтатилган конформациялари Ньюменнинг тасвирий формуллари билан қуйидагича ифодаланади (15- расм).

Этан конформациялар ҳолида бўла оладиган энг оддий бирикмадир. Мураккаброк тузилган бирикмаларда катта ҳажмли ўринбосарларнинг ўзаро бир-бирдан итарилиши содир бўлади, бу эса система энергиясини оширади. Ўринбосарлар шу ўринбосарлар ван-



15- расм. Этан молекуласининг тўсилган (1) ва тўхтатилган (2) конформацияларининг Ньюменнинг тасвирий формуллари билан ифодалаш: а — перспектив формуллари; б — Ньюменнинг тасвирий формуллари.



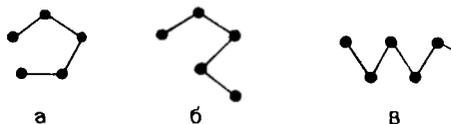
16-расм. n-Бутан потенциал энергиясининг C—C бог атрофида бурилмиш бурчаги билан боғлиқлиги

дер-ваальс радиусларининг йиғиндисига тенг масофага жойлашганда вужудга келадиган кучланиш **ван-дер-ваальс** кучланиш деб аталади. Этан ва пропан молекуласидаги ўринбосарлар (H ва CH₃) хажми кичик бўлган учун уларда ван-дер-ваальс кучланиш йўқ деб қаралади. Аммо бундай кучланиш бутанда пайдо бўлади, чунки унинг молекуласида иккита CH₃ гурушлар бор.

Тўрт ва ундан ортиқ углерод атомига эга бўлган углеводородлар ва бошқа органик бирикмалар, фақат водород атомининг хилма-хил фазовий ҳолатига эмас, балки углерод занжирининг ҳар хил шаклига боғлиқ бўлган турли конформацияларда бўлиши мумкин. n-Бутаннинг марказий C—C боғи атрофида 360° га тўлиқ айланганда олти асосий конформация вужудга келади. 16-расмда n-бутан молекуласи бўлиши мумкин бўлган асосий ҳолатлар ва бутан энергиясининг бурилиш бурчаги билан боғлиқлиги ифодаланган. Кўришиб турибдики, бутан молекуласида энергетик минимумлар иккита. Демак, бутан иккита барқарор конформацияга эга, булар тўхтатилган ёки *анти*- (Г) ва бурилган ёки *гош*- (Б, Д) конформациялар дейилади. Бу икки барқарор ҳолат конформацион изомерлар бўлиб, уларнинг энергияларидаги фарқ 3,5 кДж/моль га тенг. Бурилган шаклларнинг ўзи иккита ва улар бир-бирининг кўзгудаги акси бўлган учун энантиомерлар деб ҳам аталади. *Анти*-ва *гош*-конформациялар диастереомерлар дейилади.

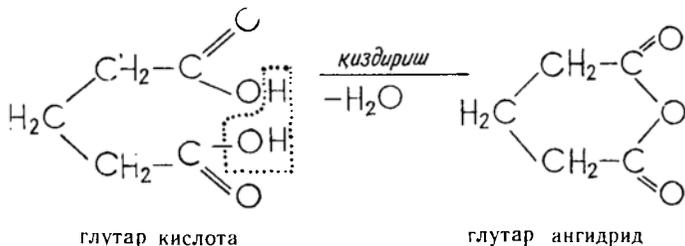
Расмда келтирилган конформациялардан иккитаси (А ва В, Д) тўсилган конформациялардир. А конформацияда иккита метил гуруҳ, В, Д конформацияларда эса CH₃ ва H бир-бирига нисбатан тўсилган ҳолатда турибди. Шунинг учун тўсилган конформация А энг кўп энергияга эга.

Узун углерод занжирида бурилиш бир неча C—C боғлар атрофида содир бўлиши мумкин. Шу туфайли углерод занжири турли конформацияларга эга бўлиши мумкин. Шулардан кескинчсимон (а), мунтазам эмас (б) ва эгри-бугри (в) конформацияларни кўрсатиш мумкин:



Рентгенографик маълумотлар алканларнинг узун углерод занжирлари эгри-бугри конформацияга эга эканлигини кўрсатди. Чунончи, пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеарин $C_{17}H_{35}COOH$ кислота-ларнинг узун углерод занжирлари эгри-бугри конформация холида липидлар таркибига кириши аниқланган.

Эгри-бугри конформацияда бир-бирдан узок жойлашган углерод атомлари кискичсимон конформацияда фазода яқинлашади. Айниқса биринчи ва бешинчи ёки биринчи ва олтинчи углерод атомлари фазода яқинлашиб қолади. Шу туфайли яқинлашган углерод атомларидаги функционал гуруҳлар ўзаро реакцияга киришиши ва натижада ҳар хил ҳалқали ҳосилалар олинishi мумкин. Масалан, глутар кислота киздирилганда, ундаги карбоксилларнинг фазода яқин жойлашганлиги туфайли, осонлик билан сув молекуласини йўқотади ва ҳалқали глутар ангидридга айланади:



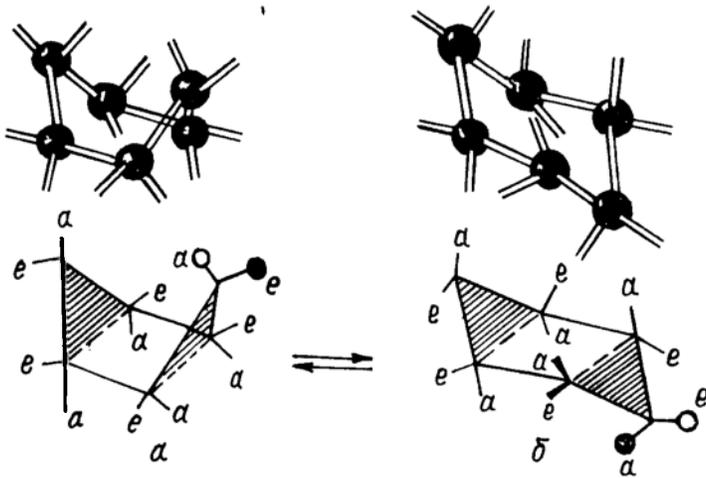
Ҳалқали ангидридлар, эфирлар, амидлар ва бошқа ҳалқали ҳосилалар вужудга келишига олиб келадиган ички молекуляр реакциялар органик кимёда анчагина кенг тарқалган. Бу термодинамик турғун бўлган беш ва олти аъзоли ҳалқаларнинг осон ҳосил бўлиши билан боғлиқдир.

ҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ

Ҳалқали бирикмаларнинг конформациясини дастурда кўзда тутилган циклогексан конформацияси мисолида кўриб чиқамиз.

Циклогексан конформацияси. Олти аъзоли ҳалқа бурчак ва торсион кучланиши туфайли ясси бўлиб, бир текисликда ётиши мумкин эмас. Шунинг учун ҳам циклогексан ҳалқаси учта текисликда ётади. Саксе ва Мор назариясига кўра циклогексаннинг фазовий конформерлари «*кресло*» ва «*қайиқ*» шаклида бўлади (17-расм). а — «*қайиқ*» шакл бўлиб, кўпинча яна С — шакл, б — «*кресло*» шакл бўлиб, кўпинча яна z-шакл деб аталади.

17-расмда кўрсатилганидек бу шакллар молекуланинг қисмлари эгилганда бирдан иккинчисига ўтиб туради. *Кресло* шакли кўп-



17- расм. Циклогексанининг конформациялари: а «қайиқ» шакл; б «кресло» шакл.

рок тургун бўлганлиги учун оддий шароитда фақат циклогексан молекулалари 1-фонзигина қайиқ конформацияда бўлади. Қайиқ конформацияга эга бўлган молекулаларда ўзаро бир-бирдан кочишга интиладиган водород атомлари сонининг кресло конформациядагига нисбатан кўплиги қайиқ конформациянинг тургун бўлмаслигига сабаб бўлади. Қайиқ конформациясининг энергияси кресло конформацияси энергиясига нисбатан 35 кДж/моль га кўп. Шунинг учун ҳам уй хароратида циклогексан молекулаларининг 99 фонзи кресло конформациясида бўлади.

Хар иккала конформацияда циклогексан молекуласидаги 12 та углерод-водород боғини икки гуруҳга бўлиш мумкин. Булардан олтитаси циклогексан ҳалқасининг ён томонларига йўналган бўлиб, *экваториал* боғлар (е-боғ) дейилади. Қолган олтитаси *аксиал* боғлар (а-боғ) дейилади (17- расм).

Шундай қилиб, ҳар бир углерод атомида водородни бириктирган битта аксиал ва битта экваториал боғлар бўлар экан.

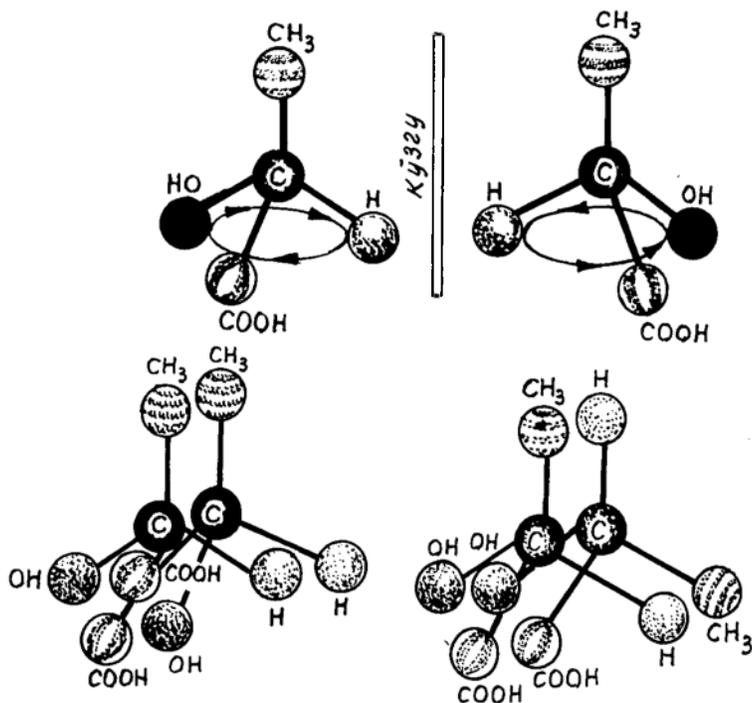
Конформацион таҳлил органик кимёда катта аҳамиятга эга. Бирикмаларнинг хоссалари уларнинг молекула тузилиши, кўпинча, шакли билан боғлиқ. Атом оддий боғлар атрофида бурилганда молекуланинг шакли ҳам ўзгаради. Демак, бирикманинг хоссаларини ифодалаш учун унинг конформациясини билиш зарур.

КОНФИГУРАЦИЯ

Конфигурация фазода молекуладаги атомларнинг маълум тартибда жойланишидир. Бир хил таркибга ва бир хил кимёвий тузилишга эга бўлган органик бирикмалар конфигурацияси билан фарқланиши мумкин. Бундай бирикмалар конфигурацион изомерлар деб аталади.

Хираль молекулалар. Органик кимёда симметрия текислигига эга бўлмаган органик молекулалар ҳам мавжуд. Бундай молекулалар ўзининг кўзгудаги аксининг устига тўлиқ тушмайди. Органик молекуланинг бу хоссаси хираллик деб, молекуланинг ўзи эса — хираль молекула деб аталади (грекча *cheir* — қўл сўзидан олинган). «Хираллик» ибораси қандайдир иккита нарса бир-бирига нисбатан худди чап ва ўнг қўллар каби муносабатда эканлигини аниқлатади, яъни улар бир-бирига нисбатан нарса ва унинг кўзгудаги акси каби бўлиб, бир-бирининг устига сира тўлиқ тушмайди. Атрофимизда хираль объектлар кўп учрайди: бир жуфт ботинка, бир жуфт қўлқоп, оёқларнинг товони, чап ва ўнг кулок ва хоказо. Чап қўлга ўнг қўлқопни кийдириш мумкин эмаслиги, нарса ва унинг кўзгудаги аксининг бир-бирининг устига тўлиқ тушмаслигига яққол мисол бўлади. Шундай қилиб, хираллик биринчи навбатда кимёвий эмас, балки геометрик тушунчадир.

Молекуланинг хираллигини аниқлаш учун, аввало, шу молекула ва унинг кўзгудаги аксининг нухасини тузиш, сўнгра эса уларнинг фазода бир-бирининг устига тўлиқ тушмаслигига ишонч ҳосил қилиш лозим (18- расм). Бу усул молекула хираллик хоссасига эгами ёки йўқми деган саволга аниқ жавоб беради, аммо у унча қулай эмас. Бирмунча малакага эга бўлинса, нухаларни тузмасдан ҳам, фазовий



кимёвий формулалар асосида симметрия текислигининг мавжудлиги ёки йўқлиги, яъни органик молекуланинг хираллиги ҳақида хулоса чикариш мумкин.

Энг оддий ҳолда молекула хираль бўлиши учун унда хираллик маркази бўлиши керак. Тўртта ҳар хил ўринбосарлар тутган sp^3 -гибридланган атом (углерод, азот, крёмний, германий ва бошқалар) хираллик маркази бўлади. Бундай атом хираль атом дейилади. Органик бирикмалар ичида углероднинг хираль атомини сақлаган бирикмалар энг катта аҳамиятга эга. Бундай углерод атомда симметрия элементлари йўқлиги туфайли уни яна **асимметрик** углерод атоми дейилади ва C^* каби белгиланади.

Аксарият кўпчилиқ ҳолларда молекулада хираль атомнинг мавжудлиги шу молекуланинг хираллигини кўрсатади. Бирок шуни ҳам эсда сақлашимиз керакки, хираллик марказининг мавжудлиги молекулада хираллик намоён бўлишининг бирдан-бир ва етарли шарти эмас. Кейинчалиқ молекуласида иккита хираль углерод атомларининг мавжудлигига қарамай, умуман симметрия текислигига эга ва шунинг учун ҳам ахираль бўлган бирикмалар ҳам учрашини кўрамиз.

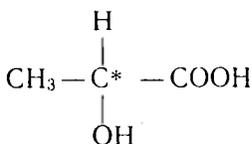
БИТТА ХИРАЛЛИК МАРКАЗИ САҚЛАГАН ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРЛАР

Сут кислота (2-оксипропан кислота) $CH_3-C^*HON-COON$ битта хираллик маркази сақлаган табиий фазовий изомерлар жуфтига анъанавий мисол бўлади. Сут кислота биринчи марта 1780 йили немис кимёгари Шееле томонидан ачиган сутдан ажратиб олинган. Шунинг учун ҳам у сут кислота ёки **ачиган сут кислота** деб аталган. Сут кислота ачиган қарамда, тузланган бодрингда ва ҳоказоларда учрайди.

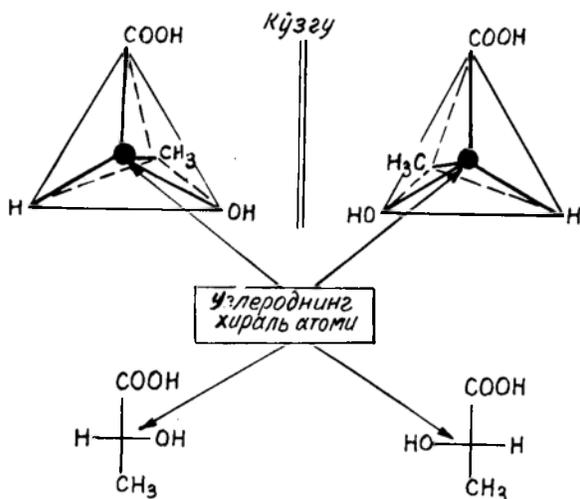
Бирмунча кейинроқ, 1804 йилда швед кимёгари И. Берцелиус сут кислотага ўхшаш модданинг мускул тўқималарида мавжудлигини аниқлади. 1832 йилда немис олими Ю. Либих бу моддани мускул тўқималаридан ажратиб олди ва унга **гўшт-сут кислота** деб ном берди. Гўшт-сут кислота таркиби ва тузилишига кўра ачиган сут кислотага ўхшаш эди. Бирок бу кислоталарнинг хоссаларида фарқ ҳам бор эди — ачиган сут кислота оптик фаолликка эга бўлмаган ҳолда, гўшт-сут кислота кутбланган нур текислигини ўнгга буриш хоссасига эга эди $[\alpha]_D^{22} = +2,6^\circ$ (2,5 % ли сувли эритма).

Нихоят, шакар моддалар махсус микроорганизм (*Bacillus acidi laevolactici*) ёрдамида бижғитилганда сут кислотанинг учинчи хили олинди ва у **махсус сут кислота** деб аталди. Махсус сут кислота кутбланган нур текислигини чапга буриш хоссасига эга бўлиб, бундаги буриш бурчаги гўшт-сут кислота ўнгга бурадиган бурчакка айнан тенг $[\alpha]_D^{22} = -2,6^\circ$ (2,5 % ли сувли эритма). Шундай қилиб, юқорида ҳосил қилинган уч хил сут кислота таркиби ва тузилиши жиҳатдан бир-бирига ўхшаш бўлиб чиқди. Улар кимёвий хоссалари жиҳатидан ҳам фарқланмайди. Аммо бу кислоталар оптик фаоллиги

билан фарқланади. Сут кислоталарнинг физикавий хоссасидаги бу фарқни оптик изомерия ёрдамида батафсил тушунтирилади. Сут кислота формуласидан кўриниб турибдики, унинг молекуласида карбоксил, водород, метил группа ва гидроксил билан боғланган асимметрик углерод атоми бор:



Фазода атом ва атомлар гуруҳининг асимметрик углерод атомни атрофида турлича жойлашганлиги сут кислота молекулаларининг тетраэдрик нусхасида яхши тасвирланган (19- расмнинг юқорисига қаранг).



19- расм. Сут кислотанинг энантиомерлари. Тушунтириш матнда берилган.

Изомерларнинг ҳар иккала нусхаси бир-бирига жуда ўхшаш, аммо синчиклаб қаралганда улар бир-бирининг кўзгудаги тасвири эканлиги сезилади. Шунинг учун ҳам фазовий изомериянинг бу тури оптик изомерия дейилади. Шундай қилиб, оптик изомерия — фазовий изомериянинг бир тури бўлиб, у фазода асимметрик углерод атоми атрофида тўртта турли атом ва атомлар гуруҳларининг турлича жойланишига боғлиқ ва бу ҳар иккала изомер бир-бирига худди нарс ва унинг кўзгудаги тасвири сингари ўхшашлиги билан изоҳланади. Ҳар иккала изомер оптик фаолликка эга бўлиб, улар ёруғлик нурининг қутбланиш текислигини маълум бурчакка — бири ўнгга, иккинчиси чапга буради.

Демак, сут кислотанинг икки тури, яъни гўшт-сут кислота ва махсус сут кислота бир-бирининг кўзгудаги оксидир, яъни улар энантиомерлардир. Энантиомерлар — молекулаларни ўзаро нарса ва унинг кўзгудаги тасвири каби бўлган фазовий изомерлардир.

Энантиомерлар бир-бирига жуда ўхшаш бўлса-да, айнан бир хил эмас, чунки бир изомернинг молекуляр нухаси ҳамма функционал гуруҳлари билан иккинчи изомер нухасининг функционал гуруҳларига мос тушмайди. Энантиомерлар ёки оптик антиподлар орасидаги бу фарқни яққол кўрсатиш учун уларнинг тасвирий ёки конфигурацион формулаларини ҳосил қилинади. Энантиомерларни текисликда тасвирлаш учун Фишернинг тасвирий формулаларидан фойдаланилади. Бунда коғоз текислигига тетраэдрнинг тасвири туширилади. Тетраэдрнинг уч ўлчовли фазода қандай жойлашганлиги ва уни кузатувчи қайси томондан кузатаётганлигига боғлиқ ҳолда битта бирикма учун бир печатасвир (проекция) олиниши мумкин. Шунинг учун тетраэдрни жойлаштириш қоидаларига риоя қилиш керак. Масалан, оксикислоталар (шунингдек аминокислоталар, галогенкислоталар) да тетраэдр шундай жойлаштириладики, бунда карбоксил гурӯппа тетраэдрнинг юқорисида, кузатувчи томонга қараган горизонталь қиррада эса водород атоми ва гидроксил (шунингдек амин гуруҳ, галогенлар) жойлашган бўлади.

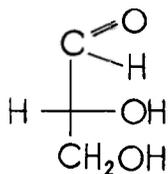
Тетраэдрнинг марказида жойлашган асимметрик углерод атоми тасвирда шу углеродни карбоксил билан боғлаб турган вертикаль чизикнинг горизонталь чизик билан кесишган нуктасида жойлаштирилади ва символ билан белгиланмайди. Горизонталь чизикда кузатувчи томонга қараган ўринбосарлар, вертикаль чизикнинг юқорисида карбоксил гурӯппа, пастига эса кузатувчидан узокда жойлашган ўринбосар қўйилади. Натижада сут кислота энантиомерларининг Фишернинг тасвирий формулалари билан ифодаланган тасвири ҳосил қилинади (19-расмнинг пастига қаранг).

Бу формулалардан кўриниб турибдики, асимметрик углерод атомига бириккан водород ва гидроксил турлича жойлашгандир. Бу эса сут кислота тасвирий формулаларининг бир-биридан фарқ қилишини кўрсатади. Бундан ташқари, водороддан бошлаб карбоксил гурӯппа орқали гидроксил гурӯппа томон стрелка ўтказилганда уларнинг бир-бирига қарама-қарши йўналганлигига амин бўламан.

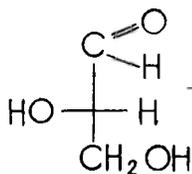
Хўш, қайси бир тасвирий формулага ўннга бурувчи изомер — гўшт-сут кислота, қайси бирига чапга бурувчи изомер — махсус сут кислота тўғри келади?

Бу муаммони ҳал қилиш учун сут кислота энантиомерларининг конфигурациясини ўннга ва чапга бурувчи *D* — (*dextrum* — ўнг) ва *L* — (*laevus* — чап) глисерин альдегиднинг конфигурацияси билан таққосланади:

1906 йили рус олими М. А. Розанов оптик фаол моддаларнинг нисбий конфигурациясини аниқлаш учун **конфигурацион стандарт** сифатида глисерин альдегиднинг энантиомерларини тақлиф қилди.

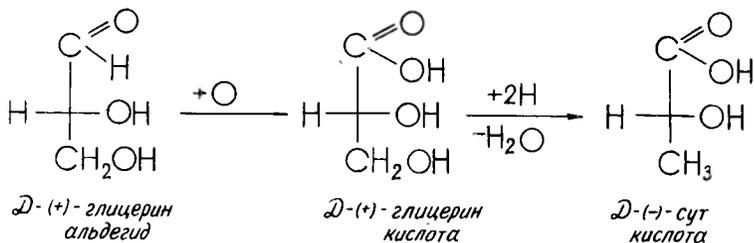


D-(+)-глицерин альдегид



L-(-)-глицерин альдегид

Оптик фаол моддани глицерин альдегид билан таккослаш у ёки бу кимёвий ўзгариш ёрдамида амалга оширилади, масалан *D*-глицерин альдегид *D*-сут кислотага айлантиради:

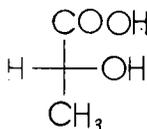


D-(+)-глицерин альдегид

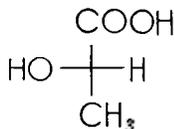
D-(+)-глицерин кислота

D-(-)-сут кислота

Демак, махсус сут кислотага *D*-конфигурация, гўшт-сут кислотага эга *L*-конфигурация тўғри келади:



D-(-)-сут кислота
(махсус сут кислота)



L-(+)-сут кислота
(гўшт-сут кислота)

Сут кислота учинчи турининг, яъни оптик фаол эмас ачиган сут кислотанинг тузилишини Л. Пастер аниқлади. Оптик фаол эмас сут кислота тенг микдордаги ўнг ва чапга бурувчи изомерларнинг аралашмасидан ташкил топган, уларнинг молекулалари жуфт-жуфт бўлиб бириккандир. Бундай бирикишда бир изомер молекуласининг ўнгга буриши бошқа оптик актив изомернинг чапга буриши билан тамоман йўқотилади — натижада модда оптик фаол бўлмай қолади. Демак, ачиган сут кислота рацемат экан.

НИСБИЙ ВА АБСОЛЮТ КОНФИГУРАЦИЯ

Абсолют конфигурацияни, яъни фазода хираль марказ атрофида ўринбосарларнинг хақиқий жойланишини аниқлаш имконияти фақат замонавий физик-кимёвий усуллар, жумладан рентгенузулини тахлил усули вужудга келгандан кейин яратилди. Абсолют конфигурацияси аниқланган биринчи бирикма (+)-вино кислота бўлди.

Абсолют конфигурацияни топиш анча сермеҳнат ва мураккаб жараёндир. Бирок кўпдан-кўп бирикмаларнинг ҳар бири учун абсолют конфигурацияни топишга эҳтиёж ҳам йўқ. Бир неча бирикмаларнинг абсолют конфигурацияси аниқлангандан келин келган бирикмаларнинг конфигурациясини э т а л о н бирикмаларнинг абсолют конфигурацияси билан таққослаб аниқлаш имконияти тугилди. Ана шу йўл билан аниқланган конфигурация нисбий конфигурация деб аталади.

Юкорида кўриб ўтганимиздек, М. А. Розанов ана шундай эгалон бирикма **конфигурацион стандарт** сифатида ўнгга ва чапга бурувчи глицерин альдегидларни таклиф қилди. Бунда у ихтиёрий равишда глицерин альдегиднинг ўнгга бурувчи энантиомери *D*, чапга бурувчи энантиомери эса *L*-конфигурацияга эга деб қайд қилди.

(+) - Глицерин альдегид учун ихтиёрий равишда қайд этилган *D*-конфигурация кейинчалик тажриба йўли билан тасдиқланди ва у абсолют конфигурация деб эътироф этилди. Шундай қилиб, *D* ва *L* бош ҳарфлари фазовий кимёвий номилар мажмуининг белгилари бўлиб қолди. Ҳозирги вақтда молекуласида хираллик маркази бўлган бирикмалар *D*-ва *L*-фазовий кимёвий қаторларга бўлинади. Агар Фишнернинг тасвирий формуласида —ОН, —NH₂, галогенлар каби функционал гуруҳлар вертикаль чизикнинг ўнг томонида, водород атоми эса чап томонида жойлашса, бундай бирикмалар *D*-фазовий кимёвий қаторга, аксинча жойлашганда эса *L*-фазовий кимёвий қаторга киритилади.

Шуни айтиш керакки, буриш белгиси билан конфигурация орасида узвий боғлиқлик йўқ, ҳамавақт ҳам *D*-қатордаги моддалар ўнгга, *L*-қатордаги моддалар чапга буравермайди, чунки буриш фақат атомлар ва атом гуруҳларининг умумий жойлашишига эмас, балки қайси гуруҳнинг хираллик маркази билан боғланганлигига боғлиқ. Масалан, водород ва гидроксил гуруҳларнинг хираль углерод атомига нисбатан қандай жойлашишига қараганда *D*-сут кислота *D*-глицерин альдегидга ўхшайди, аммо *D*-глицерин альдегид ўнгга (+), *D*-сут кислота эса чапга (—) буради. *L*-глицерин альдегид ва *L*-сут кислоталар ҳам Н ва ОН ларнинг бир хил жойлашганлигига қарамай қутбланиш текислигини қарама-қарши томонга буради.

Шундай қилиб, фақат конфигурацияни эмас, балки қутбланиш текислигини буришни ҳам ифодалаш лозим бўлса, моддалар номининг олдига *D* ёки *L* ҳарфигина эмас, балки ўнгга буришни ифодаловчи (+) ёки чапга буришни ифодаловчи (—) ишоралар ҳам қўйилади.

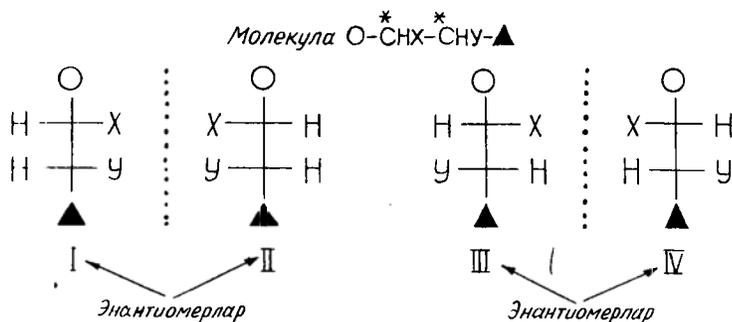
БИР НЕЧА ХИРАЛЛИК МАРКАЗИ САҚЛАГАН ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРЛАР

Кўпгина биологик муҳим моддалар ўз молекуласида бирдан ортиқ хираллик марказини сақлайди. Молекула битта хираллик марказига эга бўлса иккита фазовий изомерга, иккита хираллик марказига эга бўлса тўртта фазовий изомерга эга бўлиб, хираллик марказларининг сони ортиб бориши ҳисобига фазовий изомерлар сони ҳам тезда кўпайиб боради. Хираллик марказларининг сони бир неча бўлса, фазовий изомерларнинг сони қуйидаги Вант-Гофф формуласи бўйича ҳисобланади:

$$N = 2^n$$

Бунда N -фазовий изомерларнинг сони, n -молекуладаги хираллик марказларининг сони.

Иккига хираллик марказига эга бўлган молекула учун қуйидаги фазовий изомерлар бўлиши мумкин:



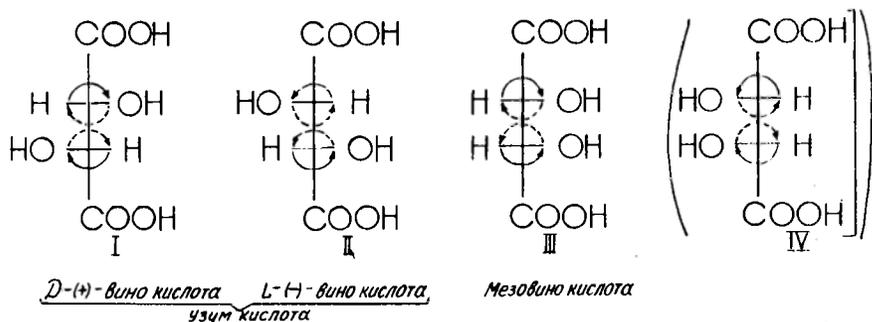
Бунда I ва II энантиомерлар бир хил физикавий ва кимёвий хоссаларга эга бўлиб, фақат қутбланган нур сатҳини буриш бурчагининг ишораси билан фарқланади: бири канча градусга ўнгга бура, иккинчиси шунча градусга чапга буради. Худди шунга ўхшаш III ва IV энантиомерлар ҳам бир хил хоссага эга бўлган ҳолда фақат оуриш бурчагининг ишораси билан фарқланади.

I фазовий изомер III ва IV фазовий изомерларнинг кўзгудаги тасвири эмас. Шунинг учун I ва III, шунингдек I ва IV стереоизомерлар ўзаро диастереомерлар деб аталади. Бири иккинчисининг кўзгудаги тасвири бўлмаган ва ҳар хил физикавий ҳамда кимёвий хоссаларга эга бўлган фазовий изомерлар диастереомерлар деб аталади. Бу диастереомерларда хираллик маркази билан σ -боғлар орқали боғланган ўринбосарларнинг фазовий жойлашиши кўриб чиқилаётганлиги учун улар σ -диастереомерлар дейилади.

II ва III ёки II ва IV фазовий изомерлар ҳам шу сабабга кўра σ -диастереомерларга мисол бўлади. Шу нарсага эътибор бериш керакки, σ -диастереомерларда битта хираллик марказининг конфигу-

рацияси бир хил, иккинчисиники (хираллик марказлари кўй бўлганда колганлариники) карама-карши бўлади. Хираллик марказларининг ортиб бориши билан σ -диастереомерларнинг сони ҳам кўпайиб боради.

Иккита хираллик маркази сақлаган бирикмаларнинг вакили вино кислота $\text{HOOC}-\text{C}^*\text{HON}-\text{C}^*\text{HON}-\text{COOH}$ дир. Юқоридаги формулага кўра вино кислота икки жуфт энантиомерлар ва иккита рацемат (ҳаммаси бўлиб 6 та тури) ҳолида бўлиши керак. Ҳақиқатда эса вино кислотанинг 4 та тури маълум.



D-(+)-вино кислота (I) биринчи марта К. Шееле томонидан 1769 йили вино тоши — узум шарбати бижгитилганда ҳосил бўладиган чўкмадан ажратиб олинган. Унга бурувчи *D* вино кислотага сув қўшиб аста-секин киздирилганда у **мезовино ёки антивино** (III) кислотага, сўнгра эса **узум** кислотага айланади. Мезовино ва узум кислоталар оптик фаол бўлмаган бирикмалардир.

Машҳур француз биокимёғари Луи Пастер узум кислотанин хоссаларини ўрганиш борасида узум кислотанинг қўшалок аммоний-натрий тузи ҳосил қилган кристаллар бир хил бўлмай, бир-бирига худди нарса ва унинг кўзгудаги тасвири сингари ўхшаш эканлигига эътибор берди. У ҳар икки турдаги кристалларни ажратиб олди. Маълум бўлдики, бир турдаги кристаллар эритмаси кутбланган нур текислигини ўннга, бошқа турдаги кристаллар эритмаси эса чапга бурар экан. Шундай қилиб, Пастер биринчи бўлиб оптик изомерлар аралашмасини оптик антиподларга ажратди ва узум кислотадан табиатда учрамайдиган чапга бурувчи *L*-вино кислотани ажратиб олди.

Шундай қилиб, вино кислотанинг тўртта тури аниқланди: унга бурувчи табиий *D*-вино кислота, чапга бурувчи *L*-вино кислота, уларнинг тенг миқдордаги аралашмаси — узум кислота ва мезовино кислота. Вино кислоталарнинг бир-биридан фарқи оптик изомерия билан тушунтирилади.

Вино кислотада иккита хираль углерод атоми борлигини ҳисобга олган ҳолда, атом ва атомлар гуруҳларини ҳар бир хираль марказга турлича жойлаштириб юқоридаги тасвирий формулаларни ҳосил

қиламиз. Вино кислота энантиомерларини *D*-ва *L*-каторга ажратганда «гидроксенкислота калити» коидасига рноя қилиниб, бунга биноан «юкоридаги» хираль углерод атомининг конфигурацияси эътиборга олинади.

Фазвий изомерларни юкоридаги тасвирий формулалар оркали ифодалаш Э. Фишер томонидан тавсия этилган бўлиб, бу формулаларда горизонталь ва вертикаль чизикларнинг кесишиш нуқтаси хираль углерод атомини ифодалайди.

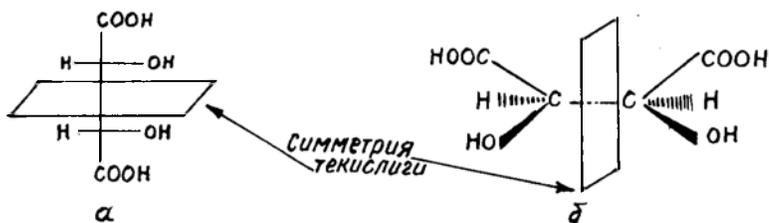
III ва IV формулалар ўзаро фарк қилмайди, чунки IV формулани коғоз сатҳида, шу сатҳга перпендикуляр бўлган ўқ атрофида 180° га бурилса, IV формуланинг гуруҳлари III формула гуруҳларига мос тушади. Шунинг учун ҳам факат I, II ва III формулалар устида тўхталиб ўтамиз. Учала формулада ҳам хираль углерод атомлари водород, карбоксил ва гидроксил гуруҳлар билан бириккандир. Уларнинг бирикиш тартибини шартли равишда водород атомидан карбоксил оркали гидроксилга томон соат стрелкаси йўналишида белгилаб, бундай бирикишда кутбланиш текислигини ўнгга, аксинча йўналишда эса чапга буради деб фараз қилайлик. У холда I формуланинг ҳам юкори, ҳам пастки хираль углеродларига бириккан водород, карбоксил ва гидроксиллари кутбланиш текислигини (шартга кўра) ўнгга буради. Демак I формула ҳақиқатан ҳам *D*-(+)-вино кислотанинг конфигурацион формуласи экан. II формуладаги водород, карбоксил ва гидроксилларнинг хираль углерод атомларига бирикиши I формуладаги каби, аммо йўналиши тескари. Шунинг учун II формула *L*-(-)-вино кислотанинг конфигурацион формуласидир.

Шундай қилиб, I ва II формулалар энантиомерлар формуласи бўлиб, уларнинг тенг миқдордаги аралашмаси оптик фаол бўлмаган узум кислотасидир.

III формуланинг юкори ярмида водород, карбоксил ва гидроксил гуруҳлар соат стрелкаси йўналиши бўйича, демак улар кутбланиш текислигини ўнгга буради. Бирок формуланинг пастки ярмидаги худди шу гуруҳлар соат стрелкасига қарши йўналишда жойлашган, демак улар кутбланиш текислигини чапга буради. Формуланинг юкори ва пастки ярмидаги гуруҳлар мутлақо бир хил бўлгани учун молекуладаги ўнгга ва чапга буришлар бир-бирини мувозанатлайди. Натижада модда иккита хираль углерод атоми сакласада, оптик фаолликка эга бўлмайди. Демак, III формула мезовино ёки антивино кислота формуласидир. Мезовино кислота — хираллик марказлари саклаган, аммо симметрия текислигининг мавжудлиги туфайли ахираль бўлган молекуаларга мисолдир (20-расм). Мезоформаларнинг мавжуд бўла олиши хираль марказларнинг мавжудлиги молекуланинг хираль бўлиши учун бирдан-бир ва етарли шарт эмас деган фикрни тасдиқлайди.

Шуни айтиш керакки, узум кислотани оптик антиподларга ажратиш мумкин, мезовино кислотани эса оптик антиподларга ажратиш мумкин эмас, чунки унинг ҳар-бир молекуласи фаол эмас.

Нихоят, шуни таъкидлашимиз лозимки, бизнинг мисолимизда



20-расм. Мезовино кислота молекуласининг симметрик тузилиши: а — Фишернинг тасвирий формулалари; б — фазовий кимёвий формула

D-(+)-вино кислота билан мезовино кислота ёки *L*-(-)-вино кислота билан мезовино кислота ўзаро σ -диастереомерлардир.

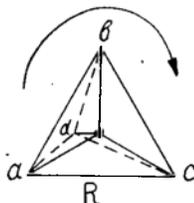
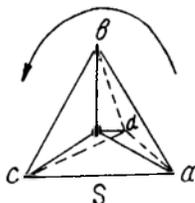
Икки ва ундан ортиқ хираль углерод атомлари сақлаган модда фазовий изомерларининг ҳар бири учун битта оптик антипод мавжуд бўлиб, қолган фазовий изомерлар унга нисбатан σ -диастереомерлар ҳисобланади. Масалан, учта хираль углерод атомлари сақлаган модда фазовий изомерларининг сони $2^3=8$ га тенг бўлиб, ҳар бир фазовий изомер битта оптик антиподга ва олтига σ -диастереомерларга эга.

XIX асрнинг охирларида Э. Фишер ўнгга бурувчи вино кислотага водород, карбоксил ва гидроксил гуруҳлар соат стрелкаси йўналиши бўйича жойлашган I формула тўғри келишини ихтиёрий равишда тахмин қилган эди. 1951 йили Голландиялик олим Бийвоэт оптик антиподларнинг абсолют конфигурациясини аниқлаш усулини кашф этди. У рентген тузилиш таҳлил усулининг ўзига хос услуги ёрдамида вино кислота энантиомерларининг абсолют конфигурациясини ўрганиб, ҳақиқатда ҳам Э. Фишернинг тахмини тўғрилигини, яъни I ва II конфигурацион формулалар мос равишда *D*-(+)-ва *L*-(-)-вино кислоталарнинг абсолют конфигурацияси эканлигини исботлади.

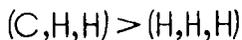
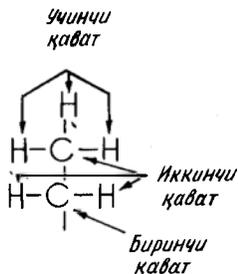
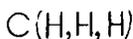
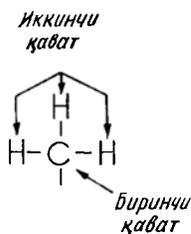
1956 йили Р. С. Кан, К. Ингольд ва В. Прелоглар *D*- ва *L*-системани янги *R*- ва *S*-системага ўзгартишни таклиф қилдилар, чунки бу система молекулаларнинг фазода жойлашишини тўла кўрсатади, яъни абсолют конфигурацияни ифодалайди. *R* ва *S* белгилари латинча «*rectus*» (ўнг) ва «*sinister*» (чап) сўзларидан олинган.

R, *S*-системада атомлар ёки атомлар гуруҳи хираллик маркази атрофида уларнинг катталигига боғлиқ равишда жойлаштирилади. Ўринбосарларнинг катталиги улардаги элементларнинг атом тартиб рақамига қараб аниқланади.

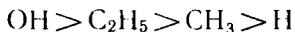
Энг кичик ўринбосар (энг кичик тартиб рақамга эга бўлган атом) «*d*» кузатувчининг кўзидан энг узокқа жойлаштирилади. Қолган учта гуруҳна «*a*», «*b*», «*c*» катталиқнинг камайиши тартибида «*a*» дан бошлаб «*b*» ва «*c*» лар билан стрелка орқали бириктирилади. Агар бу стрелканинг йўналиши соат стрелкасининг йўналишига мос келса, бу изомер *R* — конфигурацияга, акс ҳолда эса *S*-конфигурацияга эга бўлади. Мисол тарзида бутанол-2 энантиомерларининг конфигурациясини *R*, *S* — номлар мажмуи бўйича ифодалашни кўриб чиқамиз.



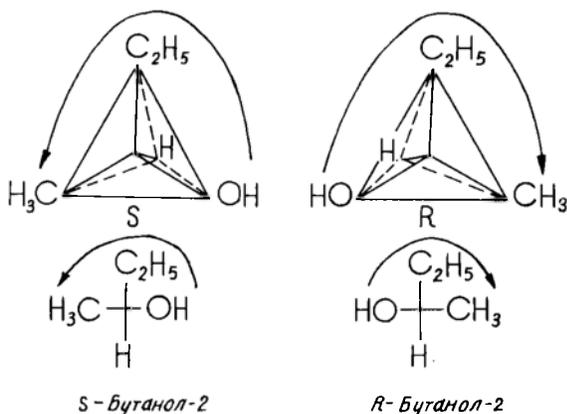
Бутанол-2 да хираллик маркази билан Н, С, С, О, яъни Н, СН₃, С₂Н₅, ОНлар бириккан. Кўриниб турибдики, хираллик маркази билан бириккан ўринбосарларнинг (СН₃, С₂Н₅) биринчи каватидаги атомларнинг тартиб рақами бир хил. Ана шундай ҳолларда ўринбосарларнинг катталигини аниқлаш учун иккинчи каватдаги элементларнинг атом тартиб рақамлари ҳисобга олинади ёки ўринбосарларнинг катталиги махсус жадвал ёрдамида аниқланади.



Иккинчи каватдаги катталикни ҳисобга олинса С₂Н₅ гуруҳ СН₃ гуруҳга нисбатан катта эканлиги маълум бўлади. Бинобарин ўринбосарлар катталикнинг камайиши тартибида қуйидагича жойлашади:



Энди бутанол-2 нинг тетраэдрик нусхаларида энг кичик ўринбосар (Н) ни кузатувчининг кўзидан энг узокка, колган ОН, С₂Н₅, СН₃ гуруҳларни катталикнинг камайиши тартибида стрелка билан бириктирилади. Сўнгра бу нусхаларнинг тасвири қоғоз текислигига тўширилса бутанол-2 нинг R ва S-изомерлари ҳосил қилинади.



Агар молекулада икки ва ундан ортик хираллик маркази бўлса, уларнинг ҳар бири учун *R*- ва *S*-конфигурация ҳамда хираль атомнинг тартиб раками кўрсатилади. Масалан, ўнгга бурувчи вино кислотанинг конфигурацияси 2 (*R*), 3(*R*)(+)-вино кислота деб белгиланади.

РАЦЕМАТЛАРНИ ЭНАНТИОМЕРЛАРГА АЖРАТИШ

Табий манбалар биоорганика ва биокимёнинг ҳар хил оптик фаол бирикмаларга бўлган эҳтиёжини кондиролмайди. Шу тўғрисида керакли алоҳида энантиомерларни олиш учун амалда рацематларни энантиомерларга ажратиш усулларидан фойдаланилади.

Кўпчилик ҳолларда оптик антиподлардан бири биологик фаолликка эга бўлиб, иккинчиси эса ё биологик фаол бўлмайди, ёки камроқ фаоллик намоён қилади. Шунинг учун рацемат моддаларни энантиомерларга ажратиш муҳим амалий аҳамиятга эга.

Рацематларни энантиомерларга ажратиш усуллари, асосан, уч хил бўлиб, бу усулларнинг биричисини машҳур француз олими Луи Пастер узум кислотасида ўрганган.

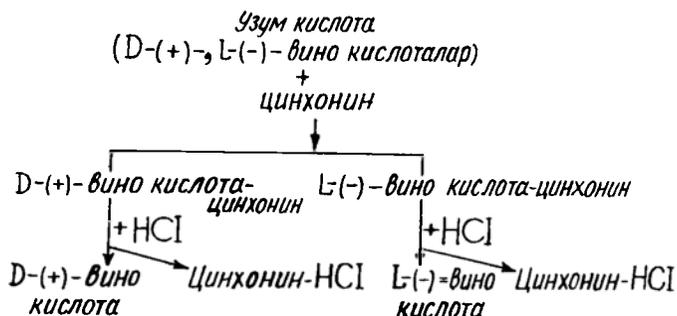
1. Механикавий усул билан ажратиш. Рацемат моддаларнинг тузлари маълум шароитда икки хил шаклга эга бўлган кристаллар ҳосил қилади. Бу кристаллар бир-бирига инсбатан нарса ва унинг кўзгудаги тасвири каби шаклга эга бўлади. Бундай кристалларни ташқи кўринишига қараб механикавий усул билан, яъни пинцет ёрдамида ажратиш мумкин. 1848 йили Л. Пастер шу усулни қўллаб узум кислотаси натрий-аммонийли қўш тузи кристалларини ўнгга ва чапга бурувчи изомерларга ажратди. Бу усул ҳозирги вақтда қарийб қўлланилмайди.

2. Биологик усул билан ажратиш. Одатда микроорганизмлар фақат бир хил энантиомерни (ёки ўнгга, ёки чапга бурувчи фазовий изомерни) истеъмол қилади, натижада иккинчи энантиомерни ажратиб олишга имконият тугилади. Масалан, узум кислотаси

эритмасида яхши ривожланадиган сиёҳ замбуруғи $D-(+)$ -вино кислотани истеъмол қилади ва маълум вақт ўтгач эритмада факатгина $L-(-)$ -вино кислота қолади. Бу усулда энантиомерлардан бири йўқотилади, шунга карамай у амалда кенг қўлланилмоқда. Масалан, $L-\alpha$ -амино кислоталар ҳозирги вақтда саноат миқёсида шу усул билан олинмоқда.

3. Кимёвий усул билан ажратиш. Бу усулда рацемат оптик фаол модда билан реакцияга киритилиб, физикавий хоссалари билан фаркланадиган диастереомерларга айлантирилади. Сўнгра эса диастереомерлар эрувчанлигига ёки бошқа физикавий хоссасига караб ажратилади. Масалан, узум кислотани оптик фаол цинхонин алкалоиди иштирокида оптик антиподларга ажратишни кўрайлик.

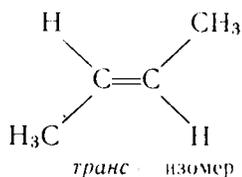
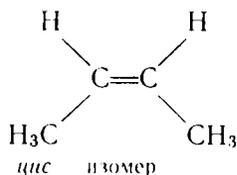
Узум кислота ($D-(+)$ - ва $L-(-)$ - вино кислоталар аралашмаси) цинхонин билан икки хил туз ҳосил қилади. Ҳосил булган тузлар энди энантиомерлар бўлмайди, улар бир-бирига нисбатан диастереомер бирикмалардир. Бу тузларнинг эрувчанлиги бир-биридан фарқланиши туфайли улардан бири кристаллга туширилади ва ажратиб олинади. Ажратиб олинган ҳар бир диастереомерга кучли минерал кислота таъсир эттирилса $D-(+)$ ва $L-(-)$ - вино кислоталар ҳосил бўлади. Юқорида айтилганларни қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



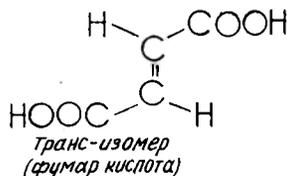
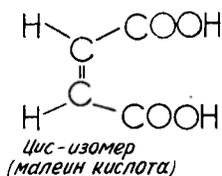
Ҳозирги вақтда рацематларни энантиомерларга ажратишда хроматографик усуллар ҳам қўлланилмоқда.

КЎШ БОҒ САҚЛАГАН БИРИКМАЛАР ҚАТОРИДАГИ ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРИЯ. π -ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ ЕКИ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЯ.

Диастереомериянинг бу тури алкенлар, тўйинмаган бир ва икки асосли кислоталар учун ҳосил. π -Диастереомерлар π -боғ сақлаган фазовий изомерлардир. Кўш боғ тутган углерод атомларидаги бир хил ўринбосарлар π -боғ текислигига нисбатан бир тарафда (*цис*-изомер) ёки ҳар хил тарафда (*транс*-изомер) жойлашиши мумкин. Бундай жойлашиш *цис*- ва *транс*- изомерлар деб аталадиган фазовий изомерларнинг вужудга келишига олиб келади. Масалан, бутен-2 қуйидаги иккита фазовий изомерлар ҳолида бўлади:



Цис-транс изомериянинг вужудга келишининг сабаби π -бог атрофида уни узмай туриб эркин айланишнинг мумкин эмаслигидир. *Цис-транс* изомерлар молекуласида атомлар бир хил кетма-кетликда боғланган, аммо улар ўринбосарларнинг фазовий жойлашиши билан фарқланади ва шу туфайли фазовий изомерлардир. Фазовий изомерлар эса ё энантиомерлар, ёки диастереомерлар кўринишида бўлади. *Цис-транс* изомерлар молекуласида симметрия текислиги мавжуд бўлгани учун улар энантиомерлар кўринишида бўла олмайдн. Демак, *цис-транс* изомерлар бир-бирига нисбатан диастереомерлар, аниқроғи π -диастереомерлардир. Масалан, бутендикислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ иккита π -диастереомер малени (*цис*-изомер) ва фумар (*транс*-изомер) кислоталар кўринишида бўлади:

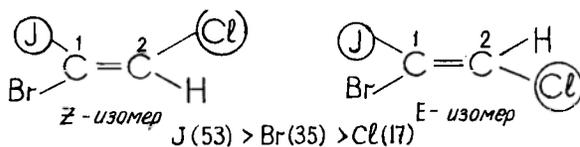


Кротон (*транс*-изомер) ва изокротон (*цис*-изомер) $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ олеин (*цис* — изомер) ва эладин (*транс* — изомер) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ кислоталар ҳам π -диастереомерларга мисол бўла олади.

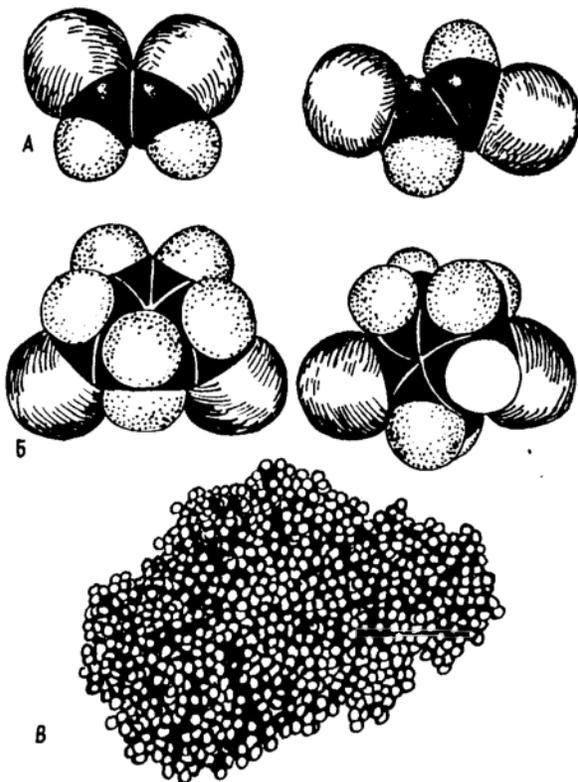
Қуйнда келтирилган 21-расмда баъзи бир органик моддалар молекулаларининг Стюарт бўйича нуسخалари келтирилган.

π -Диастереомерларни белгилаш учун узок вақт давомида *цис*-ва *транс*-олд кўшимчаларидан фойдаланиб келинди. Бирок, қўш бог билан боғланган углерод атомларида ҳар хил ўринбосарлар бўлганда белгилашнинг бу усулидан фойдаланиб бўлмайди. Шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда π -диастереомерларни белгилаш учун *E*, *Z* — системадан фойдаланилади. Бу система ўринбосарларнинг **катталигини** аниқлашга асосланган бўлиб, катталик ўз навбатида, ўринбосарлардаги атомлар тартиб рақамини аниқлаш билан топилади.

Катта ўринбосарлар π -бог текислигининг **бир тарафида** жойлашган π -диастереомер *Z*, **ҳар хил тарафида** жойлашган π -диастереомер эса *E* ҳарфлари билан белгиланади (*Z* немисча *zusammen* бирга, *E* эса *entgegen* — қарши томонда сўзидан олинган). Масалан, 1-бром-1-йод-2-хлорэтен $\text{CBrI}=\text{CHCl}$ қуйидаги иккита π -диастереомер кўринишида бўлади:



C-1 да катта ўринбосар — J, C-2 да эса — Cl



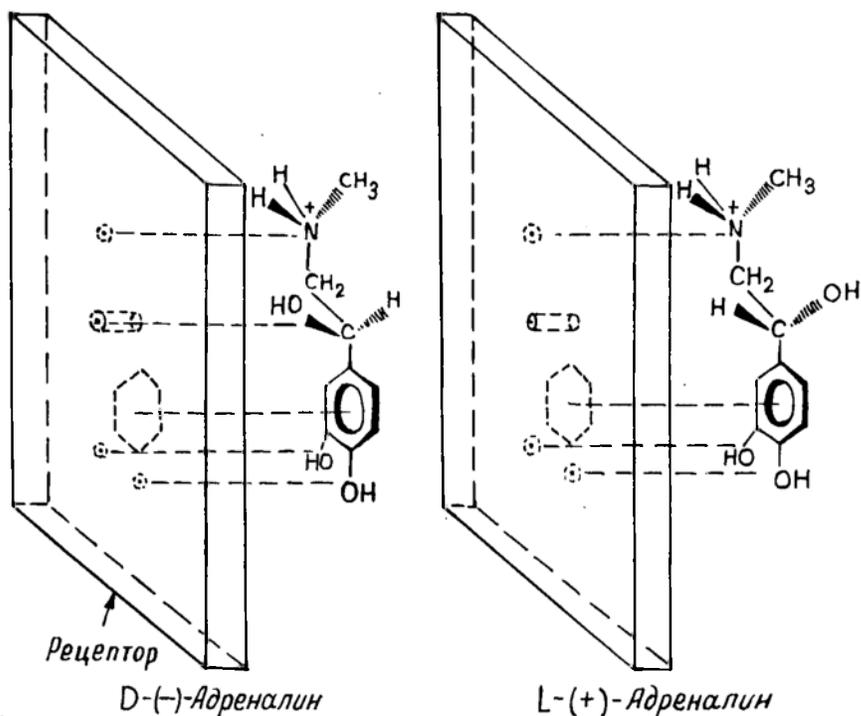
21-расм. Органик моддалар молекулаларининг Стюарт бўйича нусхалари. А дихлорэтаннинг *цис* — ва *транс* — изомерлари; Б. 1,3-дихлорциклопентаннинг *цис* — ва *транс* — изомерлари; В. мнгоглобин

БИРИКМАЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ТУЗИЛИШИ БИЛАН УЛАРНИНГ БИОЛОГИК ФАОЛЛИГИ ОРАСИДАГИ БОГЛИКЛИК

Аввал айтиб ўтилганидек, энантиомерлар жуфти бир хил физикавий ва кимёвий хоссаларга эга. Масалан, сут кислота энантиомерларининг кислоталик даражаси, **ахираль** реагентлар билан кимёвий реакцияларга киришини тезлиги бир хил. Аммо

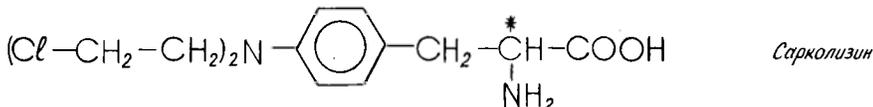
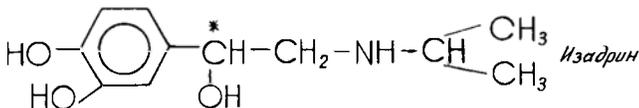
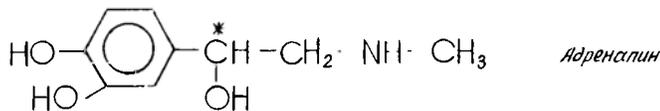
энантиомерлар хираль реагентлар билан ўзаро таъсирлашганда реакция бир хил кетмайди.

Инсон на ҳайвон организмда реакциялар хужайра рецепторларидаги хираль молекулалар билан дори моддаларнинг энантиомерлари орасида содир бўлади. Бунда қайси энантиомернинг конфигурацияси рецептор билан тўлиқ бирикишга имкон берса, биринчи навбатда шу фазовий изомер реакцияга киришади ва кучли фармакологик таъсир кўрсатади. Конфигурацияси карама-карши бўлган иккинчи энантиомер рецептор билан кам бирикади ва бинобарин унинг фармакологик таъсири бўлмайди ёки кучсиз инфодаланади. Масалан, гормонал таъсирга эга бўлган адреналин энантиомерларидан *D*-(-)-адреналин кучли фармакологик активликни намоён қилади (22-расм, а). *L*-(+)-адреналин молекуласида ОН гуруҳ фазода бошқача, карама-карши томонда жойлашган ва шу туфайли у рецептор билан тўлиқ таъсирлашмайди (22-расм, б). Агар *D*-(-)-адреналин рецепторнинг беш нуктаси билан таъсирлашса, *L*-(+)-адреналин рецепторнинг тўртта нуктаси билан таъсирлашади, оқибатда *L*-(+)-адреналиннинг фармакологик таъсири *D*-(-)-адреналинникига нисбатан кам бўлади.

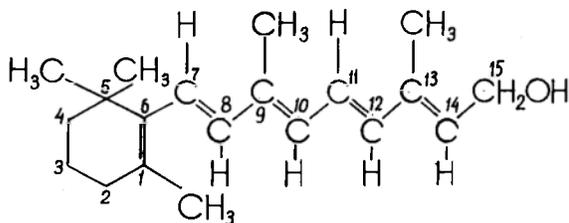


22-расм. Адреналин энантиомерларининг рецептор билан ўзаро таъсирлашганининг схематик тасвири.

Бундай ҳодиса кимёвий тузилиши жиҳатдан адреналинга яқин бўлган қатор дори моддалар учун ҳосдир. Масалан, изадрин ўзининг чапга бурувчи энантиомерига нисбатан 800 марта кучлироқ бронхларни кенгайтирувчи таъсир кўрсатади. Ўсимталарга қарши ишлатиладиган дори модда — сарколизин чапга бурувчи энантиомер, ўнгга бурувчи сарколизин эса умуман фармакологик фаол эмас.

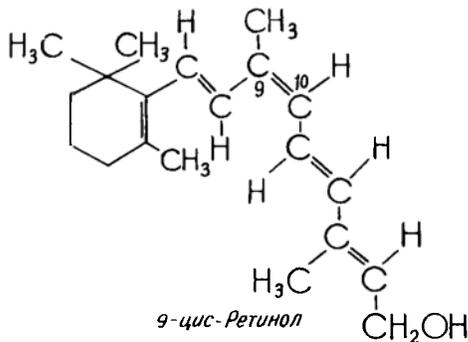


Юқорида биологик фаоллик билан фазовий тузилиш орасидаги боғлиқликни энантиомерлар мисолида кўриб чиқилди. Энди шу боғлиқликни л-диастереомерлар мисолида кўриш мумкин. Тиббиётда қўлланиладиган А дармондори — ретинол молекуласидаги қўш боғларнинг ҳар бирида ўринбосарлар *транс*-ҳолатда жойлашган*. Ретинол кўриш жараёнида иштирок этади, у айниқса шабқўрликда зарур модда ҳисобланади. Ретинолнинг л-диастереомери 9-*цис* ретинол анчагина кам фармакологик таъсирга эга. Агар олл-*транс*-ретинолнинг фармакологик фаоллигини 100 % деб олинса, у ҳолда 9-*цис*-ретинолнинг фаоллиги фақат 22 % ни ташкил қилади, ҳолос.



А₁ Дармондори олл-*транс*-Ретинол

*Полиенлардаги қўш боғларнинг ҳар бирида ўринбосарлар *транс*-ҳолатда жойлашган бўлса, бундай ҳолат олл-*транс*-ҳолат деб юритилади. Олл қўшимча инглизча *all* — ҳаммаси, тўлиқ сўзидан олинган.



Бундай мисоллар дори воситаларнинг бошқа гуруҳларида ҳам кўп учрайди. Бу масалалар молекуляр фармакология курсида батафсил кўриб чиқилади.

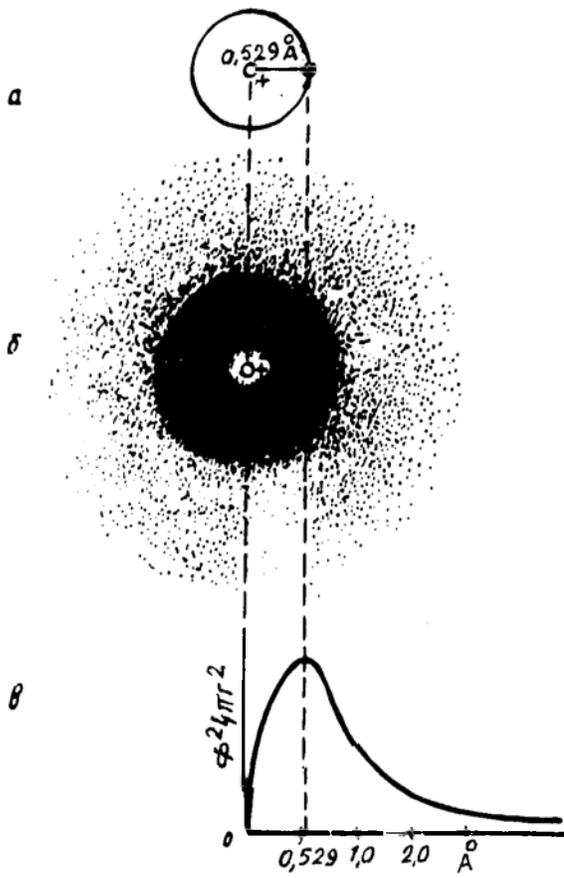
IV б о б.

КИМӨВИЙ БОҒЛАР ВА ОРГАНИК МОЛЕКУЛАЛАРДАГИ АТОМЛАРНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ

Органик бирикмаларнинг реакцияга киришувчанлик қобилияти улар молекуласидаги кимёвий боғларнинг турлари ва атомларнинг ўзаро таъсири билан белгиланади. Бу омиллар ўз навбатида атом орбиталларнинг ўзаро қопланиши билан аниқланади.

Кимёвий боғларнинг электрон назарияси. Органик кимёда квант механикасининг қўлланилиши тузилиш назариясининг ривожланишида ва кимёвий боғлар моҳиятини тушунишда янги давр бўлди. Квант механика атом тузилиши ҳақидаги тушунчаларни тубдан ўзгартириб юборди. Бор назарияси бўйича водород атоми мусбат зарядланган ядродан иборат бўлиб, унинг атрофида айланма орбита бўйлаб 0.529 \AA (0.0529 нм) радиусда нуктали заряд кўринишида электрон айланиб юради дейилса, квант механикаси нуктан назаридан водород атомининг тузилиши бошқача: электрон жуда катта тезлик билан ҳаракат қилади. Бундай ҳаракат қилганда электрон гуё атом ядросини маълум масофада ўраб турувчи манфий электрон булутини ҳосил қилади. Бундай булутнинг зичлиги бир хил эмас: электроннинг бўлиш эҳтимоллиги кўп бўлган жойда зичлик катта, электрон кам бўладиган жойда зичлик ҳам кам бўлади. Электрон булутнинг зичлиги кузатилса, у ядронинг ёнида полга тенг бўлади, кейин тез ортиб боради ва ядрога нисбатан 0.529 \AA (0.0529 нм) масофада максимумга етади, сўнгра эса аста-секин камаяди. 23-расмда водород атомининг Бор назарияси бўйича тузилиш тасвири ва унинг замонавий квант-механика манзараси эгрликлари такқосланган.

Маълумки электрон бир вақтнинг ўзида ҳам заррача, ҳам тўлқин-



23-расм. Водород атоми тузилишининг Бор бўйича тасвири (а), унинг замонавий тушунчага кўра тузилиш тасвири (б) ва электрон зичлигининг атом ядроси орасидаги масофага боғлиқлик графиги (в). Бу графикнинг абсциссалар ўқида атом маркази орасидаги масофа A да, ординаталар ўқида эса электрон булути зичлигини ифодаловчи кийматлар $\psi^2 4\pi r^2$ кўйилган.

хоссаларига эга. Электроннинг ядро атрофидаги харакатини ифодалаш учун **тўлқин функцияси** $\psi(x, y, z)$ дан фойдаланилади. Бу ерда x, y, z -фазовий координатлардир. Бу функциянинг квадрат модули $|\psi|^2$ электроннинг элементар хажмда бўлиш эҳтимоллигини аниқласа, функциянинг ўзи орбитални тасвирлайди.

Электроннинг бўлиш эҳтимоллиги энг юкори даражада бўлган фазо атом орбитал (АО) дейилади.

Орбиталлар ва уларни эгаллайдиган электронларнинг ҳолати **квант сонлари** билан белгиланади. **Бош квант сони** n орбитал энергиясининг даражасини ифодайди. **Орбитал квант сони** l орби-

талнинг шаклини белгилайди. $l=0$ бўлганда АО шар шаклига эга бўлади ва у s -орбитал деб аталади. $l=1$ бўлганда АО гантелсимон (саккиз ракамга ўхшаш) шаклга эга бўлади ва у p -орбитал деб аталади. **Магнит квант сони** m орбиталнинг фазода йўналишини кўрсатади. Электроннинг ўз ўқи атрофида айланиши спин деб аталиб, у **спин квант сони** s билан характерланади. Спин квант сони куйидаги икки кийматнинг: $+\frac{1}{2}$ ёки $-\frac{1}{2}$ бирига тенг бўлади.

Атом орбиталлар электронлар билан тўлдирилганда куйидаги учта асосий кондаларга риноя қилинади:

1. Барқарорлик нуктаи назари. АО лар электронлар билан энергетик даражалари ортиб бориши тартибда $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$ тўлдирилади, яъни дастлаб кам энергияли АО лар тўлдирилади.

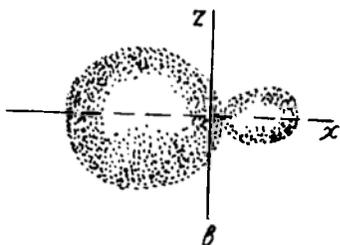
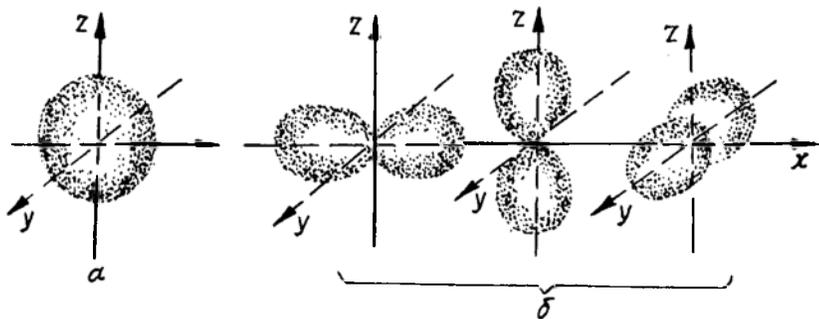
2. Паули нуктаи назари. Паули нуктан назарига кўра, атомда иккита мутлако бир хил ҳолатдаги электронларнинг бўлиши мумкин эмас. Улар ё электрон булутининг шакли, ё электрон зичлигининг тақсимланиши, ё фазода жойлашишининг турлича бўлиши билан фаркланиши шарт. Битта АО да фақат иккита карама-карши спинли электронлар бўлади.

3. Гунд қондаси. Электронлар АО да жуфт спинли электронлар энг кўп сакланиб қоладиган тарзда жойлашишга интилади, яъни бир хил энергияли АО ларда электрон биттадан жойлашишга ҳаракат қилади.

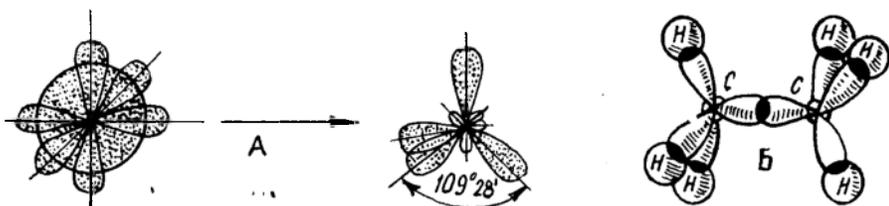
Ҳозирги вақтда энергияси яқин бўлган ҳар хил атом орбитал (АО) лар ўзаро таъсирлашиб бир хил энергияли гибрид орбиталларни ҳосил қилади деб фараз қилинади. Органик кимёда углерод атомининг гибрид орбиталлари деган тушунчадан кенг фойдаланилади.

Маълумки, углерод атоми кўзғолган ҳолатда ташқи электрон каватида шар шаклидаги битта s -электрон ва уч хил ўзаро перпендикуляр йўналишда жойланган гантелсимон учта p -электронга эга бўлади (24-расм, а ва б). Бирикмаларнинг ҳосил бўлишида электронларнинг гибридланиши рўй беради. Масалан, кўзғолган углерод атомининг битта s -ҳамда учта p -орбиталлари қўшилиб тўртта оралик орбитал ҳосил бўлади ва у **гибрид орбитал** ёки гибридланган электрон булути деб аталади (гибрид — қўшилиш, чатишиш деган маънони билдиради).

Углерод атомидаги битта s - ва учта p -орбиталларнинг қўшилишидан ҳосил бўлган тўртта гибрид орбитал бир хил шаклга эга (24-расм, в). Гибрид орбиталларнинг бир томонида электрон булути кўп, иккинчи томонида эса кам. Гибрид орбитал бошқа орбитални ана шу электрон булути кўп томони билан қоплайди. Натижада қопланиш энг юқори даражада бўлади, ядролар ўртасида электрон булутининг зичлиги ортади, демак, юзага келадиган боғ ҳам барқарор бўлади. 25-расм (А) да углероднинг s - ва p -орбиталларидан тўртта гибрид орбиталнинг ҳосил бўлиш схемаси келтирилган. Тўрттала гибрид орбитал тетраэдр марказидан унинг учларига томон йўналишда жойлашади, чунки бундай жойлашишда уларнинг ўзаро таъсирлани-



24- расм. s — электрон (а), p — электронлар (б) ва гибриланган электрон (в) булувларининг тасвири, уларнинг узун ўқлари учта ўзаро перпендикуляр йўналишларда ётади.



25- расм. А. s — ва p — орбиталлардан углерод гибрид орбиталларининг ҳосил бўлиши. Б. Этан молекуласидаги $C-C$ ва $C-H$ боғларининг ҳосил бўлиши.

ши кам бўлади. Гибрид орбиталларнинг йўналишлари орасидаги бурчаклар $109^\circ, 28'$ га тенг.

Углерод атомининг юқорида баён қилинган гибриdlаниши sp^3 ёки тетраэдрик гибриdlаниш деб аталади. Тетраэдрик гибриdlанишга эга бўлган углерод «углерод атоми биринчи валентлик ҳолатида» дейилади. Углерод атомлари ўзаро боғланганда (масалан, этан молекуласининг ҳосил бўлиши) уларнинг гибрид орбиталлари бири-бирини қоплайди ва σ -боғни ҳосил қилади. Углерод атомининг гибрид орбиталлари ва водород атомларининг $1s$ -орбиталлари ўзаро қопланиб углерод билан водород орасидаги σ -боғларни ҳосил қилади (25- расм, Б).

Кўш ва уч боғ тутган бирикмаларда углерод АО ларининг гибриdlаниши бошқачарок. Масалан, этилен молекуласида ҳар бир углерод атомининг тўртта валент электронларидан битта s -электрон

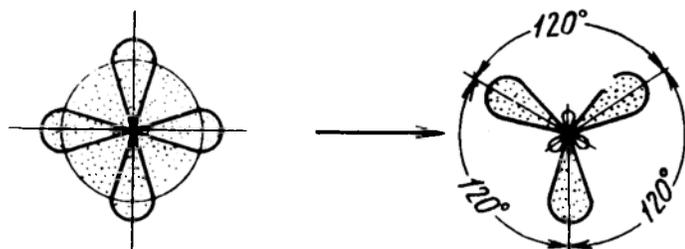
ва иккита p -электрон гибридланишда иштирок этади. Натижада учта бир хил гибрид орбитал ҳосил бўлади. Ҳар бир углерод атомида биттадан p -электрон, биттадан p — АО) ўзгармасдан «соф» холда қолади 17- жадвал).

7-жа д в а л

Турли углерод атомларидаги электрон булутлар

Углерод атоми	Электрон булутлар			
Қўзғатилган дастлабки ҳолат	s	p	p	p
Қўзғатилган, тўйинган бирикмаларда	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3
Қўзғатилган, этилен бирикмаларда	sp^2	sp^2	sp^2	p
Қўзғатилган, ацетилен бирикмаларда	sp	sp	p	p

Ҳосил бўлган гибрид орбиталлар бир-биридан 120° бурчак остида жойлашсагина, уларнинг бир-биридан итарилиши энг кам даражада бўлади. Табиийки, бу орбиталлар фазовий эмас, балки текисликда жойлашади (26- расм). Бундай гибридланиш sp^2 -гибридланиш, шу ҳолатдаги углерод атоми эса «иккинчи валентлик ҳолатида» дейилади. Баъзи ҳолларда sp^2 -гибридланиш тригональ гибридланиш деб ҳам аталади.

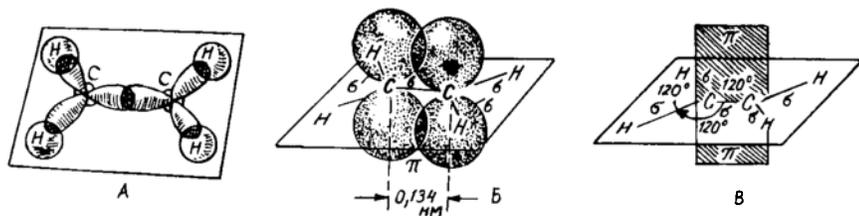


26- расм. sp^2 — гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши

sp^2 -гибридланган иккита углерод атоми бир-бири билан боғланганда гибрид орбиталлар бир-бирини қоплайди, натижада σ -боғ ҳосил бўлади (27- расм, А). Этилен молекуласида бир текисликда жойлашган бундай σ -боғлардан бештаси мавжуд.

Ҳар қайси углерод атомида қолган биттадан «соф» p -электронлар этилен жойлашган текисликка перпендикуляр йўналишда бир-бирини қоплаб, углерод атомлари орасидаги иккинчи боғни ҳосил қилади (27- расм, Б). Бу боғни π (пи)-боғ деб аталади. Этилен молекуласидаги σ - ва π -боғларнинг жойланиши 27- расм, В да кўрсатилган.

Аммо p -электронларнинг бир-бирини қоплаш даражаси атом ядроларини бириктирувчи тўғри чизик йўналишида таъсирлашувчи булутларниқидан кам бўлади. Шунинг учун π -боғ σ -боғга нисбатан



27- расм. Этилен боғларининг тузилиш тасвири

бўшрок бўлади. Шунга қарамай, бундай боғланиш вужудга келгач атомлар бир-бирига янада кўпроқ яқинлашади. Этан молекуласидаги углерод атомлари ядролари орасидаги масофа 1.54 Å (0.154 нм), этилен молекуласида эса 1.34 Å (0.134 нм) га тенг.

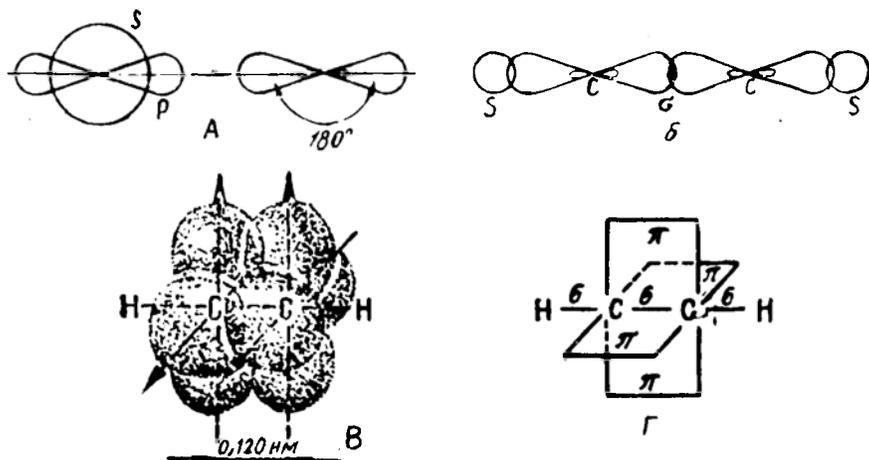
Ацетилен $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ даги каби уч боғларда гибридланиш битта *s*- ва битта *p*-электронлар (ҳаммаси бўлиб иккита атом орбитал) ҳисобига содир бўлади. Бундай гибридланиш *sp*-гибридланиш ёки дигональ гибридланиш дейилади. *sp*-Гибридланиш ҳолатидаги углерод атоми «учинчи валентлик ҳолатда» деб аталади. Ҳосил бўладиган иккита бир хил гибрид орбитал бир-бири билан 180° бурчак остида жойлашади (28- расм, А) Бу гибрид орбиталлардан ацетилен молекуласи ҳосил бўлишида улар σ -боғ ҳосил қилиб боғланади (28- расм, Б).

Ҳар бир углерод атомида гибридланмай қолган иккитадан «соф» *p*-электронлар (7-жадвалга қаралсин) бир-бирини ўзаро перпендикуляр текисликда қоплайди ва иккита π -боғни ҳосил қилади (28- расм, В, Г). Демак, ацетилен молекуласидаги углерод атомларини бириктирувчи учта боғнинг бири σ -боғ, қолган иккитаси эса π -боғдир: σ -боғ гибридланган *sp*-электронлардан, π -боғлар эса гибридланмаган «соф» *p*-электрон (*p*—АО) ларнинг икки жуфтидан ҳосил бўлади.

Ковалент боғ ва унинг таърифи. Ёнма-ён турган атомлар учун умумий бўлган битта, иккита ёки учта электронлар жуфти орқали вужудга келадиган кимёвий боғлар гомеополяр ёки ковалент боғлар деб аталади. Икки тур ковалент боғлар: сигма (σ)- ва пи (π)-бўлишини ва уларнинг электрон назариясини юқорида кўриб чиқдик. Энди ковалент боғларнинг таърифлари устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Ковалент боғнинг таърифларидан бири унинг **қутблилигидир**. Боғнинг қутблилиги қўшни атомлар орасида электронлар булути зичлигининг нотекис тақсимланиши ҳисобига вужудга келади. Бир-бири билан боғланган атомлар электроманфийликлари орасидаги фарқ қутблликнинг вужудга келишига сабабчи бўлади. Бу фарқ қанча катта бўлса боғнинг қутблилиги шунча катта бўлади. Боғнинг қутблилигини билиш муҳим аҳамиятга эга, чунки қутбли молекулалар гетеролитик парчаланишга мойил бўлади.

Боғнинг **ҳосил бўлиш энергияси** боғнинг табиатини баҳолаш учун жуда муҳимдир. Бу қиймат ёниш иссиқлиги бўйича аниқланади ва кДж/моль ёки ккал/моль билан ифодаланади. Бу қиймат қанчалик катта бўлса, боғ шунчалик мустаҳкам бўлади ва, аксинча.



28- расм. sp -гибридланиш ва ацетилен молекуласининг электрон тузилиши

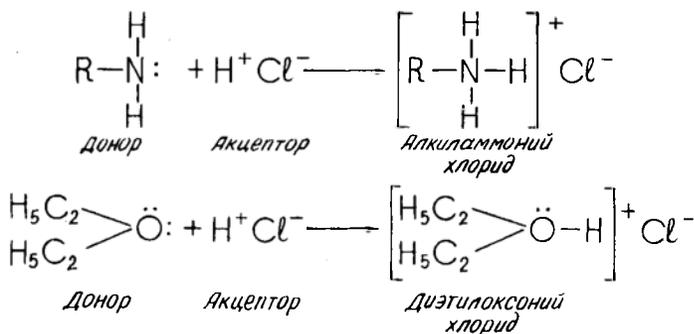
Валент бурчакларнинг қиймати ҳам ковалент бог табиатини баҳолашнинг бири бўлиб, AO ларнинг sp^3 -гибридланишида углерод атомининг валент бурчаклари $109^\circ, 28'$, sp^2 -да 120° , sp - да 180° га тенг.

Ковалент бог табиатини баҳолашнинг яна бири **бог узунлигидир**. Бог узунлиги боғланган атомлар марказлари орасидаги масофадир. Бу масофа атомларнинг кимёвий табиатига ва боғларнинг табиатига боғлиқ. Масалан, оддий бог билан боғланган углерод атомлари орасидаги бог узунлиги 0.154 нм га, қўш бог билан боғланган углерод атомлари орасидаги бог узунлиги 0.134 нм га ва ниҳоят уч бог билан боғланган углерод атомлари орасидаги бог узунлиги 0.120 нм га тенг.

Богнинг **күтбланувчанлиги** ҳам ковалент бог табиатини баҳолашнинг биридир. Богнинг күтбланувчанлиги — ташки магнит майдони, шунингдек бошқа таъсирлашаётган заррача таъсирида богнинг күтбланилигини ўзгартиш қобилиятидир. Күтбланувчанлик электронларнинг ҳаракатчанлиги билан аниқланади. Электронлар ядродан канчалик узоқда жойлашса, улар шунчалик ҳаракатчан бўлади. Күтбланувчанлиги жиҳатидан π -бог σ -богга нисбатан устун туради, чунки π -богнинг энг юқори электрон зичлиги боғланаётган ядролардан узоқроқда жойлашади. Күтбланувчанлик бирикмаларнинг реакция қобилиятини күтбланикка нисбатан кўпроқ даражада белгилайди.

Ковалент богнинг кўринишларидан бири координатсион богдир. Баъзи атомларда эркин, лекин умумлашмаган электронлар жуфти бор. Масалан, бирламчи амин молекуласидаги азот атомида битта, диэтил эфири молекуласидаги ксилород атомида иккита умумлашмаган эркин электронлар жуфти бор. Бирламчи аминга ёки диэтил эфирга протон H^+ таъсир эттирилса, электронидан ажралган

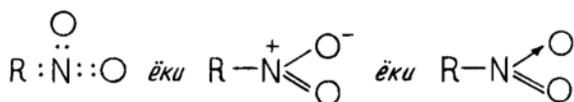
водород атомининг азот ёки кислород атомининг эркин электронлар жуфтига бирикиши содир бўлади:



Бир молекуланинг эркин электронлар жуфти хисобига ҳосил бўладиган боғ координацион боғ дейилади. Эркин электронлар жуфтини берган атом ёки ионлар д о н о р, иккинчиси эса а к ц е п т о р дейилади. Шунинг учун ҳам бу боғланиш яна донор-акцептор боғланиш деб ҳам юритилади.

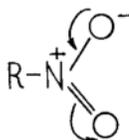
Ярим кутбланган боғланиш. Ярим кутбланган боғланиш — ковалент ва электровалент боғлар йиғиндисидан иборат боғланишдир. Ярим кутбланган боғни кўпинча кучли кутбланган ковалент боғланиш ҳам деб юритилади. Бу боғ ҳам координацион боғ каби бир атом (донор)нинг эркин электронлар жуфти хисобига ҳосил бўлади, ammo ярим кутбланган боғда эркин электронлар жуфти иккинчи атом (акцептор)га томон кучли силжиган бўлади.

Ярим кутбланган боғ нитробирикмаларда мавжуддир. Октет назариясига асосан нитробирикмалардаги нитрогуруҳ куйидагича тузилган:

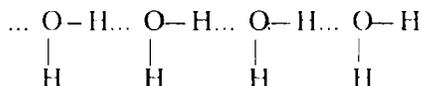


Нитрогуруҳнинг бу тузилиш формуласига кўра азот билан бириккан кислород атомининг бири кўш боғ билан, иккинчиси эса ярим кутбланган боғ билан боғлангандир. Бу эса нитробирикмаларнинг кутбланганлигини кўрсатади.

Кейинги текширишлар аслида нитро гуруҳдаги ҳар иккала кислород атомлари ўзаро тенг манфий зарядга эга эканлигини, бу эса электронларнинг куйидагича силжиши хисобига бўлишини кўрсатди:

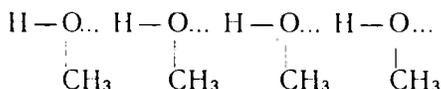


Водород боғланиш хакида тушунча. Водород атомининг ўлчами бошқа атомларнинг ўлчамига караганда анча кичик. Шунинг учун ҳам у электроманфийлиги юкори бўлган атом (N, O, F)лар билан боғланганда молекула таркибидаги атомларнинг электрон каватларига жуда яқинлашиши мумкин. Бунда водород атоми билан электроманфийлиги юкори бўлган атом (N, O, F) ўртасида ўзига хос бог вужудга келади. Бундай боғланиш **водород боғланиш** дейилади. Масалан, сувда водород боғланишининг хосил бўлишини куйидагича ифодалаш мумкин:



Водород боғланиш тасвирий тарзда учта нукта билан ифодаланади.

Водород боғланишининг вужудга келишининг мажбурий шартларидан бири электроманфий атом ёнида ҳеч бўлмаसा биттагина эркин электронлар жуфтининг бўлишидир. Бу эркин электронлар жуфтига водород боғланишни хосил килувчи водород атоми тортилади. Масалан, метил спиртда водород боғланишининг хосил бўлишини куйидагича тасвирлаш мумкин:



Водород боғланишининг энергияси 5–10 ккал/моль га тенг. Таққослаш учун Н—Н бог энергияси 104,2 ккал/моль; С—С бог энергияси 82,6 ккал/моль; О—Н бог энергияси 109 ккал/моль эканлигини кўрсатиб ўтамиз.

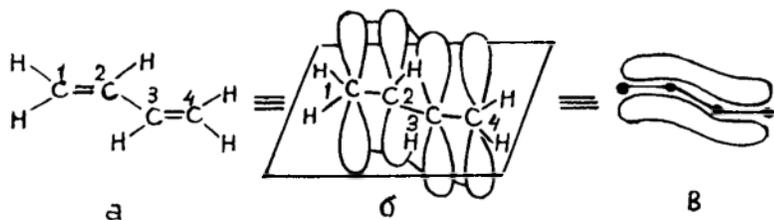
Бирикмаларнинг эрувчанлиги, учувчанлиги, қайнаш температураси каби қатор катталиклар водород боғланишининг хосил бўлиши билан боғлиқ. Бу боғлиқликнинг баъзи бирлари билан спиртларнинг ва карбон кислоталарининг хоссаларини ўрганиш жараёнида танишамиз.

ОРГАНИК МОЛЕКУЛАЛАРДАГИ АТОМЛАРНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ

Очик занжирли ўзаро таъсирлашган системалар

Молекуласида оддий ва қўш боғлар навбатма-навбат келадиган ёки қўш бог тутган углерод билан боғланган атом ўзида умумлашмаган электронлар жуфти сақлаган бирикмалар ўзаро таъсирлашган системалар дейилади. Ўзаро таъсирлашган системалар очик занжирли ва ёпиқ занжирли бўлади.

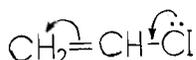
Очик занжирли ўзаро таъсирлашган системаларга оддий мисол килиб 1,3-бутадиенини кўрсатиш мумкин (29-расм, а). Электронларнинг дифракциясини текшириш усули 1,3-бутадиен молекуласи-



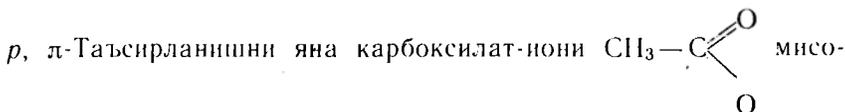
29- расм. Бутадиен - 1,3 нинг атом — орбитал нуسخаси. Тушунтириш матнда берилган.

даги σ -боғлар битта текисликда ётишини кўрсатди. Хамма углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлади. Ҳар бир углерод атомининг гибридлашмаган p_z -орбитали σ -боғлар текислигига перпендикуляр ҳамда ўзаро бир-бирига жуфт йўналишда жойлашган бўлади. Бундай шароитда C—1 ва C—2, C—3 ва C—4 ҳамда C—2 ва C—3 атомларининг p_z -АО лари ўзаро копланеди (29- расм, б). C—2 ва C—3 p_z -АО ларининг қўшимча копланиши ҳисобига қўш боғларнинг ўзаро таъсирланиши содир бўлади. Ўзаро таъсирланишнинг бу тури π , π -таъсирланиш дейилади, чунки π -боғларнинг орбиталлари ўзаро копланеди. Ўзаро таъсирланиш натижасида электронлар тенг тақсимланган π -система вужудга келади (29- расм, в).

Органик бирикмаларда π , π -таъсирланишдан ташқари p , π -таъсирланиш ҳам бўлиши мумкин. p , π -Таъсирланишда қўш боғнинг π -орбитали билан ундан битта σ -боғ билан ажралган p -орбиталь ўзаро таъсирлашади. Масалан, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, бу ерда X-галоген, NR_2 , OR ва бошқалар бўлиши мумкин:



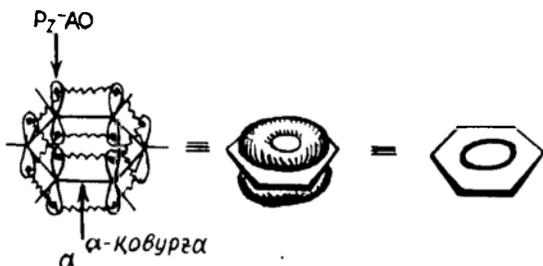
Ўзаро таъсирланиш энергетик жиҳатдан фойдали жараён, чунки π -боғлар электронларининг қайтадан тақсимланишида энергия ажралиб чиқади. Ўзаро таъсирлашган системалар ҳаммавақт камроқ энергия саклайди, яъни ажратилган қўш боғлар тутган шунга ўхшаш системаларга нисбатан ички энергияси кам. Шу туфайли ўзаро таъсирлашган системалар **юқори термодинамик турғунликка эга**. Термодинамик турғунлик даражасини микдоран топиш учун ҳамма тўпланган π -боғлар энергиясидан ўзаро таъсирлашган боғлар энергиясини айириш керак. Бу фарк **ўзаро таъсирланиш энергияси** (тақсимланиш энергияси) дейилади. Ўзаро таъсирланиш энергияси яна мезомерия энергияси ҳам дейилади. Ўзаро таъсирланиш энергияси 1,3-бутадиен учун катта эмас, у тахминан 15 кДж/моль га тенг. Ўзаро таъсирлашган занжирнинг узунлиги ортган сари π -боғларнинг тақсимланиши ҳам кучаяди, таъсирланиш энергияси ва бирикманинг термодинамик турғунлиги ҳам ошади. Ўзаро таъсирлашган полненлардан табиятда энг кўп тарқалгани каротинонлар (каротинлар, А дармондориси, ретиналь) дир.



лида; π , π -таъсирланишни эса α , β -тўйинмаган карбонилли бирик-маларда кўриш мумкин.

ЕПИК ЗАНЖИРЛИ ЎЗАРО ТАЪСИРЛАШГАН СИСТЕМАЛАР

π , π -ва ρ , π -таъсирланиш фақат очик занжирли бирикмалардаги-на эмас, балки халқали бирикмаларда ҳам мавжуддир. Ўзаро таъсирлашган кўш боғлар тутган халқали бирикмалар ичида ароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари ўзларининг хусусий хоссалари билан ажралиб туради. Ароматик углеводородлар электрон тузилишининг ўзига хослиги бензолнинг атом-орбиталь нухасида яққол намоён бўлади. Олтита sp^2 -гибридланган углерод атомлари бензол молекуласининг қовурғасини ташкил этади. Ҳамма $\text{C}-\text{C}$ ва $\text{C}-\text{H}$ боғлар бир текисликда ётади. Гибридлашмаган олтита p_z -АО лар молекула текислигига перпендикуляр, ўзаро эса жуфт йўналишда жойлашган (30-расм, а). Шунинг учун ҳам ҳар бир p_z -АО иккита кўшни p_z -АО билан тенг даражада қопланиши мумкин, холос. Шундай қопланиш натижасида электронлар қайта



30-расм. Бензолнинг атом-орбиталь нухаси. Тушу-тириш матида берилган

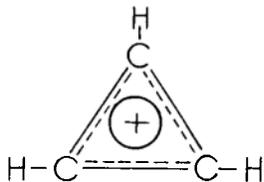
тақсимланган умумий π -система вужудга келиб, унинг энг кўп электрон зичликка эга бўлган қисми б-қовурға текислигининг юқорисига ва пастига тўғри келади ҳамда халқанинг ҳамма углерод атомларини камраб олади (30-расм, б). Бензол молекуласида π -электрон зичлигининг бир хил тақсимланганлигини кўрсатиш учун унинг тузилиш формуласи кўпинча ичида доира чизилган олти бурчак кўринишида тасвирланади (30-расм, в). Бензол молекуласидаги углерод атомлари орасидаги масофалар тенг бўлиб, у ҳам ўз навбатида 0.139 нм га тенг.

Бензол юқори термодинамик тургунлики намоён қилади. Бензолнинг ҳақиқий молекуласи унинг гидрогенланиш исиклигини ёки ҳосил бўлиш энергиясини назарий ҳисоблаганда қутилган

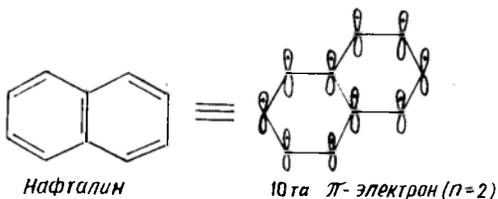
маълумотларга нисбатан анчагина кичик энергия заиасига эга. Бензолнинг ўзаро таъсирланиш энергияси ёки бошқача айтганда мезомерия энергияси 227,8 кДж/моль га тенг.

1931 йилдаёқ немис олими Э. Хюккель квант-механикавий ҳисобларга асосланган ҳолда ўзаро таъсирлашган қўш боғли ясси халқалардаги ёник электрон кобик факат олтига π -электронлардангина ҳосил бўлиб қомай, балки электронлар сони 2, 10, 14, 18 га тенг бўлганда ҳам ҳосил бўлиши мумкинлигини кўрсатиб берди. Хюккель коидасига мувофик $4n+2$ та π -электрон сақлаган, ўзаро таъсирлашган боғлар тутган ҳамма халқалар термодинамик турғунликка эга бўлади. Бу ерда $n=0,1,2,3$ ва бошқаларга тенг бўлиб, халқалар сони билан боғлиқ. Бензолнинг юкори термодинамик турғунлигини аниқлайдиган ҳамма белгилар ароматиклик тушунчаси билан бирлаштирилган. Агар бирикма ясси ёник халқага ва халқанинг ҳамма атомларини камраб олган ҳамда $4n+2$ та π -электронлар сақлаган ўзаро таъсирлашган π -электронли системага эга бўлса, бундай модда ароматикликка эга бўлади.

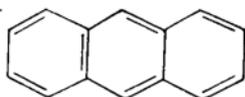
Хюккель коидасига кўра энг оддий ароматик система 2π -электронли циклопропенилий катиони бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам охирги вақтда бу янги ароматик модданинг баъзи бир тузлари ва ҳосилалари синтез қилинди.



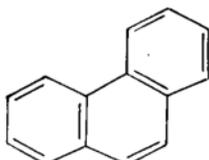
Конденсирланган бензол халқаларидан ташкил топган нафталин, антрацен ва фенантрен каби бирикмалар ҳам ароматикликнинг ҳамма талабларига жавоб беради.



Нафталиннинг мезомерия энергияси 255 кДж/моль.



Антрацен 14 та π -электронлар ($n=3$). Мезомерия энергияси 351 кДж/моль



Фенантрен 14 та π -электронлар ($n=3$) Мезомерия энергияси 384 кДж/моль

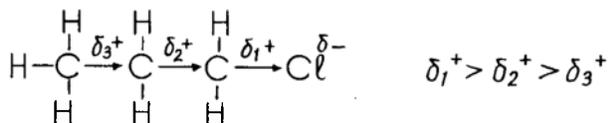
Халканинг ҳамма углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлгани учун бу бирикмалар ясси коворгага эга, π -электронлар сони Хюккель қондасига жавоб беради, умумий π -электрон булути халканинг ҳамма углерод атомларини қамраб олган.

Бирикмаларни ароматиклик даражаси бўйича қиёслаш учун битта π -электронга тўғри келадиган мезомерия энергиясининг қийматидан фойдаланилади. Шу нуқтаи назардан аренлар синфининг биринчи намояндаси бензол энг кўп ароматикликка эга. Ароматиклик хоссаси бўйича бензолдан кейин фенантрен, нафталин ва антрацен жойлашган бўлиб, бу бирикмаларда π -электронлар булути бензолдагидек бир текис тақсимланмаган.

Гетероҳалқали бирикмаларнинг ароматиклиги, пирролли ва пиридинли азот атомлари каби масалалар ушбу дарсликнинг «Биологик муҳим гетеро ҳалқали бирикмалар» бобида баён этилган.

Энди биз атомлар ўзаро таъсирининг σ - ва π -боғлар бўйича узатилиши ҳамда электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар ҳақида фикр юритамиз.

Индуктив таъсир. Атомлар ўзаро таъсирининг σ -боғлар бўйича узатилиши. Агар молекулада электроманфийлиги юқори бўлган атом ёки атомлар гуруҳи бўлса, σ -боғнинг электронлар жуфти шу атом ёки атомлар гуруҳи томон силжийди ёки, аксинча, электронлар жуфти атом ёки атомлар гуруҳидан углерод атоми томон силжиган бўлиши мумкин. Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири натижасида вужудга келадиган электрон зичлигининг бундай қайта тақсимланиши индуктив таъсир (I) дейилади. Электронлар жуфти одатда σ -боғлар бўйлаб силжийди. Электрон булутларининг фақат σ -боғлар бўйлаб силжиши натижасидагина индуктив таъсир вужудга келади. Бу билан индуктив таъсир бошқа таъсирлардан фарқ қилади. Индуктив таъсир углерод занжири бўйлаб сўниб боради:

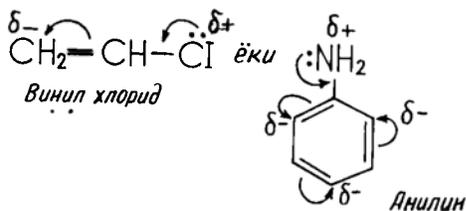


Ўринбосар индуктив таъсирининг йўналиши сифат жиҳатдан водород атоми билан таққослаш орқали баҳоланади. Водород

бошқа галогенлар, шунингдек $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ва бошқалар.

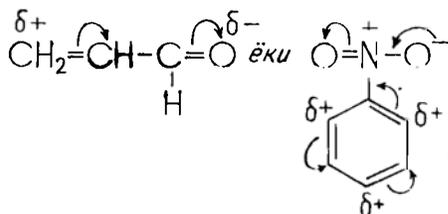
Мезомер таъсир яна ўзаро таъсирланиш эффекти деб ҳам аталади. Мезомер таъсир вужудга келишининг асосий шарты молекулада ёки π , π ёхуд p , π -таъсирланишнинг мавжудлигидир.

Мезомер таъсир мусбат (+M) ва манфий (-M) бўлиши мумкин. Ўзаро таъсирлашган системадаги электрон зичликни оширадиган ўринбосарлар мусбат мезомер таъсир (+M) намоён қилади. Масалан:



Умумлашмаган электронлар жуфтига эга бўлган ёки тўлиқ манфий зарядли атомлар сақлаган ўринбосарлар +M — таъсирга эга.

Ўзаро таъсирлашган системадан электронлар булуты зичлигини ўзига тортадиган ўринбосарлар манфий мезомер таъсир (-M) намоён қилади. Масалан:



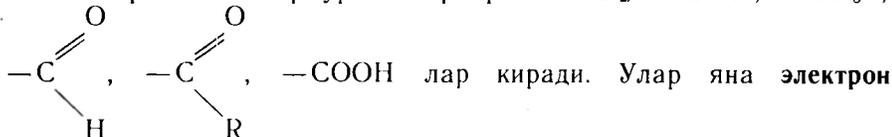
Бундай ўринбосарларга тўйинмаган группа — NO₂, —COOH, —SO₃H, =C=O лар ёки мусбат зарядланган атомлар киради.

Умуман олганда, молекулада электрон зичликнинг таксимланишига ўринбосарларнинг таъсирини баҳолашда индуктив ва мезомер таъсирларнинг натижавий таъсири бўйича молекуладаги электрон зичликни ошириши ёки камайтириши мумкин. Шунга кўра, улар электрон-донор ва электрон-акцептор ўринбосарларга ажратилади.

Электронодонор ўринбосарларга —NR₂, —NHR, —NH₂, —OH, —OR, —CH₃ ва бошқа алкиллар, шунингдек J, Br, Cl, F киради. Бундай атом ёки атомлар гуруҳи яна электрон булутини ўзидан силжитувчи ўринбосарлар деб юритилади. Электронодонор ўринбо-

сарлар бензол ҳалқасига киритилганда улар ўзидаги умумлашмаган электронлар жуфтини бензол ҳалқаси томон силжитади. Бу эса бензол ҳалқасидаги электрон булути зичлигини, айниқса, *орто*- ва *пара*- ҳолатдаги электронлар булути зичлигини оширади (юкоридаги анилиннинг формуласига қаранг).

Электроноакцептор ўринбосарларга $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{SO}_3\text{H}$,



булутини ўзига тортувчи ўринбосарлар дейилади. Электроноакцептор ўринбосарлар бензол ҳалқасига киритилганда улар бензол ҳалқасидаги электронлар булутини ўзига тартади. Натижада бензол ҳалқасидаги электронлар булутининг зичлиги камаяди, айниқса, *орто*- ва *пара*-ҳолатларда электрон булутининг зичлиги энг кам бўлиб қолади (юкоридаги нитробензолнинг формуласига қаранг).

Ҳ о б.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТАЛИ ВА АСОСЛИ ХОССАЛАРИ

Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини билиш муҳим аҳамиятга эга, чунки бу хоссалар органик бирикмаларнинг кўп сонли физик-кимёвий ва биологик хусусиятларини белгилайди. Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини билган ҳолда реакция йўналишини олдиндан айтиш, кислотали ва асосли катализнинг моҳиятини тушуниш, доривор моддаларнинг бир-бирига мос келишини аниқлаш, хроматографияда сорбентларни танлаб олиш, экстракция шароитини аниқлаш мумкин. Бирок органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини аниқлашга ноорганик кимёдаги электролитик диссоциланиш назариясини қўллаб бўлмайди. Органик бирикмаларнинг кислотали ва асослилиги ҳақида фикр юритишда иккита назария — Бренстед назарияси ва Льюис назарияси энг катта аҳамиятга эга.

БРЕНСТЕД КИСЛОТАЛАРИ ВА АСОСЛАРИ

Органик кимёда кислота ва асосларнинг бир неча таърифи бор. Бренстед таърифи бўйича кислоталар асосларга протон бера оладиган нейтрал молекула ёки ионлардир. Бошқача қилиб айтганда, кислоталар протонларнинг доноридир.

Одатда кислоталик асос ҳисобланган сувга нисбатан аниқланади. Кислоталик микдоран протоннинг кислотадан асосга кўчиш реакциясининг мувоzanат константаси (K) билан баҳоланади:



Сирка
кислота
асос

Ацетат— ион
(янги асос)

Гидроксоний
иони
(янги кислота)

Бу реакциянинг мувозанат константаси

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

Сувнинг концентрацияси ўзгармас, $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ кўпайтмаси **кислоталик константаси** деб аталади ва K_a каби белгиланади. Шундай қилиб, кислоталик константаси K_a қуйидаги тенглама бўйича топилади:

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

K_a нинг қиймати қанча катта бўлса, кислота шунча кучли бўлади. Сирка кислота учун $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Амалий ишда бундай кичик қийматларни қўллаш ноқулай, шунинг учун ҳам амалда кислоталик константасининг манфий логарифми — $\lg K_a = pK_a$ қўлланилади. Масалан, сирка кислота учун $pK_a = 4,75$. Ўз-ўзидаги тушунарлики, pK_a нинг қиймати қанча кичик бўлса, кислота шунча кучли бўлади.

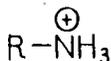
Кислотали марказ (протон боғланган атом)нинг табиатига қараб Бренстед кислоталари тўртта асосий турга бўлинади:

ОН-кислоталар. Уларга карбон кислоталар, спиртлар, феноллар

ва оксоний ионлари $\text{R} \cdot \overset{\oplus}{\underset{\text{H}}{\text{O}}} \text{:H}$ киради.

SH-кислоталар. Уларга тиоллар, тиофеноллар киради.

NH-кислоталар. Уларга алифатик ва ароматик аминлар, кислота



амидлари ва имидлари ҳамда аммоний ионлари киради.

SN-кислоталар. Уларга углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари киради.

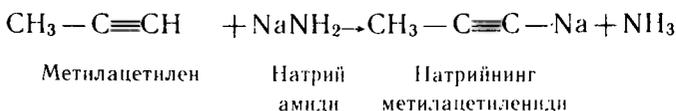
Карбон кислоталардан ташқари кўпчилик органик бирикмалар анчагина кучсиз кислотали ҳоссаларга эга ($pK_a > 15$) ва уларни одатдаги индикаторлар ёрдамида аниқлаб бўлмайди.

Кислоталарнинг кучи улар ҳосил қиладиган анионларнинг турғунлиги билан белгиланади. Анион қанчалик турғун бўлса, кислота шунчалик кучли бўлади. Анионнинг турғунлиги, ўз навбатида, манфий заряднинг қайтадан тақсимланиш даражаси билан аниқланади. Органик анионлар ичида энг турғун карбон кислота

аниони — карбоксилат — ион $R-C \begin{matrix} \text{O}^{-1/2} \\ \parallel \\ \text{O}^{-1/2} \end{matrix}$ дир. Юқорида кўриб ўтил-

ган мезомер таъсир туфайли бу анионда манфий заряд қайтадан тақсимланган, яъни у иккала кислород атомлари орасида барабар тақсимланган ва иккала углерод-кислород боғининг узунлиги бир хил бўлиб қолган. Шундай қилиб, карбон кислоталар ўзидан протонни ажратиб етарли даражада турғун, энергетик жihatдан эса фойдали шаклга, яъни карбоксилат-ионга айланади. Карбон кислоталарнинг анчагина юқори кислоталикка эга эканлиги шу билан боғлиқдир.

Бир хил очик занжирли ёки бир хил ароматик радикаллар сақлаган Бренстед кислоталари анионларининг турғунлиги ва, демак, уларнинг кислоталилиги кислотали марказдаги атомларнинг электроманфийлиги ва кутбланувчанлигига боғлиқ. Даврий жадвалнинг даврларида тартиб рақамининг ошиб бориши билан атомнинг электроманфийлиги ҳам ортади. Шунинг учун ҳам ОН-кислоталар тегишли NH-кислоталарга нисбатан анчагина кучли, чунки кислород атомининг электроманфийлиги (3,5) азот атоминики (3,0) дан катта. Шунга ўхшаш, углерод атомининг электроманфийлиги кислород ва азот атомлариникига нисбатан кичик бўлгани учун СН-кислоталар ҳамма Бренстед кислоталари ичида энг кучсизидир (8- жадвал). Шуни ҳам таъкидлашимиз лозимки, тўйинмаган бирикмаларда углерод атомлари орбиталлари гибридлашининг ўзгариши ва электроманфийликнинг кўпайиши билан боғлиқ холда уларда СН-кислоталилик алканларга нисбатан ошади. Чунончи, ацетилен ва унинг бир алмашинган ҳосилаларининг кислоталилиги уларга кучли асос ($Na, NaNH_2$) лар таъсир эттирилганда намоён бўлади.

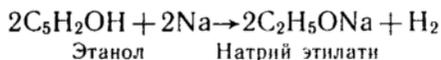


Даврий жадвалнинг гуруҳларида тартиб рақамининг ошиб бориши билан атомларнинг электроманфийлиги камайди, аммо уларнинг кутбланувчанлиги ортади. Бу эса анионнинг турғунлигини ошишини ва кислоталиликнинг кўпайишини таъминлайди.

Атомнинг кутбланувчанлиги электр майдони таъсирида атом ташки электрон булутининг силжиш даражасидир. Атомдаги электронлар қанчалик кўп бўлиб, улар ядродан қанчалик узок жойлашган бўлса, бу атомнинг кутбланувчанлиги шунчалик катта бўлади.

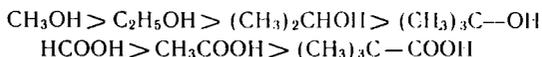
Маълумки, Бренстед кислоталарининг, масалан спиртлар ROH ва тиоллар RSH нинг, кучини киёсий баҳолаш учун улар анионлари RO ва RS^- нинг турғунлиги таққосланади. Олтингургуртнинг электроманфийлиги (2,5) кислородники (3,5) дан кичик, бироқ олтингу-

Худди шу шароитда спиртлар, анчагина кучсиз кислоталар сифатида, факат ишқорий металллар таъсириндагина алкоголятлар ҳосил қилади:



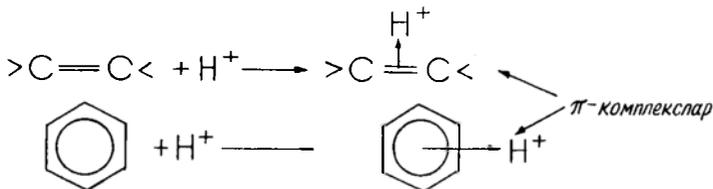
Шундай қилиб, юқорида кўриб чиқилган бир хил радикал сақлаган Бренстед кислоталари кислоталик хоссасининг ортиши бўйича қуйидаги тартибда жойлашади: SH -кислоталар $<$ NH -кислоталар $<$ OH -кислоталар $<$ SH -кислоталар

Кислотали марказдаги атом бир хил бўлганда бирикмаларнинг кислотали хоссасига шу марказ билан боғланган радикалнинг тузилиши катта таъсир кўрсатади. Масалан, очик занжирли кислоталар ва спиртларда уларнинг биринчи гомологидан кейинги гомологларига ўтганда углеводород радикали узунлиги ҳамда унинг тармоқланганлигининг ошиши кислотали хоссанинг камайишига олиб келади:



Бренстед таърифи бўйича асослар кислоталардан протон қабул қила оладиган нейтрал молекула ёки ионлардир. Бошқача қилиб айтганда, асослар протонларнинг акценторидир. Протон билан ковалент боғ ҳосил қилиши учун асос молекуласида ё π -боғнинг электронлари ёки гетероатом (O, N, S, P, галоген ва бошқалар)нинг эркин умумлашмаган электронлар жуфти бўлиши керак.

Бренстед асослари иккита гуруҳ: **π -асослари** ва **оний асослари**га бўлинади. π -Асосларга алкенлар, алкадиенлар ва аренлар кириб, уларда асосли марказ, яъни протон бирикадиган жой π -боғнинг электронлари бўлади. Улар жуда кучсиз асослардир, чунки протон бирикадиган электронлар жуфти эркин эмас. Протон эркин s -орбиталининг қўш боғнинг боғловчи π -МО ёки ўзаро таъсирланган система томонидан қисман қопланиши жуда қисқа яшовчи π -комплекс деб аталадиган заррачанинг ҳосил бўлишига олиб келади:

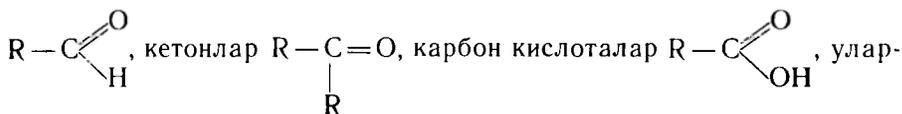


π -Комплексларда протон қўш боғлар оркали боғланган углерод атомларидан бирортаси билан ҳам асосий боғ билан боғланмаган.

Оний асослари протоннинг асосли марказга бирикишидан ҳосил бўладиган ионларнинг номларига кўра қуйидаги турларга бўлинади:

а) **аммоний асослари** (асосли марказ) $-\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{\text{N}}}-, =\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{\text{N}}}-, \equiv\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{\text{N}}}$) Бу тур асосларга очик занжирли ва ароматик қатор бирламчи RNH_2 , иккиламчи R_2NH ва учламчи R_3N аминлар, азометинлар $\text{R}-\text{CH}=\text{NR}$, нитриллар $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ ва гетероҳалқали азот сақловчи бирикмалар киради.

б) **оксоний асослари** (асосли марказ.) $-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-, =\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$) Бу тур асосларга спиртлар $\text{R}-\text{OH}$, оддий эфирлар $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, альдегидлар



нинг функционал ҳосилалари $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{OR}, \text{NH}_2$, галогенлар)

ва бошқа кислород сақловчи бирикмалар киради.

в) **сульфоний асослари** (асосли марказ) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-$) Бу тур асосларга тиоспиртлар RSH , тиоэфирлар RSR киради.

Қислоталиликни миқдоран баҳолашда pK_a кийматидан фойдаланилганидек, асослиликни миқдоран баҳолаш учун pK_{BH^+} кийматдан фойдаланилади. pK_{BH^+} киймат қанча катта бўлса, асос шунчалик кучли бўлади. Кўпчилик Бренстед асослари -- кучсиз асослардир.

Бир хил радикал тутган ва асосли марказда битта давр элементлари сақлаган асосларнинг нисбий кучи шу элементларнинг электроманфийлигига боғлиқ. Атомнинг электроманфийлиги қанча кўп бўлса, бирикмаларнинг асослилиги шунча кучсиз бўлади. Чунончи, оксоний асослари аммоний асосларига нисбатан кучсиздир.

Бир хил радикал сақлаган, аммо асосли марказда ҳар хил давр элементлари тутган бирикмаларнинг асослилигини гетероатомнинг кутбланувчанлиги белгилайди. Шунга кўра, сульфоний асослари оксоний асосларига нисбатан кучсиз.

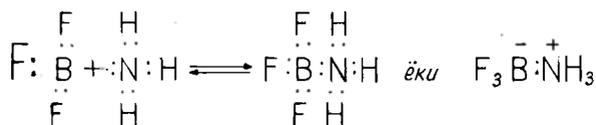
ЛЬЮИС КИСЛОТАЛАРИ ВА АСОСЛАРИ

Ж. Льюис кислота ва асосларнинг атомнинг ташки электрон қобиларининг тузилишига асосланган умумий назариясини таклиф этди. Льюис назарияси бўйича бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссалари уларнинг боғ ҳосил қилиш учун электронлар жуфттини қабул қилиш ёки бериш қобилияти билан аниқланади.

Льюис назариясига кўра, асос — ўзида камида битта эркин электронлар жуфтини тутган ва бу эркин электронлар жуфтини шеригига бериб ковалент боғ ҳосил қила оладиган атом, молекула ёки аниондир. Кислота эса бўш орбиталга эга бўлган ва электронлар жуфтини қабул қилиб ковалент боғ ҳосил қила оладиган атом, молекула ёки катиондир. Шундай қилиб, кислота электронлар жуфтининг акцептори, асос эса донори ҳисобланади. Льюис кислоталарига мисол қилиб даврий системадаги иккинчи ва учинчи гуруҳ элементларининг галогенидлари (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 ва бошқалар) ни, металл катионларини, протонни кўрсатиш мумкин. Протон ҳам кислота ҳисобланади, чунки унда электронлар етишмайди.

Льюис асосларига аминлар $\text{R}-\text{NH}_2$, спиртлар $\text{R}-\text{OH}$, оддий эфирлар $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, тиоллар $\text{R}-\text{SH}$, тиоэфирлар $\text{R}-\text{S}-\text{R}$, π -боғ ёки ўзаро таъсирлашган π -боғлар системасини сақлаган бирикмалар қиради. Ҳамма Льюис асослари нуклеофил реагентлардир.

Льюис кислотаси билан асосининг ўзаро таъсирланишига мисол қилиб аммиак билан BF_3 орасидаги реакцияни кўрсатиш мумкин:



BF_3 да борнинг ташки электрон каватида фақат олти электрон мавжуд. У октетни тўлдириш учун яна битта электронлар жуфтини қабул қилади. Бу электронлар жуфтини аммиак беради. Натижада янги ковалент боғ — донор-акцептор боғ ҳосил бўлади. Шунга кўра BF_3 — кислота, аммиак эса асос ҳисобланади.

Шуни ҳам таъкидлашимиз лозимки, Льюис асослари Бренстед асосларига ўхшаш: ҳар иккаласи ҳам электронлар жуфтининг доноридир. Фарқи шундаки, Бренстед асослари бу электронлар жуфтини протон билан боғ ҳосил қилиш учун беради ва, шундай қилиб Льюис асосларининг айрим бир ҳоли ҳисобланади. Лекин Льюис бўйича кислоталилик янги ва кенг маънони билдиради. Бренстед назарияси бўйича фақат протонли кислоталар камраб олинса, Льюис назарияси бўйича эркин орбиталга эга бўлган хоҳлаган бирикма кислота ҳисобланади.

Льюис назариясининг муҳим аҳамияти шундаки, хоҳлаган органик бирикмани кислота-асосли комплекс тарзида кўрсатиш мумкин. Масалан, этилйодидни этилкатсион C_2H_5^+ (Льюис кислота-си) ва йодид-ион I^- (Льюис асоси) дан ташкил топган комплекс сифатида кўрсатиш мумкин. Бинобарин, этилйодиднинг кўпгина реакцияларини йодид-ионнинг бошқа Льюис асослари (OH^- , CN^- , OR^- , NH_2^-) га ёки этилкатсионнинг бошқа Льюис кислоталари (Na^+ , K^+ , H^+) га алмашиниши деб тасниф қилиш мумкин.

Льюис назариясининг амалда ривожланиши каттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар — КЮКА нуктаи назарининг вужудга келишига олиб келди.

КАТТИҚ ВА ЮМШОҚ КИСЛОТА ҲАМДА АСОСЛАР

Каттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар назариясига кўра Льюис кислоталари ва асослари каттиқ ҳамда юмшоқ кислота ва асосларга бўлинади (9- жадвал).

Каттиқ асослар — юкори электроманфийли, қутбланувчанлиги кам, кийин оксидланадиган донор заррачалардир. «Каттиқ асослар» атамаси бундай бирикмалар ўз электронларини мустаҳкам ушлаб туришини, яъни уларнинг электронлари атом ядросига яқин жойлашганлигини таъкидлайди. Каттиқ асосларда донор атомлар сифатида кислород, азот, фтор, хлор бўлиши мумкин.

9-жадвал

Қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар

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

Юмшоқ асослар — электроманфийлиги кам, қутбланувчанлиги юкори, хийлагина осон оксидланадиган донор заррачалардир. Улар ўз валент электронларини бўш ушлаб туради, чунки уларнинг электронлари атом ядросидан узоклашган. Бу ерда электронлар донори сифатида углерод, олтингугурт ва йод атомлари бўлади.

Каттиқ кислоталар — акцептор атомларнинг ўлчами кичик ва, бинобарин, мусбат заряди юкори, электроманфийлиги катта ва қутбланувчанлиги кам бўлган Льюис кислоталаридир.

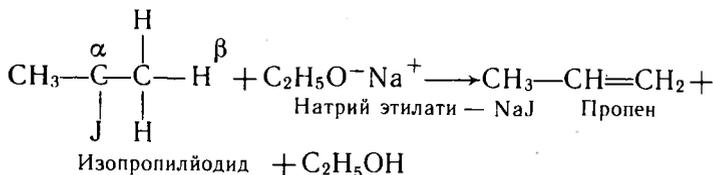
Юмшоқ кислоталар — мусбат заряди кам, электроманфийлиги катта бўлмаган ва қутбланувчанлиги юкори катта ўлчамли акцептор атомлар тутган Льюис кислоталаридир.

«Каттиқ» ва «юмшоқ» кислоталар ва асослар тушунчаси кучли ва

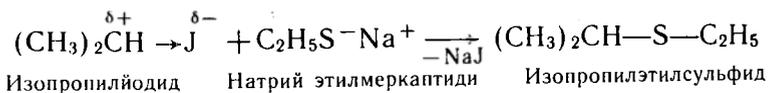
кучсиз кислоталар ва асослар тушунчаси билан тенг кийматли эмас. Бу кислота ва асосларнинг иккита бир-бирига боглик бўлмаган табиатининг таърифидир.

Қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар — ҚЮКА нуктаи назарининг мохияти шундаки, каттиқ кислоталар асосан каттиқ асослар, юмшоқ кислоталар эса юмшоқ асослар билан реакцияга киришади. Бу ҳолда реакция тезлиги каттарок бўлиб, тургунрок бирикмалар ҳосил бўлади, чунки энергиялари яқин бўлган орбиталлар орасидаги ўзаро таъсирланиш, ҳар хил энергияли орбиталларнинг таъсирланишига караганда самаралироқдир.

ҚЮКА нуктаи назарини қуйидаги мисол билан изохлаш мумкин. Изопропилйодидга натрий этилати таъсир эттирилганда каттиқ асос бўлган этоксид-иони $C_2H_5O^-$ асосан β -ҳолатда жойлашган протон — каттиқ кислота билан ўзаро таъсирлашади. Демак, асосан а ж р а л и ш реакцияси содир бўлади:



Агар изопропилйодидга натрий этилмеркаптидини таъсир эттирсак, юмшоқ, асос бўлган этилмеркапид-иони $C_2H_5S^-$ асосан юмшоқ кислота ҳисобланадиган углероднинг тетраэдрик атомига таъсир этади. Натижада реакция асосан йодид-ионнинг ал м а ш и н и ш и билан боради:



ҚЮКА нуктаи назари органик бирикмаларнинг ўзаро турлича таъсирланишида умумназарий асос сифатида фойдалидир.

VI б о б.

ЭЛЕКТРОН НУҚТАИ НАЗАРИДАН КИМЕВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ВА РЕАГЕНТЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

Органик кимёнинг назарий асослари тирик организмда содир бўлаётган биокимёвий жараёнларни тушунишда асос бўлиб хизмат қилади. Шу жиҳатдан караганда органик реакциялар ва реагентларнинг турларини ўрганиш муҳим аҳамиятга эга.

Бирикманинг кимёвий реакцияга кириб, у ёки бу тезликда таъсирланиши унинг реакциягон қобилияти дейилади. Реакцияга киришаётган модда **субстрат**, унга таъсир қилаётган бирикма (реакцион заррача) — **реагент** деб аталади.

Ўзаро таъсирлашаётган модда ташки электрон қобиғидаги электронлар тақсимотининг ўзгариши билан борадиган жараёнлар **кимёвий реакция** дейилади. Янги, кичикрок энергияли ва, бинобарин **турғунрок** системалар ҳосил қилишга интилиш кимёвий реакцияларнинг характерлантирувчи кучидир. Конкрет реакциянинг йўналиши дастлабки бирикмалардаги электрон зичликнинг тақсимланиши (статик омил) ва мумкин бўлган оралиқ заррачаларнинг нисбий турғунлиги (динамик омил) билан аниқланади.

Қўйчилик органик реакциялар бир неча кетма-кет келадиган босқичларда боради. Бу босқичларни ҳаммасини батафсил баён қилиш реакция **механизми** дейилади. Реакция механизми — тажрибада олинган маълумотларни тушунтириш учун таклиф этилган тахминдир. У янги далилларнинг пайдо бўлиши, билимимизнинг камол топиши оқибатида ойдинлашиши ва ҳатто ўзгариши мумкин.

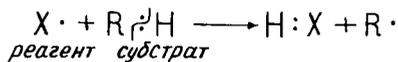
Органик реакциялар механизмини аниқлаш — жуда мураккаб вазифа. Уни ҳал қилиш учун ҳозирги замон билими даражасида оралиқ босқичлар ва оралиқ моддалар (интермедиатлар) ҳақида, ўзаро таъсирлашаётган заррачалар табиати ҳақида, боғлар узилиши ва ҳосил бўлишининг табиати ҳақида ва, ниҳоят, дастлабки ҳолатдан охириги ҳолатгача ўтиш жараёнида кимёвий система энергиясининг ўзгариши тўғрисида тўлиқ тасаввурга эга бўлиш керак. Реакция механизми фазовий кимё ва жараённинг тезлиги билан уйғунлашиши керак.

Қуйида биз органик реакциялар ва реагентларнинг таснифи билан танишиб чиқамиз.

Химиявий реакциялар бир неча усуллар билан тасниф қилинади.

1. Субстратда боғларнинг узилиш табиати ва реагентнинг табиатига қараб ҳамма реакциялар радикал, ионли ва мувофиқлашган реакцияларга бўлинади. Субстратдаги боғларнинг ўзгариш табиати деганда молекула реакциягон марказидаги, яъни у ёки бу ўзгариш содир бўлаётган атомдаги ўзгариш тушунилади. Реакцион марказга ҳужум қилаётган реагентлар уч турли — радикал, электрофил ва нуклеофил бўлиши мумкин.

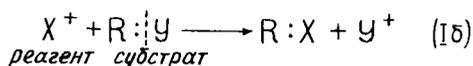
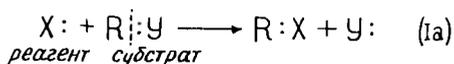
Электрон назария бўйича кимёвий реакция механизми деганда ковалент боғнинг мумкин бўлган узилиш усуллари тушунилади. Ковалент боғ икки усул билан узилиши мумкинлигидан бу тип реакциялар икки хил — гомолитик ва гетеролитик механизмда боради. Гомолитик (ёки радикал) механизмда реакция дастлабки моддалар молекулаларидаги электронлар жуфтининг узилиши билан боради:



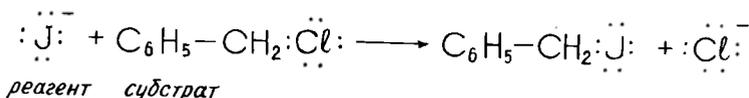
Бу реакцияда янги боғ ҳосил бўлишида реагент ва субстратнинг ҳар иккаласидан биттадан электрон қатнашади. Бунда X атом ёки эркин радикал бўлади (радикал X да ҳамавакт жуфтлашмаган битта электрон бўлади).

Радикал реакциялар (белгиси R) ёруглик, юкори температура, эркин радикаллар таъсирида тезлашади, улар кутбланмаган эри-тувчиларда ёки газ мухитида боради ва, кўпинча, занжир реакциялар бўлади.

Гетеролитик (ёки ионли) механизмда реакцияга киришувчи молекуладаги электронлар жуфти бузилмасдан реакция маҳсулоти молекуласига ўтади, яъни реакциягача бўлган дастлабки молекула-даги электронлар жуфти ҳисобига янги ковалент боғ ҳосил бўлади. Ионлар мусбат ва манфий бўлиши туфайли гетеролитик реакциялар куйидагича икки хил бориши мумкин:

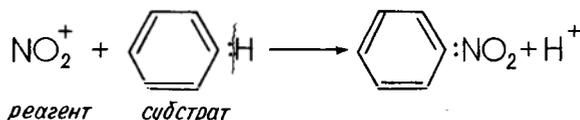


1a реакцияда реагент X молекула ёки анион бўлишидан катъи назар ўз электрон жуфти ёрдамида углерод атоми билан бирикади. Бунда Y (анион ёки нейтрал молекулага айланишидан катъи назар) ўз электрон жуфти билан ажралиб чиқади, масалан:

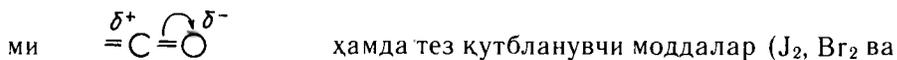


Бу реакцияда реагент янги боғ ҳосил қилиш учун электронлар жуфтани беради. Бундай реагент нуклеофил реагент, реакция эса нуклеофил реакция (белгиси N) дейилади. Демак, юкоридаги реакция нуклеофил реакциядир. Нуклеофил реагентлар эркин электронлар жуфтлари бор ион ёки молекула бўлиши мумкин: OH^- , Cl^- , CH_3COO^- , $C_2H_5O^-$, NH_2^- , NR_3 , C_2H_5OH , H_2O ва ҳоказо.

1b реакцияда реакция маҳсулоти молекуласидаги янги боғ субстратдаги электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади, бунда реагент X катион ёки нейтрал молекула бўлишидан катъи назар янги боғ ҳосил қилиш учун электрон бермасдан бирикади. Бунга бензолнинг нитроланишини мисол қилиб келтириш мумкин:



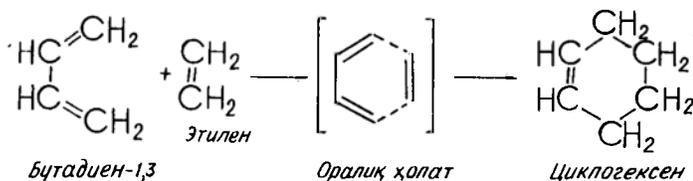
Бу реакцияда янги боғ ҳосил қилиш учун реагент электронлар жуптини бермайди. Бундай реагент электрофил реагент, реакция эса электрофил реакция (белгиси E) дейилади. Металл катионлари, H^+ , BF_3 , $AlCl_3$, кўш боғли мусбат зарядга эга бўлган углерод ато-



хоказо) электрофил реагентлар жумласига киради.

Гетеролитик (ионли) реакциялар аксарият ёруғлик ва эркин радикаллар таъсирида тезлашмайди, аммо кислоталар ва асослар катализаторлигида тезлашади. Бу реакциялар эритмаларда боради, эритувчиларнинг қутбланганлиги реакция тезлигига катта таъсир кўрсатади. Ионли реакциялар каттик катализаторларнинг қутбланган юзасида ҳам боради. Гетеролитик реакцияларда оралик заррачалари сифатида кўпинча карбокатион R_3C^+ лар ва карбанион R_3C^- лар иштирок этади.

Мувофиқлашган реакцияларда, радикал ва ионли реакциялардан фарқли равишда, собиқ боғларнинг узилиши ва янги боғларнинг ҳосил бўлиши бир вақтнинг ўзида радикал ёки ионларнинг иштирокисиз содир бўлади. Бундай реакцияларга мисол қилиб диен синтези реакциясини келтириш мумкин:



Бу тур реакциялар нурлатилганда ёки қиздирилганда содир бўлади ва улар учун реагент ҳамда субстрат тушунчалари ўз мазмунини йўқотади.

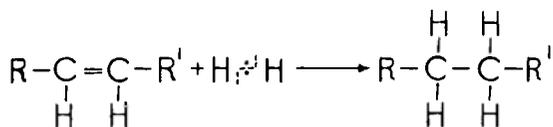
2. Кимёвий реакциялар ўрин олиш (белгиси S), бирикиш (белгиси A), ажралиш (белгиси E), қайта гуруҳланиш ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига бўлинади. Ажралиш реакциялари янги элиминация реакциялари деб ҳам аталади.

Ўрин олиш, бирикиш, ажралиш реакциялари юқорида кўриб чиқилган реакция механизмлари (радикал, электрофил, нуклеофил) бўйича боради. Масалан, ўрин олиш реакциялари $R-X$ боғининг узилиш табиатига қараб нуклеофил ўрин олиш (S_N), электрофил ўрин олиш (S_E) ёки радикал ўрин олиш (S_R) реакцияларига бўлиниши (латинча «substitutio» — алмашиниш, ўрин олиш).

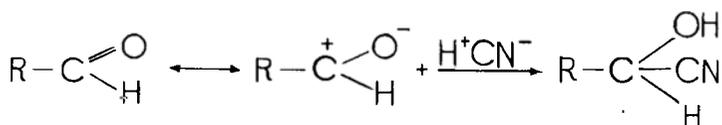
Тўйинган углеводородлар учун радикал ўрин олиш (S_R), ароматик углеводородлар учун — электрофил ўрин олиш (S_E), спиртлар ва галогенли ҳосилалар учун эса нуклеофил ўрин олиш (S_N) реакциялари характерлидир.

Бирикиш реакцияларида тўйинмаган молекуладаги π -боғ узилиб, молекулага иккита атом ёки атомлар гуруҳи бирикади. Тўйинмаган

молекуладаги боғнинг узилиши гомолитик ёки гетеролитик механизм бўйича боради, бошқача айтганда, бириктиш реакцияси ё радикал (белгиси A_R), ёки ионли табиатга (белгиси A_E ёки A_N) эга бўлиши мумкин. Масалан, водородни тўйинмаган углеводородлардаги қўш боғга бириктиши палладий катализаторлигида радикал типи (A_R) бўйича боради:

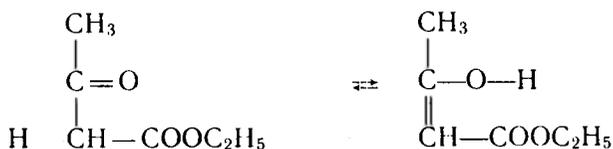


Цианид кислотанинг альдегидларга бириктиши нуклеофил бириктиш (A_N)га мисол бўла олади:



Ажралиш (элиминация) реакциялари бириктиш реакцияларининг акси бўлиб, кўпинча, гетеролитик реакция сифатида боради.

Қайта гуруҳланиш реакциялари. Қайта гуруҳланиш жараёнида баъзи атом ёки атомлар гуруҳи молекуланинг бир кисмидан бошқа кисмига кўчиб (миграция) ўтади. Кето — енол таутомерия жараёни бундай қайта гуруҳланишга мисол бўлади. Ацетосирка эфир молекуласидаги протоннинг кислород ва углерод атомлари орасидаги миграцияси бунга мисол бўла олади:



Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида реакциянинг марказ ҳисобланган углерод атомининг оксидланиш даражаси ўзгаради ва бу жараёнда ҳамма вақт икки турдаги модда: оксидловчи (электрон қабул қилувчи бирикма) ва қайтарувчи (электрон берувчи бирикма) иштирок этади.

3. Кимёвий реакциялар яна мономолекуляр ва биомолекуляр реакцияларга тафовут қилинади. Мономолекуляр жараёнларда реакция жараёнида битта, биомолекуляр реакцияларда эса иккита заррачалар иштирок этади.

Органик бирикмаларни баён этиш жараёнида энг кўп ўрганилган баъзи бир реакцияларнинг механизми тўғрисида тўхталиб ўтамиз:

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ БИОЛОГИК
МУҲИМ СИНФЛАРИ

VII БОБ

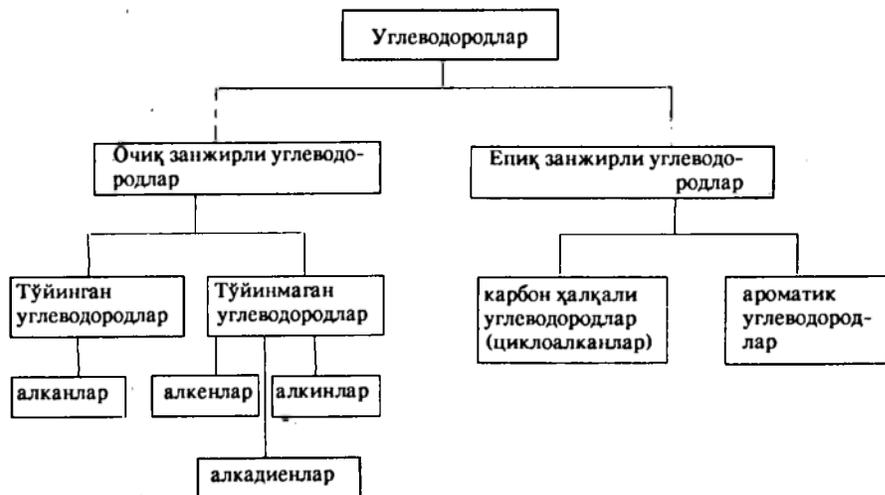
УГЛЕВОДОРОДЛАР

Углеводородлар — таркиби жиҳатдан энг содда тузилган органик бирикмалардир. Уларнинг молекуласи фақат икки элемент — углерод ва водороддан тузилган бўлиб C_nH_m умумий формулага эга. Улар углерод ковурғасининг тузилиши ва углерод атомлари орасидаги боғларнинг табиати билан фаркланади.

Углерод ковурғасининг тузилиши бўйича улар очик занжирли ва ёпиқ занжирли углеводородларга бўлинади. Халқали углеводородлар ўз навбатида карбон халқали (циклоалканлар) ва ароматик углеводородларга тафовут қилинади.

Углерод атомлари орасидаги боғларнинг табиатига боғлиқ ҳолда очик занжирли углеводородлар тўйинган (алканлар) ва тўйинмаган (алкенлар, алкинлар, алкадиенлар) углеводородларга фарқ қилинади. Юқорида айтилганларни қуйидаги тасвир билан ифодалаш мумкин.

Схема 1. Углеводларнинг таснифи

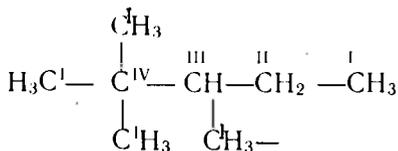


**АЛКАНЛАР. ЦИКЛОАЛКАНЛАР.
ТҒЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН РАДИКАЛ УРИН ОЛИШ
(S_R) РЕАКЦИЯЛАРИ**

Алканлар — алифатик углеводородлар бўлиб, уларнинг молекуласида углерод атомлари ўзаро ҳамда водородлар билан оддий боғлар (σ-боғлар) билан боғланган. Алканларнинг биринчи вакили метан (CH₄) бўлиб кейинги вакили (этан) ундан — CH₂ гуруҳга фарк қилади. (10- жадвал). Жадвалдан кўриниб турибдики, алканларнинг ҳар бир вакили ўзидан олдинги ва кейинги вакилидан — CH₂ гуруҳ билан фарк қилиб, C_nH_{2n+2} формулага эгадир. Кимёвий хоссалари жиҳатдан ўхшаш бўлиб, молекулаларининг таркиби жиҳатдан бир-биридан бир ёки бир неча — CH₂ гуруҳ билан фаркланувчи бирикмалар қатори *гомологик қатор* дейилади. Гомологик қатордаги моддалар эса *гомологлар* деб аталади.

Алканларнинг изомерияси углевод коуврғасининг тармоқланган ёки тармоқланмаганлигига боғлиқ. Тармоқланмаган тўғри занжирли бирикмалар **нормал бирикмалар** дейилади ва *n*- ҳарфи билан белгиланади. Таркиби бир хил бўлиб, тузилиши ҳар хил бўлган бирикмалар **изомерлар** деб аталади. Алканларда углевод атомлари сонининг ортиб бориши билан улар изомерларнинг сони ҳам ортиб боради. Масалан, гексаннынг 5 та, гептаннынг 9 та, октаннынг 18 та, нонаннынг 35 та изомери бор.

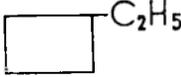
Углерод атомининг турлари ва углеводород радикаллари. Органик бирикмалар молекуласидаги, жумладан алканлар молекуласидаги ҳар бир углерод атоми ўзи билан бевосита боғланган бошқа углерод атомларининг сонига қараб бирламчи (C^I), иккиламчи (C^{II}) учламчи (C^{III}) ва тўртламчи (C^{IV}) углерод атомларига бўлинади. Агар углерод атоми ўзидан бошқа фақат битта углерод атоми билан боғланган бўлса бирламчи, иккита углерод атоми билан боғланган бўлса иккиламчи, учта углерод атоми билан боғланган бўлса учламчи ва нихоят тўртта углерод атоми билан боғланган бўлса тўртламчи углерод атоми дейилади. Масалан:



Алканларнинг молекуласидан битта водород атоми чиқариб юборилганда углеводород радикаллари ҳосил бўлади ва улар C_nH_{2n+1} умумий формула билан ифодаланади. Уларнинг номи тегишли алкан номидаги **ан** қўшимчасини **ил** қўшимчасига алмаштириш билан ҳосил қилинади (11- жадвал).

Бўш валентлик қайси бир углерод атомида туришига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи радикаллар бўлади. Бир валентли

Тўйинган углеводородлар ва уларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C
Алканлар			
Метан	CH_4	-182,5	-162
Этан	CH_3-CH_3	-183	-88,5
Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-187	-42
n-Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-138	0
2-Метилпропан	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	-159	-12
n-Пентан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-130	36
n-Гексан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-95	69
n-Гептан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-91	98,5
n-Октан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	-57	126
n-Нонан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	-54	151
n-Декан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	-30	174
Циклоалканлар			
Циклопропан		-127	-33
Циклобутан		-80	12
Этилциклобутан		-143	71,5
Циклопентан		-94	50
Метилциклопентан		-142	72
Циклогексан		6,6	81

Алканлар ва циклоалканларнинг бир валентли радикаллари

Соддалаштирилган структура формуласи	Номи
CH_3-	Метил
CH_3-CH_2-	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	Иккиламчи -- пропил (изопропил)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Иккиламчи -- бутил
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Учламчи -- бутил
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$	Изобутил
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	Изопентил
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	Неопентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$	Циклопентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	Циклогексил

радикаллар умумий ҳолда *алкиллар* деб аталади ва кискача АІК билан белгиланади.

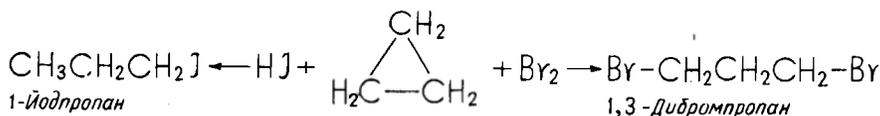
Циклоалканлар --- углерод ва водороддан ташкил топган, молекуласида углерод атомлари ўзаро σ - боғлар орқали боғланган ҳалқали тузилган углеводородлардир. Уларнинг умумий формуласи C_nH_{2n} дир. Ўринбосар тутмаган циклоалканлар бир неча метилен (CH_2) гуруҳларидан иборат ҳалқаларга эга бўлади ва шунинг учун ҳам яна **полиметилен углеводородлари** дейилади.

Циклоалканларнинг алоҳида намоёндаларини аташ учун шунча углерод сақлаган алканнинг номи олдига «цикло» сўзи қўшиб ўкилади. Масалан, энг оддий циклоалкан - C_3H_6 циклопропан, C_4H_8 --- циклобутан деб аталади ва ҳоказо.

Ҳалқа ҳосил бўлишида иштирок этадиган углерод атомларининг сонига қараб циклоалканлар кичик ҳалқали циклоалканларга

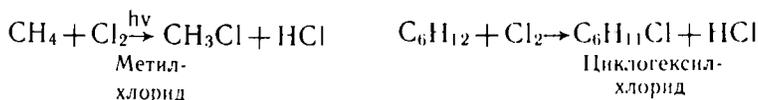
бўлади. Бу бирикмалар учун кутбланмаган C — C σ -боғлар ва деярли кутбланмаган C — H боғлари хос. Углерод-углерод ва углерод-водород боғлар етарли даражада мустахкам бўлиб, электрофил ёки нуклеофил реагентлар таъсирида гетеролитик парчаланмишга учрамайди. Шу туфайли алканлар ва циклоалканлар кўпчилик гетеролитик реакцияларга нисбатан инерт бирикмалардир. Улар учун фақат C — H боғининг узилиши билан борадиган радикал ўрин олиш (S_R) реакциялари хосдир. Радикал реакцияларда юқори энергияли, кучли реакцион қобилиятли радикал заррачалар иштирок этади. Шундай қилиб, алканлар ва оддий, ўрта ҳамда катта ҳалқали циклоалканлар учун радикал ўрин олиш реакциялари хосдир.

Кичик ҳалқали циклоалканлар ички қучланишга эга бўлгани учун, алканлар ва оддий циклоалканлардан фарқли равишда, тўйинмаган бирикмаларни эслатади ва осонлик билан бириктириш реакцияларига киришади. Чунончи, циклопропан уй ҳароратидаёқ галогенларни ва водородгалогенидларни бириктириб олади. Бунда реакциялар ҳалқанинг узилиши билан боради:



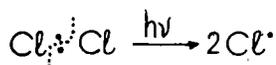
Энди алканлар ва оддий, ўрта ҳамда юқори ҳалқали циклоалканлар учун хос бўлган (S_R) билан танишиб чиқамиз.

1. **Галогенланиш реакцияси.** Алканлар ва циклоалканлар ёруғлик нури таъсирида галогенлар билан реакцияга киришади. Масалан, метанга хлор таъсир эттирилганда метилхлорид, циклогексанга хлор таъсир эттирилганда эса циклогексилхлорид ҳосил бўлади.



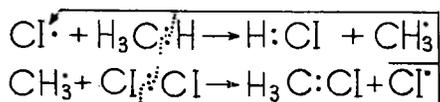
Реакция давом эттирилса метан ва циклогексанинг қолган водород атомлари ҳам бирин-кетин хлор атомларига ўрин алмашинадди.

Метанни хлорлаш реакциясининг механизми Нобель мукофотининг лауреати Н. Н. Семенов томонидан ўрганилган. Бунга кўра ёруғлик энергияси таъсир эттирилганда нейтрал хлор молекуласи радикалларга парчаланadi:



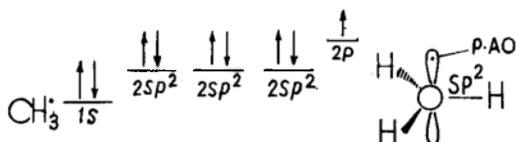
Жуфтлашмаган электрон тутган хлорнинг эркин радикали, бошқа эркин радикаллардек, реакцияга киришиш қобилияти жуда юқори бўлган заррачадир. Янги кимёвий боғ ҳосил қилиш учун хлор

радикали бошқа атом ва молекулалар билан тўкнашиши керак. Хлор радикали метан молекуласига таъсир этиб, унинг молекуласидаги бир атом водород билан водород хлорид молекуласини ҳосил қилади ва эркин метил радикалини ажратиб чиқаради:



Метил радикали эса иккинчи молекула хлорга таъсир этиб метилхлоридни ҳосил қилади ва хлор радикалини ажратиб чиқаради. Ҳосил бўлган хлор радикали яна метан молекуласи билан реакцияга киришади ва ҳоказо. Бу реакция радикал занжирли реакция дейилади.

Юқоридаги занжирли реакцияда метил радикали $\text{CH}_3\cdot$ марказий ўринни эгаллайди. Метил радикали -- энг содда тузилган органик радикал бўлиб, жуда кучли реакция қобилиятга эга. Ундаги углерод атоми sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлиб, жуфтлашмаган электрон гибридлашмаган $2p$ -орбиталда жойлашади. Метил радикалининг тузилишини куйидагича ёзиш мумкин:

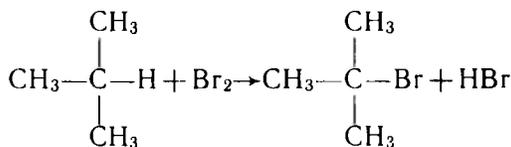


Органик эркин радикалларнинг юқори реакция қобилияти уларнинг ташқи электрон қаватларини турғун октетгача тўлдиришга интилиши билан тушунтирилади.

Тенг қийматли бўлмаган водород атомлари сақлаган алканлар галогенланганда галогенга алмашинган маҳсулотлар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу маҳсулотлар микдорнинг ўзаро нисбати реакция шароитига ва субстрат ҳамда реагентнинг табиатига боғлиқ. Шу нарса аниқланганки, биринчи навбатда *учламчи*, кейин *иккиламчи* ва, ниҳоят *бирламчи* углеродлардаги водородлар галогенга алмашинади. Бу тегишли $\text{C} - \text{H}$ боғларнинг узилиш энергиясининг қиймати билан боғлиқ. *Учламчи* $\text{C} - \text{H}$ боғнинг узилиш энергияси 381 кДж/моль га, *иккиламчи* $\text{C} - \text{H}$ боғники 393,5 кДж/моль га, *бирламчи* $\text{C} - \text{H}$ боғники эса 406 кДж/моль га тенг. Шунинг учун ҳам *учламчи* радикаллар *иккиламчи*, *иккиламчи* радикаллар эса *бирламчи* радикалларга нисбатан осон ҳосил бўлади.

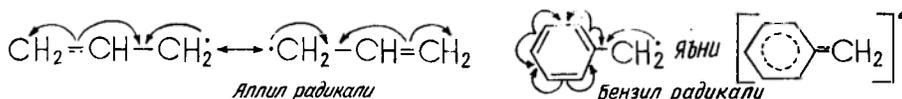
Радикал реакцияларнинг йўналишини белгилайдиган бошқа омилларга радикал реагентнинг табиати ва ҳарорат киради. Чунончи, хлор радикали юқори ҳароратда ҳаддан ташқари фаол бўлиб, у хоҳлаган $\text{C} - \text{H}$ боғнинг водородини тортиб олади. Шунинг учун ҳам изобутан хлорланганда *бирламчи* -- изобутил хлорид,

учламчи — бутил хлорид ва полихлорли маҳсулотлар аралашмаси ҳосил бўлади. Ваҳоланки, бром радикали нисбатан паст ҳароратда водород атомига танлаб алмашинади ва шунинг учун ҳам изобутанни бромлашда қарийб фақат *учламчи* — бутил бромид ҳосил бўлади:

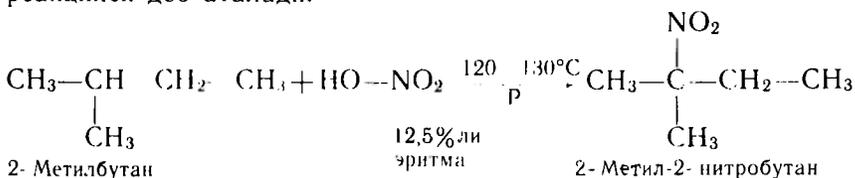


Реакциянинг молекуладаги мумкин бўлган бир неча реакцион марказлардан бири бўйича осонроқ бориши региоселективлик деб аталади.

Агар ҳосил бўладиган органик радикалдаги жуфтлашмаган электроннинг қўшни π -электронлар билан қайта тақсимланиши оқибатида айни радикал турғунлашса, бундай бирикмалардаги $\text{C}-\text{H}$ боғнинг узилиши айниқса осон содир бўлади. Аллил ва бензил радикаллари шундай нисбатан турғун радикаллардир. Бу турғунлик жуфтлашмаган электроннинг π -электронлар билан қуйидагича ўзаро таъсириланиши оқибатида вужудга келади:

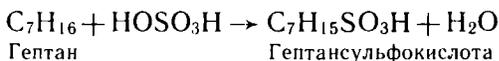


2. Нитролаш реакцияси. Оддий шароитда концентрланган нитрат кислота алканлар билан реакцияга киришмайди, юқори ҳароратда эса уларни оксидлайди. Бу реакция шароитини рус олими М. И. Коновалов (1888 йил) аниқлади. Шунинг учун ҳам бу реакция Коновалов реакцияси деб аталади.



Алканларни нитролашда нитрат кислотадан ташқари азот оксидларини ҳам ишлатиш мумкин (П. П. Шоригин, А. В. Топчиев).

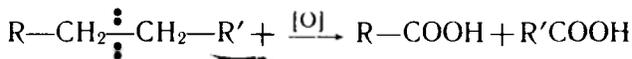
3. Сульфолаш реакцияси. Оддий шароитда алканлар сульфат кислота билан реакцияга киришмайди, юқори ҳароратда эса бу кислота таъсирида оксидланади. Шунинг учун ҳам сульфолашни тутовчи сульфат кислота $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ (олеум) ёрдамида кучсиз киздириш билан олиб борилади:



Саноатда молекуласида 12 тадан 18 тагача углерод атомларини тутган алкансульфоқислота тузлари сунъий ювиш воситаси сифатида ишлаб чиқарилади.

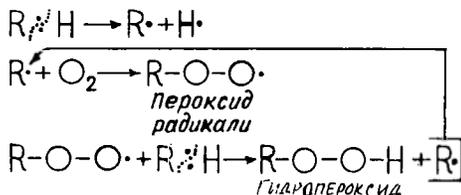
Юкорида айтиб ўтилганидек, алканлар ва циклоалканларда нитролаш ва сульфолаш реакциялари ҳам радикал ўрин олиш механизми билан боради.

4. Алканлар ва циклоалканларга оксидловчиларнинг таъсири. Алканлар оксидловчилар таъсирига чидамли бўлиб, одатдаги шароитда ҳаво кислороди, ҳатто $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ лар таъсирида ҳам деярли оксидланмайди. Юкори ҳароратда эса кучли оксидловчилар таъсирида углерод занжири узилиб, асосан карбон кислоталар ва оксидланишнинг охириги маҳсулоти — CO_2 ҳосил бўлади:

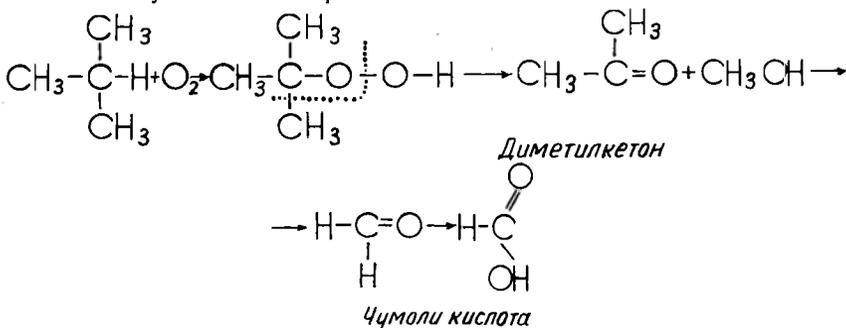


Бу усул катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, нефтдан юкори молекулали ёғ кислоталар олишда қўлланилади.

Қуйи алканлар жуда кийин оксидланади. Шунинг учун ҳам оксидланиш жараёни, одатда, молекуляр кислород таъсирида турли катализаторлар иштирокида амалга оширилади. Оксидланиш радикал механизми бўйича боради. Алканлар оксидланганда аввал органик гидропероксидлар ҳосил бўлади. Сўнгра гидропероксидларнинг юкори ҳароратда парчаланишидан радикаллар пайдо бўлиб, улар углеводородлар молекуласидаги водород атомлари билан бирикади ва натижада турли хил органик бирикмалар бирикмаларга айланади.



Гидропероксиднинг парчаланиши реакция шароитига ва молекуланинг тузилишига боғлиқ. Масалан, изобутаннинг оксидланиш реакцияси қуйидагича боради:

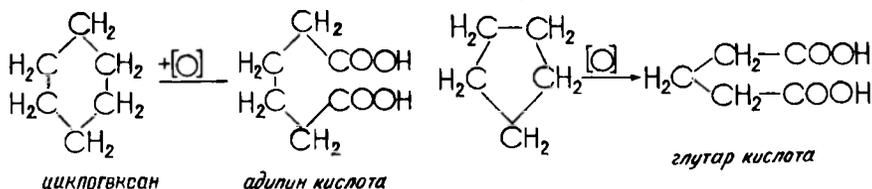


Натижада кетон ва тўйинган органик кислота ҳосил бўлади.

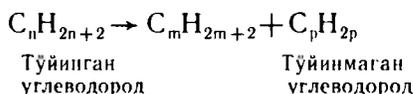
Саноатда ана шу усул ёрдамида алканлардан альдегид, кетон ва кислоталар олинади.

Циклоалканларнинг оксидланиши циклнинг тузилиши ва оксидловчининг хусусиятига қараб турли йўналишда боради. Циклопропан ва унинг ҳосилалари хона ҳароратида, нейтрал ва ишқорий муҳитларда калий перманганат эритмаси таъсирида секин оксидланади. Циклобутан эса бу шароитда деярли оксидланмайди.

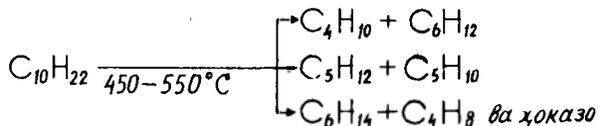
Кучли оксидловчилар (нитрат кислота, катализатор иштирокида ҳаво кислороди) таъсирида қиздирилганда циклопентан ва циклогексан оксидланади. Бунда ҳалқа узилиб, молекуласидаги углерод атомлари сони оксидланган циклоалкан углерод атомлари сонига тенг бўлган икки асосли карбон кислоталар ҳосил бўлади. Масалан:



5. Алканларга юқори ҳароратнинг таъсири. Агар алканлар 450—550°C да қиздирилса уларнинг йирик молекулалари нисбатан кичик — тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар молекуласига парчланади:



Бу ўзгаришни Крекинг жараёни дейилади.



Парчаланишдан ҳосил бўлган моддаларнинг таркиби реакция учун олинган алканларнинг табиатига, крекинг жараёнининг ҳарорати, босими ва вақтига боғлиқ бўлади.

Техникада углеводородларни 550—650°C да парчалош усулидан ҳам кенг фойдаланилмоқда. Бу жараёни пиролиз дейилади. Пиролизда парчаланиш яна ҳам чуқурлашади ва тўйинган, тўйинмаган ҳамда ароматик углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Ҳозирги вақтда алканларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган моддалар кимё саноатида ҳам ашё сифатида ишлатилмоқда, шу сабабли крекинг ва пиролиз усули саноатда кенг қўлланилмоқда.

Тиббий — биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида қўлланилиши. Метан организмда целлюлозанинг микроорганизмлар таъсирида парчаланишидан ҳосил бўлади ва ичак газлари таркибида бўлади. Табиий газ таркибида кўп микдорда (98 % гача метан бор ва у ёқилги ҳамда кимёвий хом ашё сифатида кенг қўлланилади.

Вазелин мойи (*Oleum vaselini*) доришуносликда қўлланиладиган препарат бўлиб, молекуласининг таркибида 15 тагача углерод атомларини тутган алканларни сақлайди.

Вазелин (*Vaselinum*) — тиббиётда қўлланиладиган препарат бўлиб, суртма дорилар тайёрлашда асос сифатида қўлланилади. У ўз молекуласида 12 тадан 25 тагача углерод атоми сақлаган суюқ ва қаттиқ алканларнинг аралашмасидан иборат.

Циклопропан кучли оғрик қолдирувчи модда, беҳуш қиладиган таъсир кўрсатади, шу туфайли жарроҳликда ишлатилади.

Парафин (*Paraffinum solidum*) — қаттиқ алканлар аралашмаси ($C_{19} — C_{36}$) дан иборат бўлиб, тиббиётда (парафин физиотерапияси) ишлатилади.

Озокерит, тоғ муми — юкори алканларнинг табиий аралашмасидир. Озокерит тоғ жинсларидан ажратилиб тозалангандан сўнг тиббиётда парафин каби физиотерапияда ишлатилади. Бундан ташқари, озокерит парафинга нисбатан юкори суюқланиш ҳароратига эга бўлганлиги учун у неврит ва асаб касалликларини даволашда кенг қўлланилади.

Организмга иссиқлик таъсир этиш усули яхши даволаш таъсирига эгадир. Иссиқлик сақловчи модда сифатида Сирдарё вилоятининг Балликли кўлидан келтириладиган даволовчи лойдан фойдаланиш мумкин. Бу лой иссиқлик сақлашидан ташқари, ўзига хос кимёвий таркибга эга, у таркибида углерод атомларининг сони 30 дан зиёд бўлган углеводородларни сақлайди. Юкорида келтирилган усул, яъни организмга иссиқлик таъсир этиш усули билан невралгия, неврит, радикулит, остеохондроз, простатит, гинекологик касалликлар, артроз ва бошқаларни даволаш мумкин.

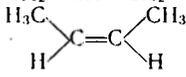
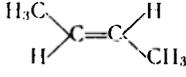
ТҶЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

Тўйинмаган углеводородларда электрофил бирикиш реакциялари (A_1).

Тўйинмаган углеводородлар молекуласида углерод атомлари сони тегишли алканлардаги каби, водород атомларининг сони эса кам бўлади. Тўйинмаган углеводородлар таркибидаги водород атомларининг сонига қараб алкенлар, алкинлар, алкадиенлар ва циклоалкенларга бўлинади.

Молекуласида битта қўш боғ сақлаган тўйинмаган углеводородлар алкенлар дейилади. Улар кимёвий хоссалари ўхшаш ва таркиби бир-биридан бир ёки бир неча CH_2 гуруҳга фарқ қиладиган гомологик каторни ҳосил қилади (12-жадвал). Улар C_nH_{2n} умумий формулага эга бўлиб, биринчи намояндаси этилен $CH_2=CH_2$ дир.

Тўйинмаган углеводородлар

Айрим намоёндалари		Физикавий хоссалари	
Урибосарли номлар мажмуиси бўйича номи	Тузилиш формуласи	Суюқланиш харорати, °C	Қайнаш харорати °C
Алкенлар			
Этен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-104
Пропен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-185	-48
1 - Бутен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-185	-6,5
<i>цис</i> - 2 - Бутен		-139	4
<i>транс</i> - 2 - Бутен		-106	1
2 - Метилпропен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7
1 - Пентен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-165	30
1 - Гексен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	140	63,5
Алкинлар			
Этин	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	-82	-75
Пропин	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101,5	-22
1 - Бутин	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	122,5	+8,5
2 - Бутин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32,3	27
1 - Пентин	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-95	48
1 - Гексин	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-124	72
Алкадиенлар			
1,2- Пропадиен	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-136	-34,5
1,3- Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-109	-4,5
2 - Метилбутади	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	-146	34
1,3- Пентадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	87,5	42
Циклоалкенлар			
Циклопентен		93	46
1,3- Циклопентадиен		-85	42
Циклогексен		-104	83

Молекуласида битта уч бог сақлаган тўйинмаган углеводородлар алкинлар деб аталади. Улар ҳам кимёвий хоссалари ўхшаш ва таркиби бир-биридан бир ёки бир неча CH_2 гуруҳга фарқ қиладиган гомологик қаторни ҳосил қилади. Алкинлар $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ умумий формулага эга бўлиб, биринчи намоёндаси ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ дир.

Молекуласида иккита қўш бог сақлаган тўйинмаган углеводоро-

мажмуида аталади. Чунончи, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ рационал номлар мажмуида дивинил, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ диаллил деб юритилади.

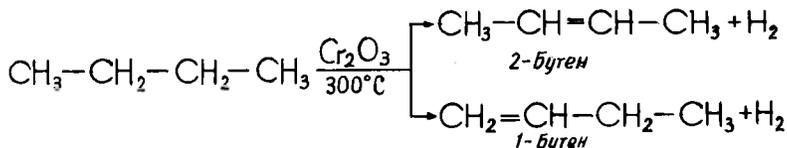
12- жадвалдан кўриниб турибдики, тўйинмаган углеводородларнинг изомерияси углерод занжирининг тузилишига, занжирдаги қўш боғ ёки уч боғнинг ҳолатига ҳамда атом ёки атомлар гуруҳининг фазода π - боғ текислигига нисбатан қандай жойлашганлигига (π - диастереомерия) боғлиқдир.

Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Тўйинмаган углеводородлар табиатда кам учрайди. Алкенлар табиий газларда, нефтнинг баъзи бир турларида оз миқдорда учрайди. Фақат Канада нефти таркибида алкенларнинг миқдори нисбатан кўп. Канада нефти таркибида маълум миқдорда C_6 дан C_{13} гача углерод сақлаган алкен молекулалари бўлиши аниқланган.

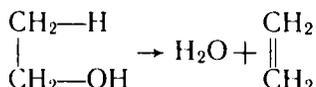
Тўйинмаган углеводородлар, аксарият, сунъий усуллар билан ҳосил қилинади.

1. **Алканларни крекинглаш усули** билан алкенларни олишни алканларнинг кимёвий хоссаларини баён этишда кўриб ўтган эдик.

2. **Алканларни дегидрогенлаб алкенлар олиш.** Алканларни крекинглаб алкенлар олиш саноат эҳтиёжларини қондира олмайди. Шу сабабли алкенлар саноатда алканларни юқори ҳароратда ($300-600^\circ\text{C}$) дегидрогенлаб ҳам олинади.

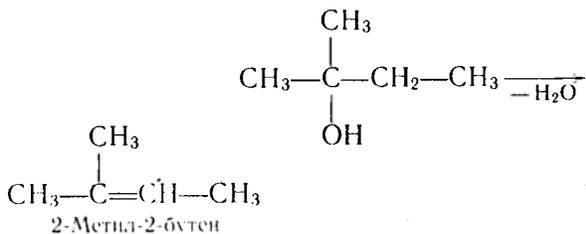


3. **Спиртларни дегидратлаш орқали алкенларни олиш.** Бу усул алкенлар олишнинг энг қулай ва оддий усули ҳисобланади:

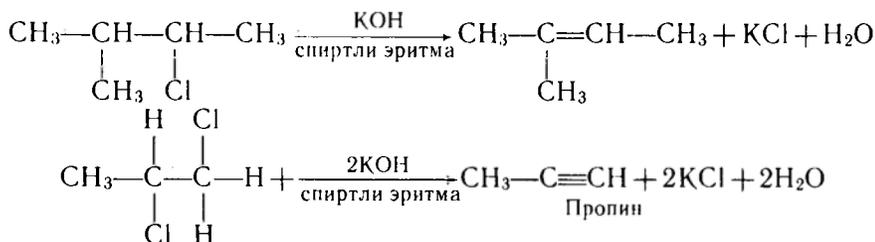


Бу усулда сувни тортиб олувчи моддалар сифатида H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , KHSO_4 , ZnCl_2 дан фойдаланилади.

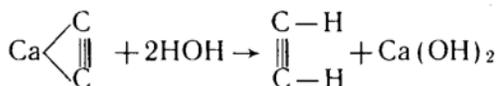
Дегидратланиш жиҳатдан спиртлар бир-биридан кескин фарк қилади. Учламчи спиртлар осон, иккиламчи спиртлар қийинроқ, бирламчи спиртлар эса анча қийин дегидратланади. Спиртлардан сувнинг ажралиши Зайцев қондасига бўйсунди. Бу қондага кўра, спирт дегидратланганда сув гидроксил гуруҳ ҳамда водороддан ҳосил бўлади, водород атоми эса энг кам гидрогенланган углероддан ажралади:



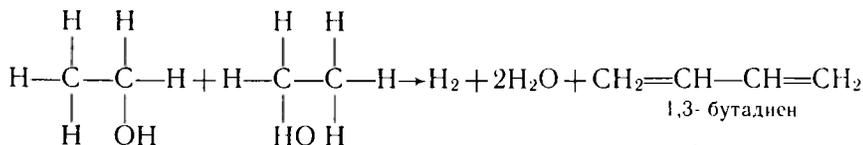
4. Алкенлар ва алкинларни галогенли ҳосилалардан олиш. Моногалогенли ҳосилаларга ўвчи ишкорларнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилганда водород галогенид ажралиб алкен ҳосил бўлса, дигалогенли ҳосилалардан алкин ҳосил бўлади:



5. Кальций карбиддан ацетилен олиш. Кальций карбид сув таъсирида шиддатли парчаланadi, натижада газ — ацетилен ажралиб чиқади:



6. 1,3- бутадиедни С. В. Лебедев усули билан спиртдан олиш. Бу усулда этил спиртнинг буғлари киздирилган катализатор ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZnO}$) устидан ўтказилади. Бунда содир бўладиган реакцияларни куйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



Тўйинмаган углеводородларнинг физикавий хоссалари. Алкенларнинг дастлабки уч намояндаси — этен, пропен ва бутенлар одатдаги шароитда газ, C_5H_{10} дан бошлаб $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ гача суюқлик, ундан юқори намояндалари эса каттик моддалардир. Алкенлар изомерларидан *цис* — изомерлари *транс* — изомерларига қараганда юқори ҳароратда қайнайди. Алкенлар сувда кам эрийди, бензол, эфир,

хлороформ сингари кутбсиз эритувчиларда яхши эрийди. Гомологик қаторда алкенларнинг қайнаш ҳарорати ва зичлиги ортиб боради. Баъзи алкенларнинг физикавий хоссалари 12-жадвалда келтирилган.

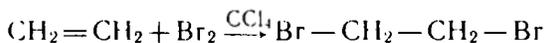
Алкинлар намояндalarидан этин, пропи́н ва бутин-1 оддий шароитда газ моддалардир. C_5H_8 дан $C_{15}H_{28}$ гача бўлгани суюқлик, ўн олти ва ундан ортик углерод атоми сақлаган алкинлар эса қаттиқ моддалардир. Алкинларнинг қайнаш ва суюқланиш ҳароратларининг ўзгариш қонуниятлари худди алкан ва алкенлар гомологик қаторларининг ўзгаришига ўхшашдир.

Алкадиенларнинг дастлабки намояндalari -- 1,2-пропадиен; 1,2-бутадиен; 1,3-бутадиен: оддий шароитда газ моддалардир. Кейинги намояндalari -- 2-метил-1,3-бутадиен; 1,2-пентадиен; 1,3-пентадиен; 1,4-пентадиен, 2,3-пентадиен, 1,5-гексадиен суюқликлардир.

Тўйинмаган углеводородларнинг кимёвий хоссалари. Тўйинмаган углеводородлар ўз молекуласида қўш боғ ёки уч боғ тутгани учун улар бирикиш реакцияларига осон киришади. Қўш боғнинг ҳосил бўлиши ва унинг турли ўзгаришларга учраши инсон ва ҳайвон организмда содир бўладиган кўпгина биокимёвий жараёнлар учун хосдир. Шу туфайли ушбу бобда кўпчилик реакциялар қўш боғли бирикмалар мисолида кўриб чиқилади. Бундай бирикмаларнинг молекулаларида π -электронлар ҳисобига манфий зарядли анчагина кенг соҳа бор. Шунинг учун ҳам бу молекулалар нуклеофиллардир, бинобарин улар электрофил реагентларнинг ҳужуми учун қулайдирлар. Демак, тўйинмаган углеводородлар учун бирикиш реакциялари (I) хосдир. Ундан гашқари, тўйинмаган углеводородлар оксидланиш (II) ва полимерланиш (III) реакцияларига ҳам киришади.

I. Бирикиш реакциялари.

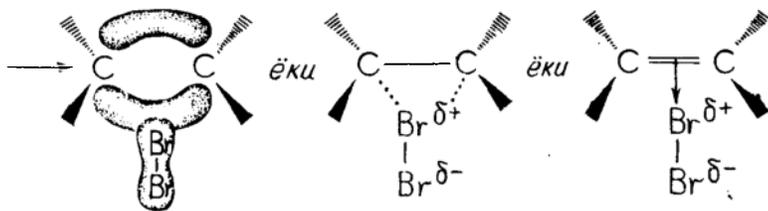
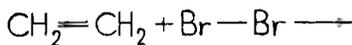
1. Тўйинмаган углеводородларга галогенларнинг бирикиш реакцияси. Оддий шароитда бром кутбсиз эритувчиларда алкенларга осон бирикади:



1,2-Дибромэтан

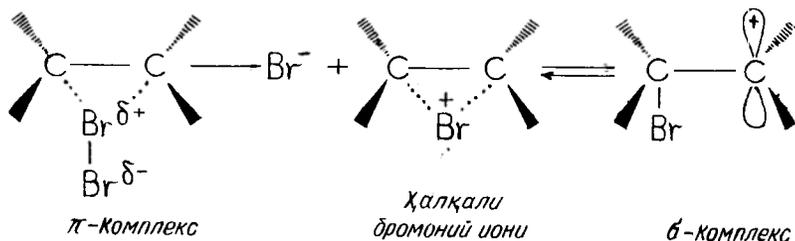
Водород бромид ажралиб чиқмасдан бромли сувнинг рангсизланиши қўш боғ учун сифат реакцияси ҳисобланади. Бу реакция электрофил бирикиш A_E каби кечади. Реакция давомида галоген молекуласидаги боғ гетеролитик парчаланишга учрайди. Бу реакция бир неча босқичда боради:

а) π -Комплекснинг ҳосил бўлиши. Галоген π -боғга яқинлашганда галогеннинг кутбсиз молекуласи кутбланади ва фаол электрофил заррачага айланади. Кейин қисман мусбат зарядга эга бўлиб қолган галоген атоми π -боғга ҳужум қилади. Бунда турғун бўлмаган π -комплекс ҳосил бўлади:



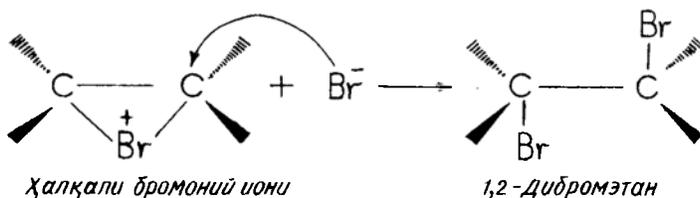
π-комплекс (тасвирлашнинг турли усуллари)

б) π-Комплекснинг σ-комплексга айланиши. Бунда галоген атомлари орасидаги боғ гетеролитик узилиб галогеноний иони ҳосил бўлади. Чамаси ҳалқали галогеноний иони δ-комплекс деб аталадиган карбкатион билан мувозанатда бўлади:

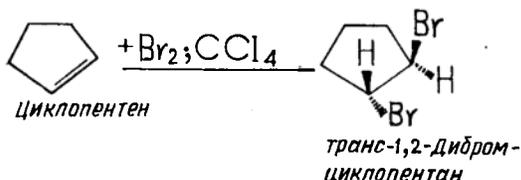


Карбкатионлар — мусбат зарядланган углерод атомида валент электронлар секстетини сақлаган беқарор интермединатлардир.

в). Галогеноний ионига нуклеофил хужум. Энди ажралиб чиққан галогенид-ион (бизнинг мисолимизда бром аниони) галогеноний ионига галогенга қарама-қарши томондан хужум қилади. Натижада *транс*-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:

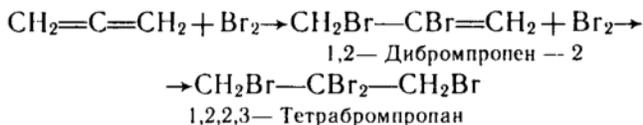


Циклопентен бромланганда *транс*-1,2-дибромциклопентан ҳосил бўлади:

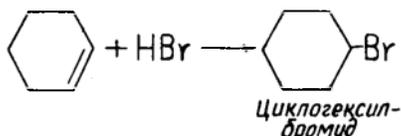
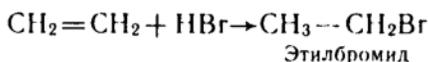


транс — Бирикиш бу жараённинг ҳақиқатан ҳам бир неча боскичда боришини тасдиқлайди, акс ҳолда реакция бир боскичда бориб, *цис* — бирикиш содир бўлиши керак эди.

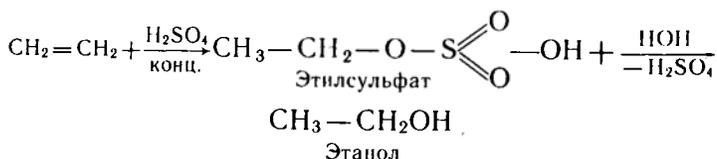
Алкинлар, туташган ва ажратилган диенлар ҳам галогенларни худди алкенлар каби бириктириб олади. Бунда бирикиш икки боскичда бориб, дастлаб бир молекула, кейин эса иккинчи молекула галоген бирикади. Масалан:



2. Тўйинмаган углеводородларга водород галогенид, сув, сульфат кислотанинг бирикиши. Водород галогенид, сув, сульфат кислота анчагина юмшоқ шароитда тўйинмаган углеводородларга бирикади. Водород галогенид бирикканда алканлар ва циклоалканларнинг галогенли ҳосилалари олинади:

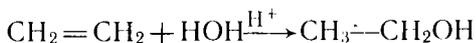


Алкенларга концентранган сульфат кислота бирикканда аввал сульфат кислотанинг нордон эфири ҳосил бўлади. Сўнгра мураккаб эфир гидролизланиб спиртга айланади:



Сув тўйинмаган углеводородларга катализаторсиз бирикмайди. Қўш боғ ёки уч боғ бўйича гидратлаш кучли кислоталар — сульфат, ортофосфат ва бошқа кислоталар катализаторлигида жуда осон кечади.

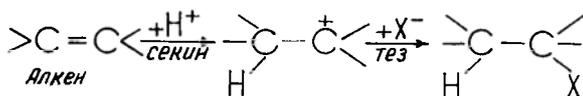
Бу реакция спиртлар олиш усулларидан биридир.



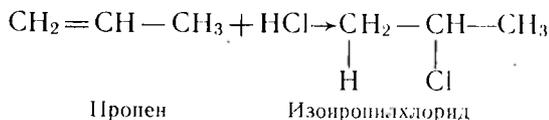
Юқорида кўриб ўтилган реакциялар **гетеролитик электрофил механизм** бўйича кечади. Агар водород галогенид, сульфат кислота ва сувни умумий ҳолда HX деб белгиласак, унда юқоридаги реагентларда электрофил заррача сифатида энг оддий электрофил — протон H^+ бўлади. Юқоридаги реакциялар механизмини қуйидагича икки босқичда ифодалаш мумкин:

а) Протон H^+ нинг тўйинмаган углеводород (бизнинг мисолимизда алкен)га хужум қилиши ва карбкатионнинг ҳосил бўлиши. Бу жараён секин боради ва реакциянинг тезлигини белгилайди;

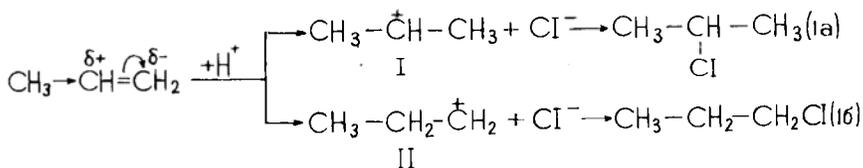
б) Олинган карбкатионга анион X^- нинг нуклеофил хужуми ва охириги маҳсулотнинг ҳосил бўлиши:



Агар тўйинмаган углеводород носимметрик бўлса, у ҳолда HX типидagi реагент (сув, водород галогенид, сульфат кислота) ларнинг бирикиши В. В. Марковников қондасига (1869 й.) бўйсунди. Бу қоидага кўра, HX тўйинмаган бирикмалар билан реакцияга киришганда водород атоми қўш боғ ёки уч боғ билан боғланган, ўзида энг кўп водород атоми сақлаган углерод атомига бириқади. Масалан:



В. В. Марковников қондасини электрон нуктаи назаридан қуйидагича тушунтириш мумкин. Маълумки, метил гуруҳ ва бошқа радикаллар мусбат индукцион эффект $+I$ га эга. Шу туфайли пропен молекуласидаги қўш боғ билан боғланган углерод атомлари орасида электрон зичлик кўпаяди ва π -электронлар кутбланади. Бу метилен гуруҳ $=\text{CH}_2$ углеродида қисман манфий, метин гуруҳ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ углеродида эса қисман мусбат заряд ҳосил бўлади ва H^+ иб келади.

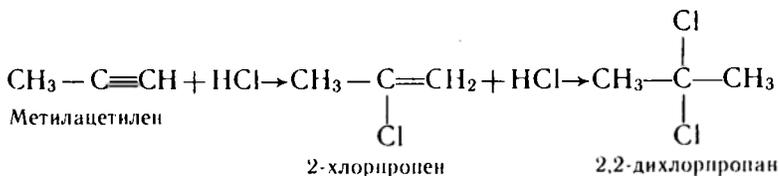


Пропенинг реакцияга киришмаган молекуласида электрон зичлигининг ана шундай тақсимланиши статик омил дейилади. Шундай қилиб, статик омил электрофил ҳужумнинг охириги метилен гуруҳга йўналишини осонлаштиради (I а реакция). Бу реакцияда иккиламчи карбкатион I ҳосил бўлади.

Пропен молекуласидаги метил гуруҳнинг мусбат индукцион таъсири натижасида метин гуруҳ —СН= углероди ҳам оз бўлсада манфий зарядга эга бўлиб қолган. Шунинг учун ҳам электрофил заррача Н⁺ метин гуруҳ —СН= углеродига ҳам қисман бирикади. Бунда бирламчи карбкатион II ҳосил бўлади (I б реакция).

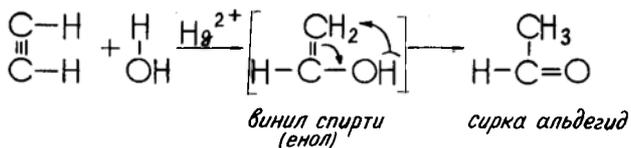
Бу икки карбкатионларнинг турғунлиги улардаги мусбат заряднинг қисман қайта тақсимланиши имконияти билан белгиланади. Агар I карбкатионнинг мусбат заряди иккита метил радикалининг +I — эффекти билан нейтралланса, II карбкатионнинг мусбат заряди фақат битта этил радикалнинг +I — эффекти билан нейтралланади. Шунинг учун I карбкатион II карбкатионга нисбатан барқарор, унинг ҳосил бўлиши осон ва тез амалга ошади. Оралик карбкатионларнинг ана шундай нисбий турғунлиги динамик омил дейилади. Бинобарин, динамик омил ҳам реакциянинг асосан I а йўналишда боришини тасдиқлайди. Шу сабабли карбкатионлар галоген анионини бириктириб, тегишли галоидли алкилларга айланганда 2-хлорпропан 90 %, 1-хлорпропан эса фақат 10 % микдорида ҳосил бўлади.

Алкинлар ҳам водород галогенид, сув ва сульфат кислотани бириктириб олади. Масалан:



Бу реакцияларнинг механизми алкенларнинг тегишли реакцияларига асосан ўхшашдир.

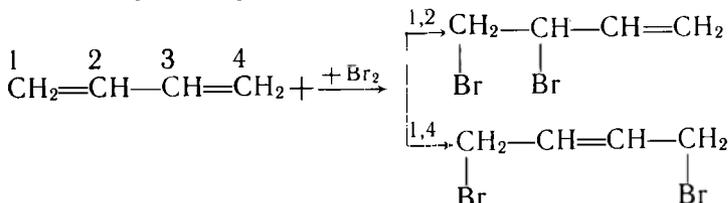
Сувни бирикиш реакцияси устида алоҳида тўхталиб ўтамиз. Бу реакцияни 1881 йилда рус олими Кучеров кашф этади, шунинг учун ҳам бу реакция унинг номи билан аталади. Реакция суюлтирилган сульфат кислота муҳитида икки валентли симоб тузларининг каталитик таъсирида боради:



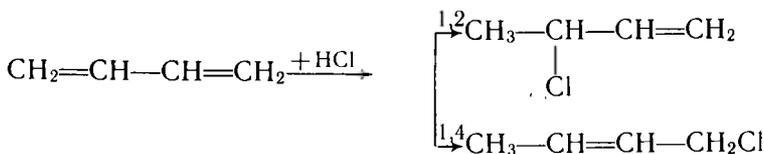
Агар ацетилен гомологлари гидратланса кетонлар ҳосил бўлади. Қўш боғ тутган углерод атомидаги гидроксил гуруҳ турғун эмас, бундай молекулалар винил спирт мисолида кўрсатилганидек қайта гуруҳланади (Эльтеков коидаси).

Туташган ва ажратилган диенлар ҳам водород галогенид, сув ва бошқа НХ типидagi реагентларни бириктириб олади. Фарқи шундаки, агар алкен фақат бир молекула сувни ёки водород галогенидни бириктирса, юқоридаги диенлар шароитга қараб водород галогенид ёки сувнинг битта ёки иккита молекуласини бириктириб олиши мумкин.

Оралатма қўш боғли диенларда бирикиш реакциясининг ўзига хос бориши. Оралатма қўш боғли диенларга, масалан 1,3-бутадиенга галоген таъсир эттирсак, у асосан углерод занжирининг чеккаларидаги углерод атомларига бирикади (1,4-бирикиш). Бунда иккала қўш боғ узилиб, илгари оддий боғ жойлашган ўринда битта қўш боғ ҳосил бўлади. Галогеннинг жуда оз қисмигина ёнма-ён турган қўшни углерод атомларига бирикади (1,2-бирикиш).



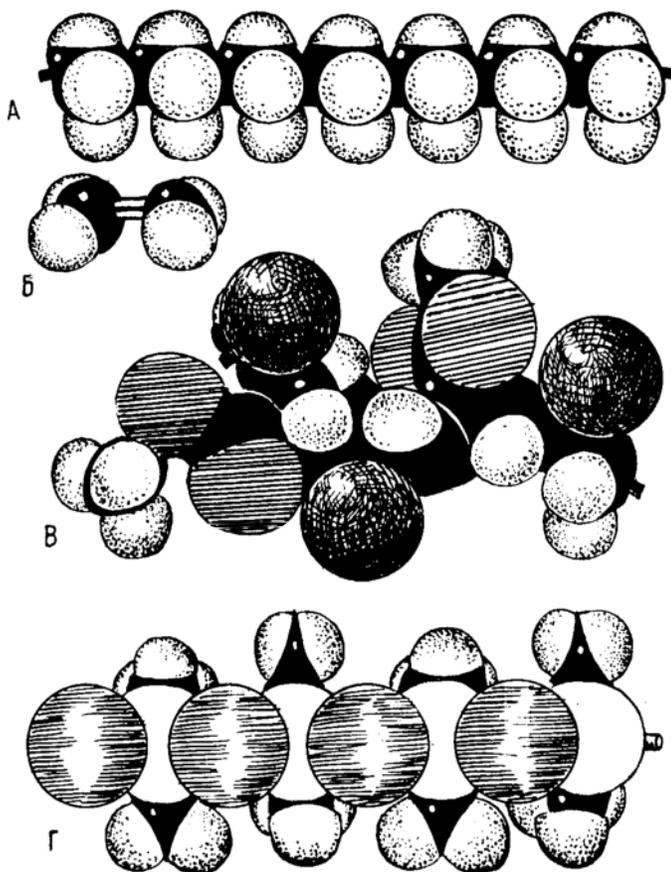
1,3-бутадиенга водород галогенид таъсир эттирилганда ҳам 1,2- ва 1,4-бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



1,2- ва 1,4-бирикиш маҳсулотларининг ўзаро нисбати кўпчилик тажриба шароитига боғлиқ бўлади.

Қуйида баъзи бир мономер, полимер ва сополимер моддаларнинг нусхалари келтирилган (31-расм).

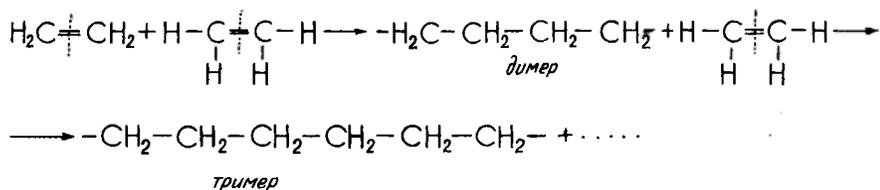
Оралатма қўш боғли диенларда бирикиш реакциясининг ўзига хос боришини бу диенларнинг электрон тузилиши билан тушунтирилади (112-бетга қаранг).



31-расм. Баъзи бир органик моддалар молекулаларининг нусхалари: А полиэтилен; Б этилен; В винилхлорид ва винилацетат сополимери; Г -- полиметилсилоксан

II. Полимерланиш реакциялари

Илгари айтиб ўтилганидек, тўйинган углеводородлар полимерланиш реакцияларига ҳам киришади. Полимерланиш реакцияси бирикиш реакциясининг алоҳида кўринишидир. Уни қаррали боғнинг узилиши туфайли тўйинмаган углеводородларнинг бир молекуласига бошқа молекулаларнинг бирикиши каби тасвирлаш мумкин. Алкенларда мономер икки молекуласининг бир-бири билан бирикишидан **димер**, учта молекуласининг ўзаро бирикишидан эса **тример** ҳосил бўлади ва ҳоказо. Масалан, этиленнинг полимерланишини қуйидагича тушунтириш мумкин:



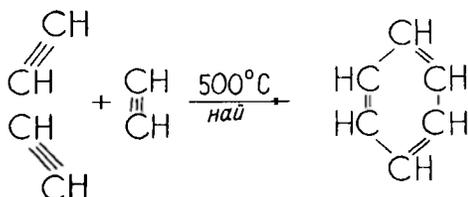
Этиленнинг полимерланишини умумий тарзда ушбу тасвир бўйича ифодалаш мумкин: $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

Этилен

Полиэтилен

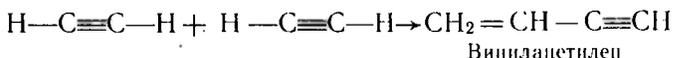
Алкинлар ҳам полимерланиш реакцияларига осон киришади.

Шароитга қараб ҳалқали полимерланиш ёки очик занжирли полимерланиш содир бўлади. Ҳалқали полимерланишни 1860 йили француз олими Берто ацетилен билан ўтказиб бензол олишга муваффақ бўлади:

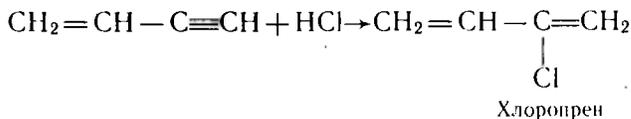


Ацетилендан бензол ҳосил қилиш реакциясини кейинчалик Зелинский ва Казанский чуқур ўрганди ва 75 % гача бензол ҳосил қилишга эришилди.

Инглиз олими Ньюленд ва унинг шогирдлари очик занжирли полимерланишни ўрганиб, икки молекула ацетилендан вирилацетилен ҳосил қилдилар. Бунинг учун ацетилен 80°C да мис (I)-хлорид ва аммоний хлориднинг хлорид кислотатадаги эритмасидан ўтказилади:



Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки вирилацетиленга водород хлоридни таъсир эттирилганда хлорпрен ҳосил бўлади:



Хлорпрен эса сунъий каучук ишлаб чиқаришда мономер сифатида ишлатилади.

Оралатма қўш боғли диенлар ҳам осон полимерланади. Масалан, 1,3-бутадиен натрий метали таъсирида полимерланиб, каучукка



Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Модда молекуласига қўш боғнинг киритилиши унинг физиологик таъсири кучайтириши ёки жиддий равишда ўзгартириши мумкин. Масалан, хлороформ ва этилхлоридга нисбатан трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ кўпроқ беҳуш қилувчи таъсирга эга, морфин молекуласидаги метил гуруҳ ўрнига аллил гуруҳ киритилганда эса таъсири жихатидан морфинга қарама-қарши модда олинади.

Этилен ва пропилен — полиэтилен ва полипропиленни олиш учун хом ашёдир.

Изопрен полимери — табиий каучук. Изопренли звено — табиатда энг кўп тарқалган тузилиш қисмлардан биридир (терпенлар).

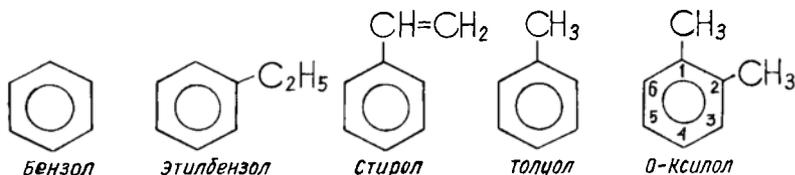
Ацетилен — кучли беҳуш қилувчи таъсирга эга, аммо у хаво билан портловчи аралашма ҳосил қилиши туфайли шу мақсадда ишлатилмайди. Саноатда у сирка альдегид, каучук, толалар синтезида қўлланади.

Циклопентен халқаси баъзи бир биологик фаол бирикмалар — ўсимликларнинг ўсишини тезлаштирувчи моддалар (ауксинлар) молекуласининг асосида ётади.

АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР. АРОМАТИК ҚАТОРДАГИ ЭЛЕКТРОФИЛ ҲАМ ОЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ (S_E)

Ароматик углеводородларга таркибида бир ёки бир неча бензол халқаси бўлган углеводородлар киради. Шунга кўра ароматик углеводородлар (аренлар) бир халқали (молекулада битта бензол халқаси бор) ва кўп халқали ароматик углеводородларга бўлинади.

Алканлар метаннинг ҳосилалари деб қаралганидек, ароматик углеводородлар ҳам бензолнинг ҳосилалари деб қаралади. Ҳақиқатда ҳам бензолдаги бир ёки бир неча водород атомларининг радикалларга алмаштирилганда ҳосил бўлган бензол ҳосилалари ароматик углеводородлардир.



Бир ҳалқали ароматик углеводородлар

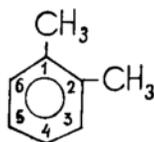
Бир ҳалқали ароматик углеводородлар асосида бензол ҳалқаси ётади. Бензол C_6H_6 ни биринчи марта 1825 йилда Фарадей кокс газидан ажратиб олган. Унинг кимёвий формуласини немис олими Кекуле 1865 йили таклиф этган. Бензолнинг электрон тузлишини юқорида кўриб чиққан эдик (113-бет).

Номлар мажмуи ва изомерияси. Рационал номлашда аввал бензол ҳалқасидаги водородга алмашинган радикаллар аталиб, сўнгра «бензол» сўзи қўшиб ўқилади. Чунончи, углеводород $C_6H_5-CH_3$ метилбензол, углеводород $C_6H_4(CH_3)$ (C_2H_5) метил-этилбензол деб аталади ва ҳоказо.

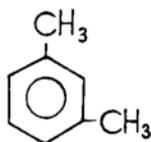
Ўринбосарли номлар мажмуида аташ учун бензол ҳалқаси тартибли рақамланади ва ҳалқадаги ўринбосарларнинг ҳолати рақам билан кўрсатилади. Масалан, юқоридаги *o*-ксилolni ўринбосарли номлар мажмуида 1,2-диметилбензол деб аталади.

Ундан ташқари амалда кенг қўлланиладиган баъзи бир бензол гомологлари эмпирик ном билан аталади. Масалан, метилбензол $C_6H_5-CH_3$ толуол, диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ эса ксилол деб аталади. Ароматик углеводородлар радикали Ag (арил) деб белгиланади.

Ароматик углеводородлар ва ароматик бирикмаларнинг бошқа синфларида кўпинча икки ва ундан ортиқ ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши билан боғлиқ бўлган изомерия учрайди. Диалмашинган бензол ҳосилалари учта изомерга эга. Ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши шу бензол ҳосиласи номи олдига *орто*-, *мета* ёки *пара*- олд қўшимчаси қўйиш билан кўрсатилади:



Орто-диметилбензол
(*o*-диметилбензол)



Мета-диметилбензол
(*М*-диметилбензол)

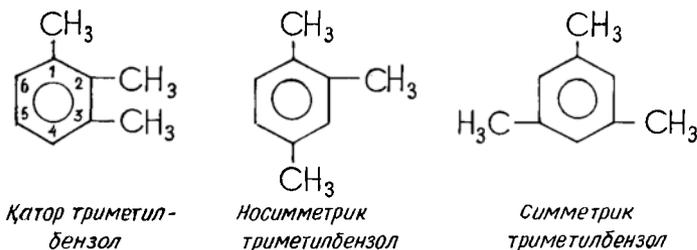


Пара-диметилбензол
(*п*-диметилбензол)

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуасида *o*-диметилбензол, 1,2-диметилбензол, *м*-диметилбензол 1,3-диметилбензол ва *п*-диметилбензол 1,4-диметилбензол деб аталади.

Бир хил ўринбосарлар сақлаган учалмашинган бензол молекуласида ҳам ўринбосарлар уч хил ҳолатда жойлашиши мумкин: 1) ўринбосарлар учта ёнма-ён турган углерод атомларида бўлган изомер катор (*p*), ёки вицинал (*v*), ёнки 1,2, 3-изомер дейилади. 2) учта ўринбосардан иккитаси қўшни углерод атомларида, учинчиси эса уларнинг бирига нисбатан *мета*-ҳолатда жойлашган изомер

посимметрик (асимм. ёки *as*), ёинки 1,2, 4-изомер дейилади. 3) учала ўринбосар бир-бирига нисбатан *мета*-холатда жойлашган изомер симметрик (симм. ёки *s*), ёинки 1,3, 5-изомер дейилади:



Табийй манбалари ва олиниш усуллари. Ароматик углеводородлар асосан тошкўмирни курук хайдаш билан олинади. Нефть ҳам ароматик углеводородларнинг асосий манбаларидан бири ҳисобланади.

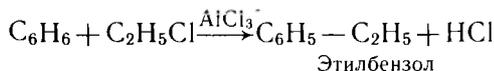
Алоҳида ароматик углеводородлар синтез йўли билан олинади. Алкинларни ҳалқали полимерлаш билан бензол ва унинг ҳосилаларини олишни аввал кўриб ўтган эдик. Қуйида бошқа усуллар билан танишамиз.

1. Ароматик углеводородларни ароматик ва ёғ қатори галогенли ҳосилаларидан олиш. Фиттиг томонидан таклиф этилган бу усул Вюрц усулига ўхшаш бўлиб, унда натрий метали ёрдамида ароматик ва ёғ қатори галогенли ҳосилалардан галоген тортиб олинади, натижада қолган радикаллар ўзаро бирикади:

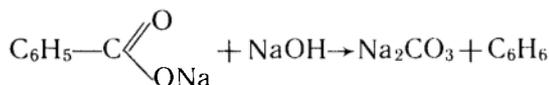


Толуол

2. Фридель—Крафтс синтези. Бу усулда ароматик углеводородлар ва ёғ қатори галогенли ҳосилалар катализатор иштирокида реакцияга киритилади. Катализатор сифатида сувсиз $\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{ZnCl}_2$ ва бошқалар ишлатилади. Бу реакцияда ароматик углеводород ва ёғ қатори галогенли ҳосиладан водород галогенид ажралиб чиқади, қолган радикаллар эса ўзаро бирикади:



3. Ароматик углеводородларни ароматик кислота тузларидан олиш. Ароматик кислотанинг курук тузлари натронли оҳак билан киздирилганда парчаланиб кетиб, ароматик углеводород ҳосил бўлади:



Физикавий хоссалари. Ароматик углеводородлар ўзига хос хидга эга бўлган суюқликлар ёки каттик моддалардир, улар сувдан енгил, сувда кам эрийди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Аренларнинг қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари уларнинг тузилишига кучли боғлиқ (13-жадвал).

13-жадвал

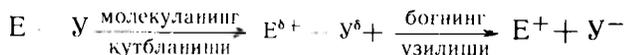
Бензол қатори ароматик бирикмалар

Формуласи	Тривиал номи	Ўринбосарли номлар мажмуи бўйича номи	Суюқла- ниш ҳарорати °С	Қайнаш ҳарорати °С
C_6H_6	Бензол	Бензол	+5,5	80
$C_6H_5-CH_3$	Толуол	Метилбензол	-95	111
$C_6H_4(CH_3)_2$	o-Ксилол	1,2-Диметилбензол	-48	139
	m-Ксилол	1,3-Диметилбензол	-25	144
	p-Ксилол	1,4-Диметилбензол	13	138
$C_6H_5-C_2H_5$	Этилбензол	Этилбензол	-95	136
$C_6H_5-C_3H_7$	Пропилбензол	n-Пропилбензол	-99,5	159
$C_6H_5-SH(CH_3)_2$	Кумол	Изопропилбензол	-96	152
$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	p-Цимол	1-Метил-4-изопропилбензол	-67	177

Кимёвий хоссалари. Ароматик углеводородларнинг асосий хосса-си уларнинг электрофил ўрин олиш реакцияси S_E га мойиллигидир. Ундан ташқари, аренлар яна ароматикликнинг йўқолиши билан борадиган бириктиш ва оксидланиш реакцияларига киришса ҳам бу реакциялар суст боради. Бензол ҳалқаси оксидловчилар таъсирига тургундир.

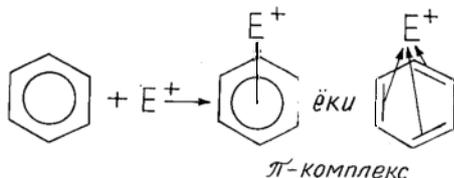
1. **Электрофил ўрин олиш реакциялари S_E ва уларнинг механизми.** Бензол ҳалқасининг ҳар икки томонида π -электрон зичликнинг мавжудлиги (113-бет) туфайли аренлар нуклеофиллар бўлиб, электрофил реагентларнинг ҳужуми учун қулайдир. Шунинг учун ҳам аренлар электрофил ўрин олиш реакцияларига — галогенланиш, нитроланиш, сульфоланиш, алкилланиш ва ацилланиш реакциялари-га осон киришади. Қуйида биз шу реакцияларнинг умумий механизми билан танишиб, сўнгра уларнинг ҳар бири учун реакция тенгламала-рини ёзмаиз.

а). **Электрофил заррачанинг ҳосил бўлиши.**

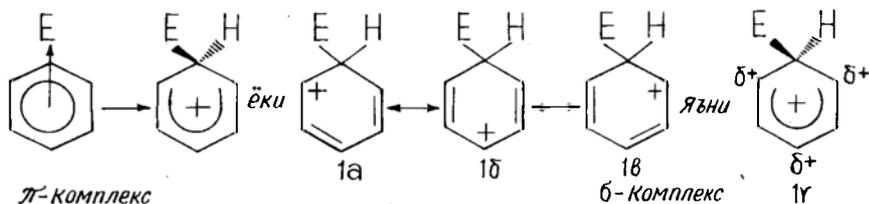


Электрофил заррача сифатида кутбланган молекула $E^{\delta+} \dots \text{У}^{\delta-}$ нинг электрон етишмайдиган қисми ёки тўлиқ мусбат зарядли E^+ иштирок этади. Электрофил заррача E^+ боғнинг гетеролитик парчаланишидан ҳосил бўлади.

б) **π -Комплекснинг ҳосил бўлиши.** Электрофил заррача ароматик субстратга хужум қилади, бунда турғун бўлмаган π -комплекс ҳосил бўлади: π -Комплексида электрофил заррача бир вақтнинг ўзида ароматик системанинг ҳамма π -электронлари билан боғланган бўлади.



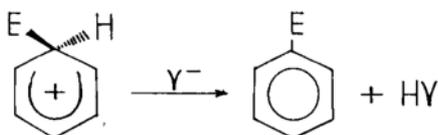
в) **π -Комплекснинг σ -комплексга айланиши.** Реакциянинг бу босқичида электрофил заррача ковалент боғ ҳосил қилиш учун олтига π -электронли системадан иккита π -электронни тортиб олади ва бензол ҳалқасидаги углеродларнинг бири билан π -боғ ҳосил қилади. Бунда σ -боғ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган σ -комплекс энди ароматик тузилишга эга бўлмаган бекарор катион. Ундаги тўртта π -электрон ҳалқадаги олтига углероддан бештасининг бешта орбиталида жойлашган, олтинчи углерод атоми эса тўйинган ҳолатга ўтган (sp^2 -гибридланган ҳолатдан sp^3 -гибридланган ҳолатга ўтган). σ -комплексни аниқ кўринишда 1а, 1б, 1в формулалар билан ифодалаш мумкин. Бу формулалардан кўриниб турибдики, электрофил заррача E га нисбатан *орто*- ва *пара*-ҳолатларда электрон зичлик энг кам бўлар экан. Буни умумий тарзда 1 формула билан ифодалаш мумкин.

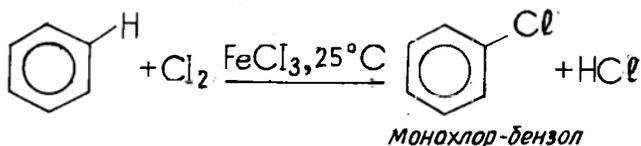
Ҳозирги вақтда баъзи бир σ -комплексларни соф ҳолда ажратиб олишга муваффақ бўлинди.

г) **σ -комплексдан протоннинг ажрилиши.** Бу босқичда σ -комплекс протонни йўқотиб барқарор бензол ҳосиласига айланади:

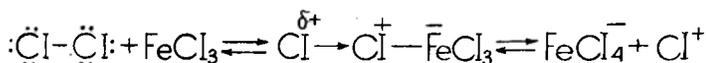


Ажралиб чиккан протон нуклеофил заррача билан боғланади. Алмашинган бензолнинг барқарор тузилиши ҳосил бўлишида σ -комплекснинг бешта углерод атомларида жойлашган тўртта π -электронлари C—H боғидан водород ажралиши ҳисобига ҳосил бўлган иккита электрон билан бирикади ва электронлар секстетини ҳосил қилади.

Галогенланиш реакцияси. Бензол ҳалқасидаги водород атомларини галогенга алмаштириш катализатор иштирокисиз содир бўлмайди. Шунинг учун ҳам оддий шароитда бензол бромли сувни рангсизлантормайди. Галогенланиш реакцияси катализаторлар — Льюис кислоталари таъсирида осон кечади. Масалан:

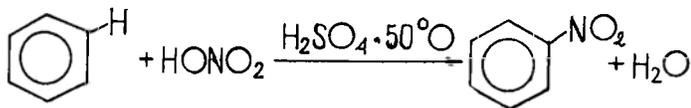


Электрофил реагент сифатида галогеннинг Льюис кислотаси билан ҳосил қилган комплекси ёки галоген катиони иштирок этади.



Реакция AlCl_3 катализаторлигида олиб борилса, икки, уч ва хатто ҳамма водород атомлари алмашилиши мумкин.

Нитролаш реакцияси. Бензол ҳалқасидаги водород атомларини нитрат кислота қолдиғига алмаштириш нитроловчи аралашма (1 қисм концентрланган нитрат ва 2 қисм концентрланган сульфат кислота) таъсирида амалга оширилади:



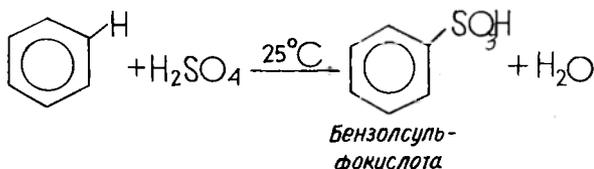
Нитроловчи аралашмада нитрат кислота ўзидан кучлироқ сульфат кислотага нисбатан асос вазифасини ўтайди. Шунинг учун у протонланиб, кейин N—O боғи бўйича парчаланганда нитроний — катиони NO_2^+ ҳосил бўлади.



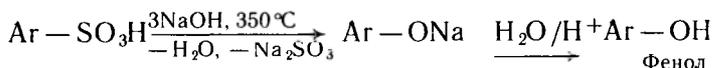
Нитроний — катиони бу реакцияда электрофил заррача вазифасини ўтайди. Бу катион яна ацетилнитрат $\text{CH}_3-\text{COONO}_2$ ҳамда азот V-оксид N_2O_5 дан ҳосил бўлиши мумкин.

Нитробензол саноатда Н. Н. Зинин реакцияси билан анилин олиш учун кўп микдорда ишлатилади.

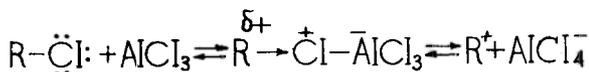
Сульфолаш реакцияси. Бензолни сульфолаш масса улуши 65 % дан юкори бўлган сульфат кислота билан амалга оширилади:



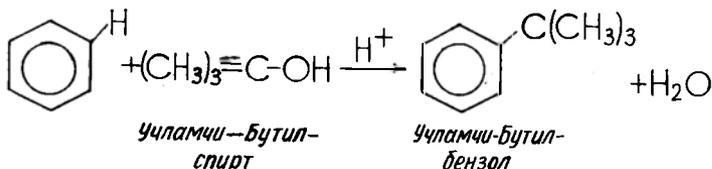
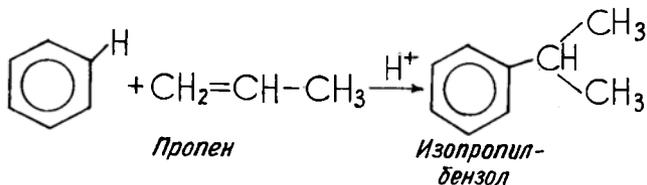
Бензолни сульфолаш реакцияси қайтар реакциядир. Сульфо гуруҳни бошқа гуруҳларга алмаштириш мумкин. Бензолсульфо-кислотанинг бу хоссасидан органик синтезда кенг фойдаланилади, масалан, ароматик сульфо-кислоталарни ишкорлар билан қиздириб феноллар олинади:



Алкиллаш ва ациллаш. Ароматик углеводородларни алкиллаш билан аренларни олиш усулларида танишган эдик (Фридель — Крафтс реакцияси). Ароматик углеводородларни галогенли ҳосилалар билан алкиллашда электрофил заррача сифатида галогенли ҳосиланинг Льюис кислотаси билан комплекси ёки эркин карбкатион иштирок этади:

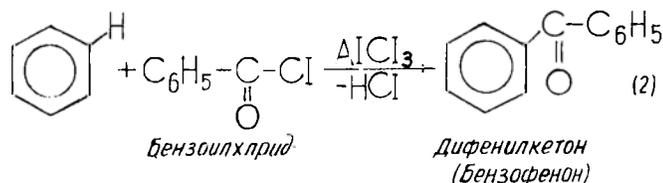
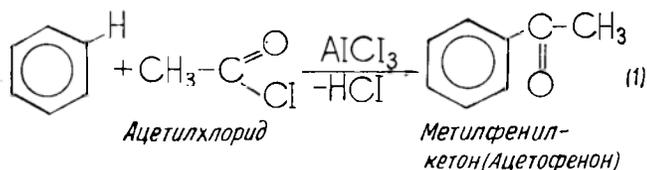


Алкиллаш реакциясида алкилгалогенидлардан ташқари карбкатионларнинг бошқа манбалари — алкенлар ва спиртлардан ҳам фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар кислоталар катализаторлигида боради:



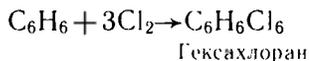
Ароматик субстратларни алкиллаш тирик организмда ҳам кечиши мумкин. Масалан, баъзи бир коферментлар ва мойда эрувчи дармондориларнинг биосинтезида ёнаки изопренил гуруҳни киритиш учун электрофилнинг манбаи сифатида 3-метил-3-бутенилдифосфатдан фойдаланилади.

Ароматик углеводородларни ациллаш реакцияси билан ароматик (2) ва алкил-ёғ-ароматик (1) кетонлар олинади. Ациллаш реакциясида ароматик углеводородларга очик занжирли ёки ароматик кислота хлорангидридлари таъсир этирилади:

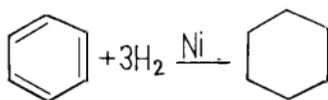


Бу реакцияларда электрофил заррача сифатида ацилхлориднинг Льюис кислотаси билан ҳосил қилган комплекси ёки эркин карбокатионлар иштирок этади.

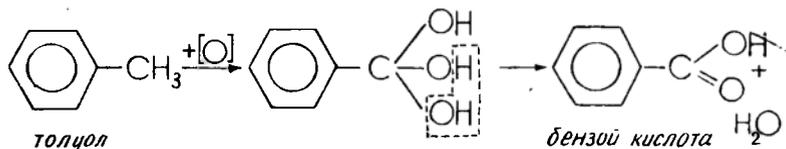
2. Бирикиш реакциялари ёки ароматик хоссанинг йўқолиши билан борадиган реакциялар. Оддий шароитда ароматик углеводородлар бирикиш реакцияларига киришмайди. Бирок алоҳида шароитда ароматик углеводородлар бирикиш реакциясига киришиши мумкин. Масалан, кварц лампа ёруғлигида кислородсиз шароитда бензолдан хлор ўтказилса у бензолга бирикади ва гексахлорциклогексан ёки гексахлоран ҳосил бўлади:



Катализаторлар таъсирида бир молекула бензол уч молекула водородни бириктириб олиб, гексагидробензол ёки циклогексанга айланади:



3. **Ароматик углеводородларнинг оксидланиши.** Бензол ҳалқаси кийин оксидланади. Кучли оксидловчилар (KMnO_4 кислотали муҳитда ва бошқалар) таъсирида бензол гомолоғаридаги ён занжирлар осон оксидланиб пировардида ароматик кислоталар ҳосил бўлади.



Инсон учун толуолнинг бензолга нисбатан кам захарлиги толуолнинг организмда осон оксидланиб бензой кислотага айланиши билан тушунтирилади.

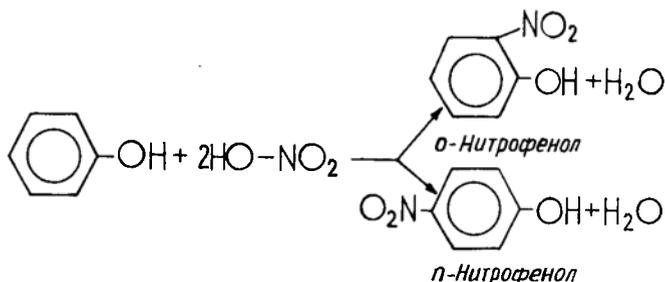
Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Бензол, толуол ва ксилоллар доривор бирикмалар, портловчи моддалар, толалар, бўёқлар ва бошқаларнинг синтезида дастлабки бирикмалардир. Қумол эса фенол ва капрон толаларининг синтезида қўлланади.

Цимол тузилиши жиҳатдан терпенларга яқин бўлиб, баъзи бир ўсимликларнинг эфир мойларида учрайди. Стирол қимматбахо полимерларни ишлаб чиқаришда дастлабки модда сифатида кенг ишлатилади.

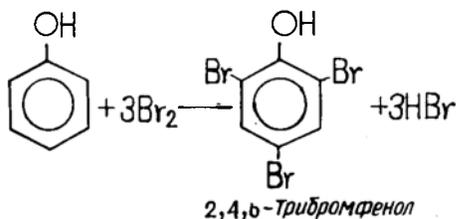
БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСИДАГИ ЙЎНАЛТИРИШ ҚОИДАЛАРИ

Маълумки, бензол галогенланганда, нитроланганда, сульфоланганда, алкилланганда, ацилланганда фақат битта моноалмашинган маҳсулот ҳосил бўлади, чунки бензолдаги олтита углероднинг ҳаммаси тенг қийматлидир. Моноалмашинган бензол ҳосилалари S_E реакцияларга киришса, у ҳолда учта — *орто*-, *мета*- ва *пара*-алмашинган изомерлар ҳосил бўлади. Бу изомерларнинг ўзаро нисбати, шунингдек моноалмашинган бензолнинг бензолга нисбатан реакция қобилияти ҳалқадаги мавжуд ўринбосарнинг табиатига боғлиқ бўлади. Ўринбосарлар табиатига кўра икки турга бўлинади.

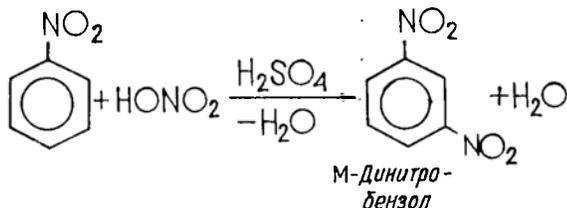
1. **I тур ўринбосарлар (йўналтирувчилар).** I тур ўринбосарларни биз аввал электронодонор ўринбосарлар деб атаган эдик (119-бет). I тур ўринбосарлар кириб келаётган гуруҳни *орто*- ва *пара*-холатларга йўналтиради:



I тур ўринбосарлар S_E реакцияларнинг боришини енгиллаштиради. Масалан, бензолдан фаркли равишда фенол уй хароратида катализатор иштирокисиз ҳам бромли сув билан бромланади. Бунда юкори унум билан 2,4, 6-трибромфенол ҳосил бўлади:



2. II тур ўринбосарлар (йўналтирувчи). II тур ўринбосарларни биз аввал электроноакцептор ўринбосарлар деб атаган эдик (119-бет). II тур ўринбосарлар кириб келаётган гуруҳни *мета*-ҳолатга йўналтиради:

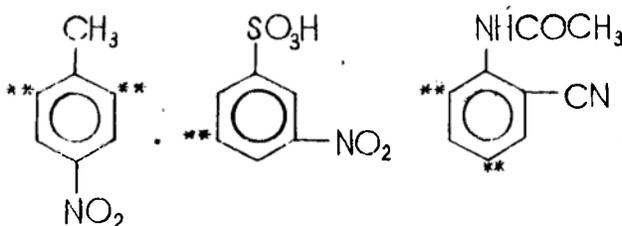


II тур ўринбосарлар S_E реакцияларнинг кечишини қийинлаштиради. Масалан, нитробензол бензолга қараганда 10^4 марта секин нитроланади.

Ўринбосарларнинг реакция тезлигига таъсирида баъзи бир мустанолар бор. Чунончи галогенлар биринчи тур ўринбосарлар каби кириб келаётган электрофил ўринбосарни *орто*- ва *пара*-ҳолатларга йўналтирсада, бензол ҳалқасидаги водородларнинг ҳаракатчанлигини камайтиради, яъни электрофил ўринбосарларнинг ҳалқага киришини қийинлаштиради. Буни қуйидагича тушунтириш мумкин. Маълумки, электрофил ўрин олиш реакциясининг боришига мезомер таъсирдан ташқари яна индукцион таъсир ҳам таъсир қилади. Индукцион таъсир ўз йўналиши бўйича мезомер таъсирни кучайтириши ёки, асинча, камайтириши мумкин. Галоидбензолдаги галоген манфий индукцион таъсирга эга бўлгани учун ўрин олиш реакциясининг бориш тезлигини камайтиради, яъни галоидбензол молекуласида индукцион таъсир мезомер таъсирни камайтиради.

Диалмашинган бензолларда ҳалқага кириб келаётган учинчи гуруҳнинг қайси ҳолатни эгаллаши ҳалқадаги мавжуд ҳар иккала ўринбосарнинг табиатига боғлиқ. Масалан, қуйидаги моддаларда ҳалқадаги мавжуд ҳар иккала ўринбосарнинг йўналтириш таъсири

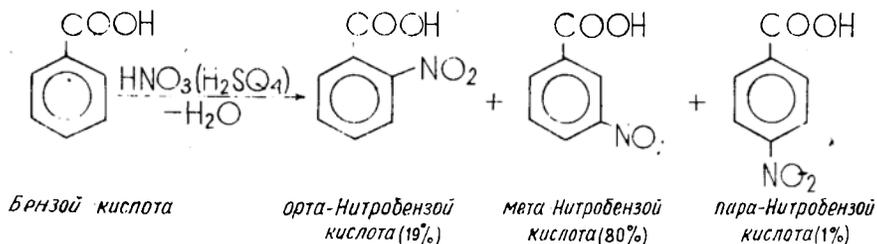
бир-бирини кучайтиради. Бундай йўналтириш *мувофиқлашган* йўналтириш дейилади:



Бу формулаларда ўринбосарнинг қайси ҳолатларга кириши юлдузчалар билан кўрсатилган.

Агар ҳалқадаги ўринбосарнинг бири иккинчисининг йўналтириш таъсирини камайтирса, бундай йўналтириш *мувофиқлашмаган* йўналтириш дейилади. Бу ҳолда реакция натижасида бир неча маҳсулотдан иборат мураккаб аралашма ҳосил бўлиб, бу аралашмада I тур ўринбосарнинг йўналтириши бўйича ҳосил бўлган маҳсулотлар кўпроқ бўлади.

Шуни айтишимиз керакки, бензол ҳалқасидаги йўналтириш қоидалари қонун табиатига эга эмас, амалда реакция натижасида ҳамма изомерлар ҳам озми-кўнми ҳосил бўлади, фақат қоидага биноан ҳосил бўладиган изомернинг миқдори бошқа изомерлар миқдорига қараганда анча кўп бўлади. Масалан, бензой кислота нитроланганда нитрогуруҳ асосан *мета*-ҳолатга ўтиши билан бир қаторда бошқа ҳолатларга ҳам боради. Аниқ текширишлар бу реакцияда 80% *м*-нитробензой кислота, 19% *о*-нитробензой кислота ва 1% *п*-нитробензой кислота ҳосил бўлишини кўрсатди:



У ёки бу изомернинг ҳосил бўлишига яна ҳарорат, катализатор таъсир этади.

АРОМАТИК КўП ҲАЛҚАЛИ КОНДЕНСИРЛАНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

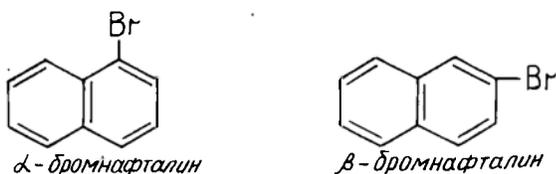
Бу гуруҳ бирикмаларда бензол ҳалқалари бир-бири билан шундай боғланганки, уларда баъзи углерод атомлари умумий ҳисобланади. Нафталин, антрацен, фенантрен ва нафтацен шулар жумласидандир.



Кўп ҳалқали конденсирланган углеводородлар тошкўмир смола-сида анчагина микдорда сақланади ва ундан ажратиб олинади. Бу бирикмаларда π -электронлар зичлиги бензолдагидек бир текис тақсимланмаган. Шунинг учун уларнинг термодинамик турғунлиги камрок. Электрофил ўрин олиш реакциялари бу бирикмаларда бензолга нисбатан юмшоқроқ шароитда кечади. Бундан ташқари, ароматик кўп ҳалқали конденсирланган углеводородлар бирикиш ва оксидланиш реакцияларига бензолга қараганда осонроқ киришади.

НАФТАЛИН

Нафталин $C_{10}H_8$ иккита конденсирланган бензол ҳалқасидан ташкил топган бўлиб, унинг молекуласида ҳар иккала бензол ҳалқасига тегишли бўлган иккита углерод атоми мавжуд. Нафталин молекуласидаги углерод атомлари атрофида π -электронлар зичлигининг текис тақсимланмагани шу углерод атомларидаги водородларнинг хоссаларида намоён бўлади. Шунга кўра нафталин молекуласида ўзаро тенг қийматли тўртта α ва β -ҳолатлар мавжуд. Умумий углерод атомлари билан бевосита боғланган тўртта углерод атомлари α билан, қолган тўртта углерод атомлари эса β билан белгиланади. α ва β -ҳолатлардаги углерод атомларида π -электронлар зичлиги турлича бўлгани учун битта ўринбосари бор нафталин ҳосилаларининг икки хил изомери бўлади. Масалан, монобромнафталин куйидаги икки изомер кўринишида мавжуддир:



Баъзан нафталин молекуласидаги углерод атомларининг ҳолати-ни 1 дан 8 гача бўлган рақамлар билан белгиланади. 1,4,5,8-ҳолатлар мутлақо бир хил бўлиб, улар α -ҳолатларга мос келади. Шунингдек 2,3,6,7-ҳолатлар ҳам тенг қийматли бўлиб, β -ҳолатларга мос келади.

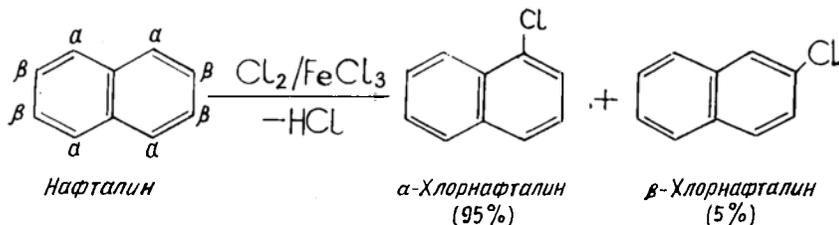
Олиниши. Нафталин тошкўмир смоласи таркибида 8-10% бўлади ва ундан ажратиб олинади.

Физикавий хоссалари. Нафталин ўзига хос хидли, ялтироқ оқ кристалл модда. Учувчан ва осон сублиматланади, $80^\circ C$ дан суюқланади. Нафталин сувда эримайди, иссиқ спиртда, эфирда ва бензолда эрийди.

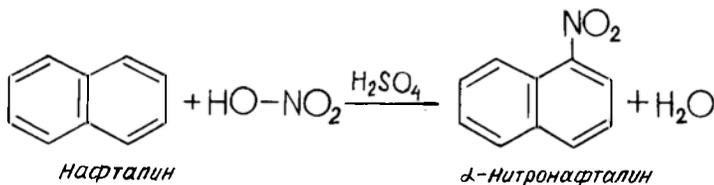
Кимёвий хоссалари. Нафталин худди бензол сингари ароматик табиатига эга, яъни унинг учун электрофил ўрин олиш реакциялари S_E хосдир. Ундан ташқари, нафталин яна бирикиш ва оксидланиш реакцияларига ҳам киришади.

1. **Электрофил ўрин олиш реакциялари.** Нафталин S_E реакцияларга бензолга караганда осон киришади. Бу реакциялар натижасида ўринбосар ҳамма вақт асосан α -холатдаги водород атомига алмашинади. β -изомерлар кам микдорда ҳосил бўлгани учун улар бошқа усулда олинади ёки реакция шароити ўзгартирилади.

1. Нафталин галогенланганда, асосан, α -галогеннафталинлар ва 5% атрофида β -галогеннафталинлар ҳосил бўлади. Масалан:

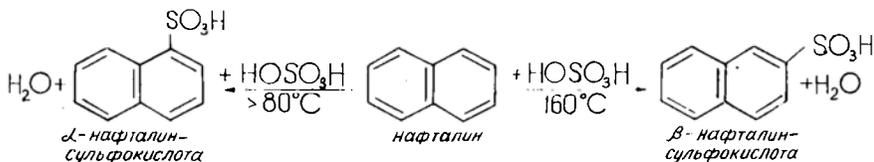


2. Нафталинни нитролашда ҳам асосий маҳсулот сифатида α -нитронафталин ҳосил бўлади.



β -Нитронафталин бир неча оралик бир неча оралик маҳсулотлари орқали билвосита йўл билан олинади. α ва β -нитронафталинлар сарик кристалл моддалардир.

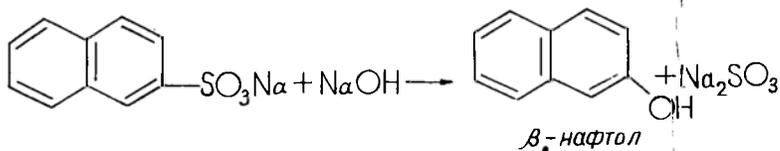
3. Нафталин сульфолан реакцияси ҳароратга қараб ҳар хил йўналишда бориши мумкин. 80°C да фақат α -нафталинсульфокислота, 160°C да эса асосан β -нафталинсульфокислота ҳосил бўлади:



α -Нафталинсульфокислота сульфат кислота иштирокида 160°C гача киздирилганда ҳам β -нафталинсульфокислотага айланади.

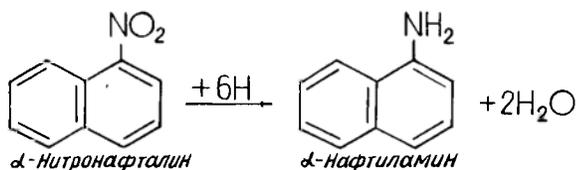
β -Нафталинсульфокислота бошқа бир қанча β -алмашиланган нафталин ҳосилаларини олишда дастлабки маҳсулот сифатида катта аҳамиятга эга.

4. Нафталин молекуласидаги водородларни гидроксилга тўғридан-тўғри алмаштириб бўлмайди. Бунинг учун аввало нафталиндан α -ва β -нафталинсульфокислотлар олиниб, сўнгра уларнинг натрийли тузлари NaOH билан киздирилади. Бунда сульфогуруҳ гидроксил гуруҳга алмашинади ва тегишли нафтоллар ҳосил бўлади.



Нафтоллар сувда ёмон эрийдиган кристалл моддалардир, кимёвий хоссалари жиҳатидан фенолларга ўхшайди.

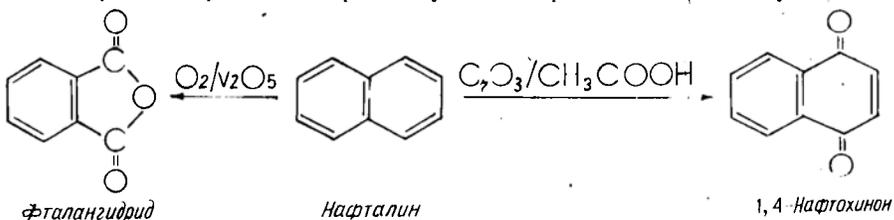
5. Нафталин молекуласидаги водород атомларини аминогуруҳга алмаштирилса нафтиламинлар ҳосил бўлади (нафталин колдиги — $C_{10}H_7$ нафтил деб юритилади). α -нафтиламин α -нитронафталинни қайтариб олинади:



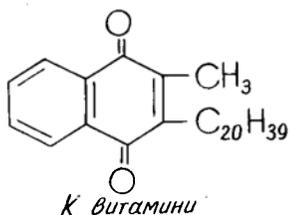
β -Нафтиламин ҳам β -нитронафталинни қайтариб олиниши бўлади-ку, ammo β -нитронафталин кимматроқ модда. Шунинг учун β -нафтиламин β -нафтолга аммоний биосульфит кўшиб автоклавда 150°C да киздириш йўли билан олинади.

α - ва β -нафтиламинлар кристалл моддалардир.

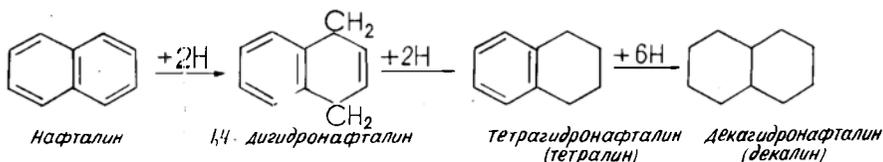
II. **Нафталиннинг оксидланиши.** Нафталин оксидланганда шароитга қараб ёки фтал ангидрид, ёхуд 1,4-нафтохинон ҳосил бўлади:



1,4-нафтохинон сарик игнасимон кристаллар кўринишида бўлиб, учувчан, ўткир китикловчи хидга эга. 1,4-нафтохинон ҳалқаси К — дармондори молекуласининг асосида ётади. К дармондори кимёвий жиҳатдан 2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинондир:



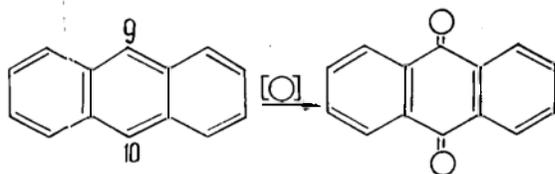
III. **Нафталинга водороднинг бирикиши.** Нафталин бензолга нисбатан осон гидрогенланади. Бунда гидрогенланиш шароитига қараб дигидронафталин, тетрагидронафталин (тетралин) ва декагидронафталин (декалин) ҳосил бўлади:



АНТРАЦЕН ВА ФЕНАНТРЕН

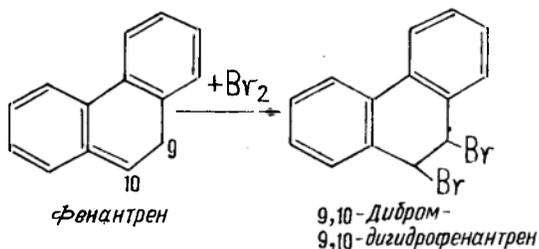
Антрацен ва фенантрен ўзаро изомер бирикмалар бўлиб, умумий $C_{14}H_{10}$ молекуляр формула билан ифодаланади. Антрацен ва фенантрен ҳосилаларини номлаш учун водород тутган углерод атомлари илгари кўриб ўтилган формулаларда (193-бет) кўрсатилганидек тартибли рақамланади ёки ҳарфлар билан белгиланади. Антрацендаги 1,4,5,8-ҳолатлар α -ҳолатлар; 2,3,6,7-ҳолатлар β -ҳолатлар ва 9,10-ҳолатлар γ -ёки мезо ҳолатлар деб аталади.

Антрацен — $217^{\circ}C$ да суюқланадиган рангсиз кристалл модда, у иссик бензолда эрийди, спирт ва эфирда қийин эрийди, сувда эса эримайди. Антрацен нафталинга нисбатан осон оксидланади. Айниқса 9,10-ҳолатлардаги водородлар ҳаракатчан. Шу туфайли антраценга нитрат кислота таъсир эттирилганда у оксидланиб антрахинонга айланади:



Фенантрен — $101^{\circ}C$ да суюқланадиган кристалл модда. Фенантреннинг 1—4, ва 5—8 углерод атомларини тутган четки ҳалқалари бензолга ўхшаш ароматик табиатга эга. Ўрта ҳалқанинг 9 ва 10-углерод атомлари орасидаги қўш боғ деярли расмий қўш боғ

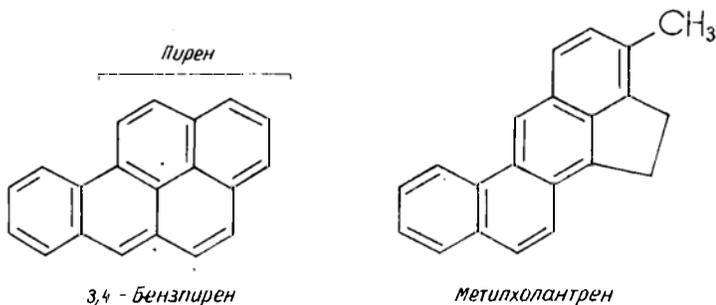
табиатига эга. Шунинг учун фенантрен 9 ва 10-холатларда тўйинмаганликни намоён қилади — бромни осон бириктириб олади, осон оксидланади ва хоказо.



Фенатрен ҳалқаси физиологик таъсир қилиш хусусиятига эга бўлган бир қанча бирикмалар асосини ташкил қилади. Қисман гидрогенланган фенантрен ҳалқаси морфин, кодеин каби алкалоидлар, юрак гликозидлари, жинсий гормонлар ва б.ғ.зи бир дармондорилар молекуласининг асосида ётади.

Нафтацен ҳалқаси тетрациклини катори антибиотикларининг асосини ташкил этади.

Баъзи бир кўп ҳалқали конденсирланган аренлар канцероген таъсирга эга. Улар ўсимта касаллигининг келиб чиқиши ва олдини олиш билан боғлиқ ҳолда кенг миқёсда ўрганилмоқда. Бу моддалар жумласига тамаки тутунида аниқланган 3,4-бензпирен ва холестериндан ҳосил бўлиши мумкин бўлган метилхолантрен киради:



Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. β-Н а ф т о л тиббиётда ичак касалликларини даволашда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади. К дармондори тиббиётда антигеморрагик модда сифатида қўлланади. α- ва β-нафтиламинлар бўёқ моддалар тайёрлашда кўп миқдорда ишлатилади.

Антрахинон ҳалқаси саноат миқёсида ализарин бўёгини олишда дастлабки модда ҳисобланади.

Гетероатомнинг гетероҳалқаларда борадиган электрофил ўрин олиш реакцияларида гетероҳалқали бирикмаларнинг реакцияон

қобилиятига таъсирини ҳамда гетероатомнинг йўналтириш таъсирини ушбу дарсликнинг «Биологик муҳим гетероҳалқали бирикмалар» деб аталган бобида кўриб чиқамиз. Алкенлардаги электрофил ўрин олиш реакциялари ҳақидаги тушунча билан глицериннинг синтезида танишамиз.

**ТҶЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН НУКЛЕОФИЛ
ЎРИН ОЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ (S_N)**

VIII б о б.

УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг галоген атомларига алмашилишидан ҳосил бўладиган органик бирикмалар углеводородларнинг галогенли ҳосилалари деб аталади. Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари углеводород қолдигининг табиатига қараб очик занжирли, алициклик ва ароматик галогенли ҳосилаларга бўлинади.

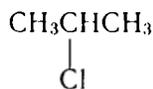
Очик занжирли галогенли ҳосилалар радикалнинг табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган галогенли ҳосилаларга, молекуласидаги галоген атомларининг сонига қараб эса моно-, ди- ва полигалогенли ҳосилаларга бўлинади (14- жадвал).

Тўйинмаган галогенли ҳосилалардан биз алкенилгалогенидлар, яъни алкенларнинг моногалогенли ҳосилалари билан танишамиз. Улар галогеннинг жойлашишига қараб қуйидаги икки турга бўлинади:

1. Биринчи тур — галоген қўш боғ тутган углерод атомига бириккан тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг бу тури винилгалогенидлар деб аталади: $CH_2=CH-NaI$

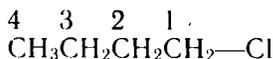
2. Иккинчи тур — галоген оддий боғ тутган углерод атомига бириккан тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг бу тури аллилгалогенидлар деб аталади: $CH_2=CH-CH_2-NaI$

Тузилиши, изомерияси ва номлар мажмуи. Метан ва этаннинг моногалогенли ҳосилалари изомерга эга эмас. Пропан молекуласидан эса қуйидаги иккита изомерларни ҳосил қилиш мумкин:

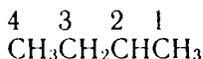


2- Хлорпропан

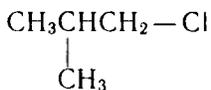
Бутаннинг иккита изомеридан эса тўртта моногалогенли ҳосила олинади, яни:



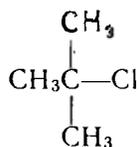
Бирламчи бутил хлорид (РҲН)
1- хлорбутан (ХЎН)



Иккиламчи бутил хлорид (РҲН)
2- хлорбутан (ХЎН)



Изобутилхлорид (РФН)
2-метил-1-хлорпропан (ХЎН)



Учламчи бутилхлорид (РФН)
2-метил-2-хлорпропан (ХЎН)

14-жа двал

Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари

Алоҳида намойндалари		Физикавий хоссалари	
Номи	Тузилиш формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °С	Қайнаш ҳарорати, °С
Моногалогенли ҳосилалар			
Метилхлорид	CH_3Cl	-97	-24
Метилбромид	CH_3Br	-94	4
Метилйодид	CH_3J	-66	42,5
Этилхлорид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	-139	13
Этилбромид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	-119	38
н-Пропилхлорид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-123	47
Изопропилхлорид	$\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_3$	-117	36
Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-154	-13
Аллилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	-136	45
Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-46	132
Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	-31	156
Бензилхлорид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	-41	179
Дигалогенли ҳосилалар			
Метиленхлорид	ClCH_2Cl	-91,5	40
1,2-Дихлорэтан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-35	84
Учгалогенли ҳосилалар			
Хлороформ	CHCl_3	-63,5	62
Йодоформ	CHI_3	+116	—
Трихлорэтилен	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	-73	87
Тетра- ва полигалогенли ҳосилалар			
Тетрахлорметан	CCl_4	-23	76,5
Фторотан	$\text{CF}_3-\text{CH}(\text{Cl})\text{Br}$		51

Бу мисоллардан кўриниб турибдики, моногалогенли ҳосилаларнинг изомерияси галогеннинг ҳолатига ва углерод ковалентлиги изомериясига боғлиқ.

Галогенли ҳосилаларни аташда радикал-функционал (РФН) ва халқаро ўринбосарли номлаш (ХЎН) лардан фойдаланилади. РФН га мувофиқ галоидалкиллларнинг номи, юқорида кўрсатилганидек, тегишли бир валентли углерод радикаллариининг номига фторид, хлорид, бромид ва йодид сўзларини қўшиб ҳосил қилинади.

Бензол каторининг галогенли ҳосилалари галоген атомининг углеродород молекуласида жойланишига қараб икки типга бўлинади:

1) галогеннинг ароматик халқа углероди билан бевосита боғланишидан ҳосил бўлган ҳосилалари — арилгалогенидлар;

2) галогеннинг ароматик халқа ён занжирига боғланишидан ҳосил бўлган ҳосилалари — арилкилгалогенидлар. Арилкилгалогенидларни РФН га мувофиқ номлаш очик занжирли галогенли ҳосилаларни номлашга ўхшаш, масалан: $C_6H_5CH_2-Cl$ бензил хлорид, $C_6H_5CH_2-Br$ бензил бромид деб аталади, чунки $C_6H_5CH_2$ — бензил радикали деб аталади. Арилгалогенидларни аташда улар бензолнинг алмашиган ҳосилалари деб қаралади.

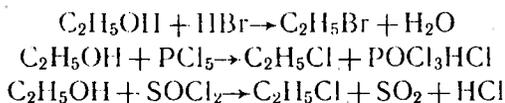
ХЎН га мувофиқ очик занжирли моногалогенли ҳосилаларни номлаш учун дастлаб галоген атоми тутган узун занг ир топилади, узун занжир галоген яқин томондан тартибли рақамланади, галоген атоми боғланган углероднинг занжирдаги тартиб рақами кўрсатилади, сўнгра галоген ва нихоят углероднинг номи ёзилади. Агар галогенли ҳосила тўйинмаган бўлса, у ҳолда қўш боғ ёки уч боғнинг ҳам ўрни кўрсатилади.

Масалан: $CH_2=CH-CH_2Cl$ 1-хлор-2-пропен деб аталади.

Галогенли ҳосилаларнинг олиниш усуллари

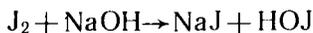
1. Алканларга галогенларнинг бевосита таъсир эттириб олиш. Бу реакцияни алканларнинг кимёвий хоссаларини ўрганишда кўриб ўтган эдик.

2. Спиртлардан олиш. Спиртларга галогенид кислоталар, шунингдек фосфор ва олтингургуртнинг галогенли бирикмаларини таъсир эттирилганда галоидалкилллар ҳосил бўлади:



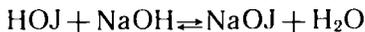
3. Тўйинмаган углеводородларга водород галогениднинг бирикishi. Бу реакцияни тўйинмаган углеводородларнинг кимёвий хоссаларини ўрганишда кўриб ўтган эдик.

4. Иодоформнинг олиниши. У спиртга ёки ацетонга ишқорий муҳитда йод таъсир эттириб олинади. Реакция бир неча босқичда боради. Биринчи босқич — кучли оксидловчи ҳисобланган гипойодит кислотанинг ҳосил бўлиши:



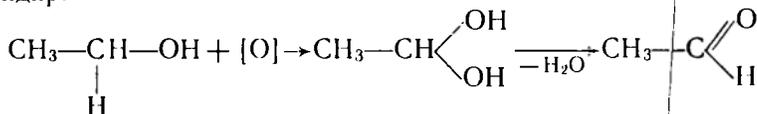
Гипойодит кислота

Гипойодит кислота ишкор билан нейтралланади, аммо рўй берадиган гидролиз натижасида эритмада гипойодит кислота тузи ҳамда эркин гипойодит кислота мавжуд бўлади:

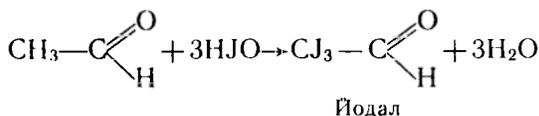


Натрий гипойодит осон оксидланадиган моддалар иштирокида ўз кислородини осонликча беради: $NaJO \rightleftharpoons NaJ + O$

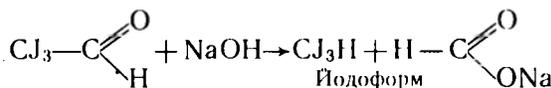
Иккинчи босқич — этил спиртнинг оксидланиб сирка альдегидга ўтишидир:



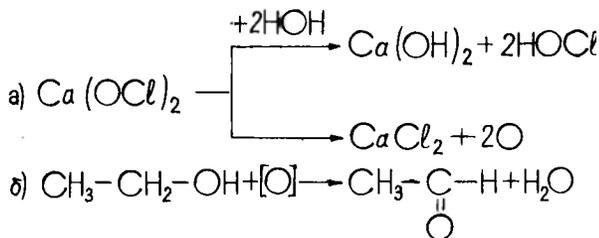
Учинчи босқич — альдегидни йодлаш. Сирка альдегиднинг метил гуруҳ водородлари анча харакатчан, улар галоген атомларига осон алмашинади:

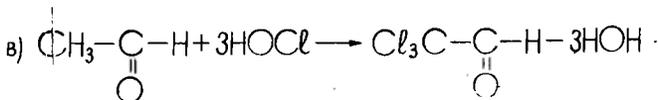


Тўртинчи босқич — йодалдан йодоформнинг ҳосил бўлиши:

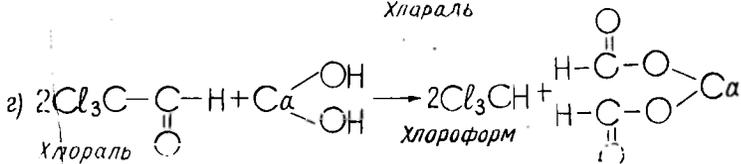


5. **Хлороформнинг олиниши.** Хлороформнинг олиниши йодоформнинг олинишига ўхшашдир. Амалда хлороформни олишда спиртга хлорли оҳак таъсир эттирилади. Бунда куйидаги реакциялар содир бўлади:





Хлораль



Хлораль

Хлороформ

6. **Ароматик галогенли ҳосилаларни олиш.** Галоген ҳалқада жойлашган галогенли ҳосилаларни олиш билан аренларнинг кимёвий ҳоссаларини ўрганиш жараёнида танишган эдик. Галоген ароматик ҳалқанинг ён занжирида жойлашган галогенли ҳосилаларни олиш очик занжирли, моногалогенли ҳосилаларни олиш кабидир.

Физикавий ҳоссалари. Одатдаги шароитда метил ва этил хлорид ҳамда метил бромид газлардир. Галоидалкилларнинг ўрта вакиллар суюқликлар, юкори вакиллари эса каттик моддалардир (14-жадвал). Галоген атоми массасининг ортиб бориши билан галоидалкилларнинг қайнаш ҳарорати ортиб боради.

Моногалогенли ҳосилалар (хлор — ва бромалкиллар) мис сим юзасида яшил ҳошияли аланга ҳосил қилиб ёнади.

Ароматик галогенли ҳосилалар оғир суюқликлар, ёхуд кристалл моддалардир. Аралкилгалогенидлар шиллик пардаларни китиклайдиган ва кўз ёши окизадиган ҳидга эга, арилгалогенидлар эса кучсиз хидли бирикмалардир.

Кимёвий ҳоссалари. А. Алкилгалогенидлар, аллилгалогенидлар, аралкилгалогенидлар реакцияга яхши киришадиган органик бирикмалардир. Бу улар (галоген sp^3 -гибридланган углерод билан боғланган бирикмалар) молекуласининг қутбланганлиги билан тушунтирилади. Масалан, метил-галогенид $\text{CH}_3 - \text{Hal}$ молекуласида тўртта ковалент боғ бўлиб, ундаги углерод-галоген ковалент боғланиш қолган учта углерод-водород боғланишдан фарк қилади.

Углерод-галоген боғланишдаги умумий жуфт электронларнинг зичлиги электронга мойил бўлган галогенга томон кўпроқ силжиган. Бу силжиш галоген атомида қисман манфий заряд, углерод атомида эса қисман мусбат заряд ҳосил бўлишига, яъни молекуланинг

қутбланишига олиб келади: $\text{>>C}^{\delta+}\text{Hal}^{\delta-}$. Шунинг учун бу бирикмалар нуклеофил ўрин олиш реакцияларида субстрат вазифасини ўтайди.

Углеводородлар галогенли ҳосилаларининг реакцияга киришиш қобиляти галогеннинг табиатига ҳам боғлиқ. Фтор-хлор-бром-йод каторида галогеннинг кўзгалувчанлиги ортиб боради. Шу сабабли углерод-йод боғланиш бошқа углерод-галоген боғланишга нисбатан осон қутбланади. Шунинг учун ҳам нуклеофил ўрин олиш реакцияларида йодли ҳосилалар энг фаол, фторли ҳосилалар эса жуда ҳам сустдир.

Шундай қилиб, алкилгалогенидлар, аллилгалогенидлар, аралкил-

галогенидлар молекуласида галоген ҳаракатчан ва улар учун нуклеофил ўрин олиш (S_N) реакциялари хосдир. Бундан ташқари алкилгалогенидлар яна ажралиш реакцияларига, аллилгалогенидлар эса бириктириш (A) реакцияларига киришади.

Қуйида sp^3 -гибридланган углерод атоми билан боғланган галогенли ҳосилларда борадиган нуклеофил ўрин олиш реакциялари билан танишиб чиқамиз.

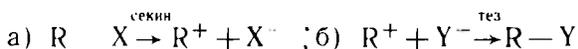
1. **Нуклеофил ўрин олиш реакциялари.** Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, алкилгалогенидлардаги галоген атоми билан боғланган углерод атоми қисман мусбат зарядга эга ва шунинг учун ҳам у нуклеофил ўрин олиш реакцияларида заррачалар ҳужуми учун қулайдир. Алкилгалогенидларнинг нуклеофил ўрин олиш реакциялари бир-биридан фарқ қиладиган икки хил механизм бўйича боради:

1) S_N2 механизм – нуклеофил бимолекуляр ўрин олиш бўлиб, бир босқичда кечади. Ҳозирги вақтда метилгалогенидлар, бирламчи алкилгалогенидлар ўз галогенларини шу механизм бўйича ўрин алмаштириши аниқланган. Бунда реакция тургун бўлмаган ораллик маҳсулот ёки фаол комплекснинг ҳосил бўлиши билан боради:



Бу бир босқичли реакциянинг тезлиги иккала реагент (Y^- ва $R-X$)нинг концентрациясига боғлиқ. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда иккита заррача (Y^- ва $R-X$) реакцияга киришганлиги учун «бимолекуляр» деган ибора ишлатилади.

2) S_N1 механизм — нуклеофил мономолекуляр ўрин олиш бўлиб, икки босқичда боради. Учламчи алкилгалогенидлар ва аллилгалогенидлар ўз галогенларини шу механизм бўйича алмаштиради. Бунда реакция қуйидаги кўриниш бўйича боради:



Секин борадиган биринчи босқич ўрин олиш реакциясининг тезлигини белгилайди. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда (факат битта молекула (эритувчининг молекулалари ҳисобга олинмайди) катнашганлиги учун у «мономолекуляр» реакция дейилади.

Иккиламчи алкилгалогенидлар ўз галогенларини бир вақтнинг ўзиде иккала механизм бўйича алмаштириши мумкин.

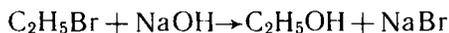
Юқорида келтирилган ўрин олиш реакцияларининг S_N1 ва S_N2 механизмларини алкилгалогенидларнинг гидролизланиш реакцияси мисолда кўриб чиқамиз.

1. Алкилгалогенидларнинг гидролизланиш реакцияси.

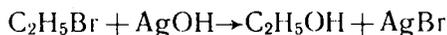
а) галоидалкилларга сув таъсир эттирилса спиртлар ҳосил бўлади. Сув таъсир эттирилганда реакция, одатда, жуда секин боради, чунки бу реакция қайтар реакциядир:



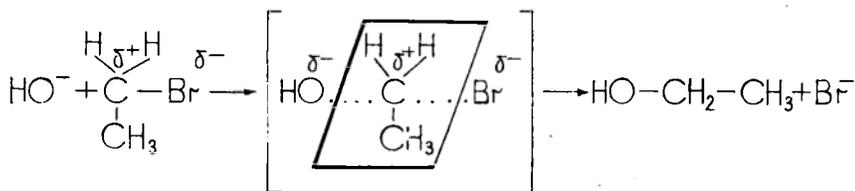
б) ишкор таъсир эттирсак реакция енгил кечади, чунки ишкор галогенли хосила билан реакцияга киришини билан бир вақтда ажралиб чиқаётган кислотани ҳам боғлайди:



в) кумуш гидроксид таъсирида эса реакция жуда тез содир бўлади:

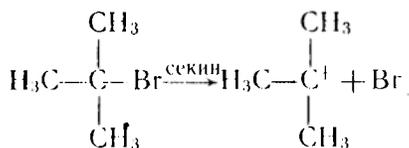


Биз кўриб чиккан этил бромиднинг гидролизланиш реакциясининг механизми қуйидагича бўлади: манфий зарядли гидроксил гуруҳ (нуклеофил реагент) этил бромид молекуласининг қисман мусбат зарядланган углерод атомига бром жойлашган томонга қарама-қарши бўлган томондан ҳужум қилади. Натижада оралик маҳсулот ёки фаол комплекс ҳосил бўлади:

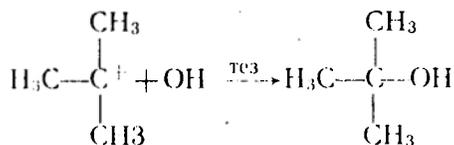


Оралик маҳсулотда углерод қисман гидроксил билан ҳам, бром билан ҳам боғланган. Унда $\text{C} - \text{OH}$ ковалент боғи ҳали тўлиқ ҳосил бўлмаган, $\text{C} - \text{Br}$ боғ эса бутунлай узилган эмас. Марказий углероднинг реакцияга киришмаган учта боғлари орасидаги бурчаклар 120°C га тенг ва улар бир текисликда ётади. Молекулага кириб келаётган гидроксил, марказий углерод ва молекуладан ажралиб чиқаётган бром атомлари бир чизикда ётади ва бу чизик юқоридаги текисликка перпендикуляр жойлашади. Демак, оралик маҳсулотда марказий углерод sp^2 -гибридланган атом табиатига эга бўлади. Охириги босқичда OH^- яқин келиб ҳақиқий $\text{C} - \text{OH}$ ковалент боғни ҳосил қилади. Марказий углерод билан бром ўртасидаги боғ эса бутунлай узилиб этил спирт ҳосил бўлади. Бу бир босқичли реакциянинг тезлиги ҳам ишкорнинг, ҳам этил бромиднинг концентрациясига боғлиқ.

Учламчи алкилгалогенидларнинг гидролизи S_N2 механизми бўйича бормайди. Бунга сабаб шуки, учламчи алкилгалогенидлардаги учта ҳажмли алкил гуруҳлар молекуланинг галогенга қарама-қарши бўлган томонини тўсиб, OH^- нинг яқинлашиб ҳужум қилишини қийинлаштиради. Шунинг учун ҳам учламчи алкилгалогенидларнинг гидролизи S_N1 механизм бўйича икки босқичда боради. Биринчи босқичда учламчи бутил бромид учламчи бутил карбоний катиони ва бром анионига секин диссоциаланади:

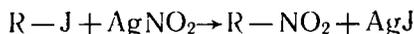


Иккинчи босқичда эса карбоний катиони гидроксил билан жуда тез реакцияга киришиб учламчи бутил спиртни хосил қилади:

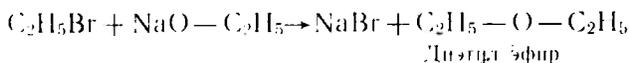


Бу реакциянинг тезлиги фақат учламчи бутил бромиднинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, ишқорнинг концентрациясига боғлиқ эмас.

2. Алкилгалогенидларни кумуш нитрит билан қиздириш орқали нитробиркичмалар олиш мумкин:

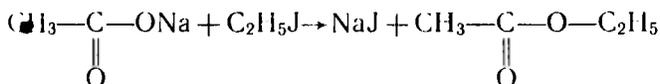


3. Алкилгалогенидларга алкогольлар таъсир эттирилса оддий эфирлар хосил бўлади:



Бу реакция алкогольиз реакцияси деб юритилади.

4. Алкилгалогенидларни карбон кислоталарнинг кумуш ёки бошқа тузлари билан қиздирилса мураккаб эфирлар хосил бўлади:



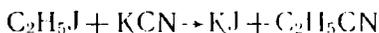
Бу реакция ацетоллиз реакцияси деб аталади.

5. Алкилгалогенидлар аммиак билан реакцияга киришиб аминларга айланади:



Бу реакция аммонолиз-реакцияси деб аталади.

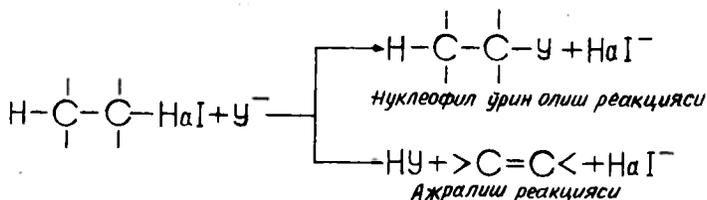
6. Алкилгалогенидлар билан цианид кислота тузлари реакцияга кирилса нитрил хосил бўлади:



Аввал айтиб ўтилганидек, алкилгалогенидлар нуклеофил ўрин олиш реакциялари билан бир каторда ажралиш (E) реакцияларига ҳам киришади.

II. Ажралиш реакциялари.

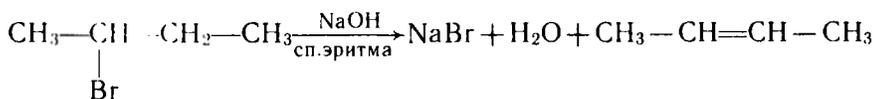
Агар ҳар бир таъсир қилаётган нуклеофил реагент бир вақтнинг ўзида асос ҳам эканлиги эътиборга олинса, галогенга нисбатан β-водород атомлари сақлаган алкилгалогенидларда нуклеофил ўрин олиш реакциялари билан бир каторда ажралиш реакциялари ҳам содир бўлиши мумкин:



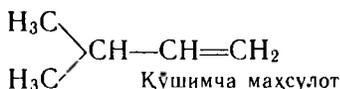
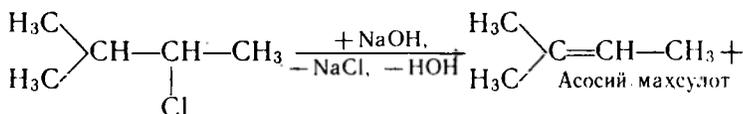
Бу ерда $\text{H}\alpha\text{I}$ — галоген, Y^- — нуклеофил реагент.

Маълум шароитда ажралиш реакцияси асосий реакцияга айланади. Бунга мисол қилиб галогенли ҳосилаларнинг дегидрогалогенланишини ва дегалогенланишини кўрсатиш мумкин.

Алкилгалогенидларни дегидрогалогенлаш кучли асослар — ишқорнинг спиртли эритмаси ёки ишқорий металлнинг алкоголяти — таъсирида ўтказилади. Масалан:

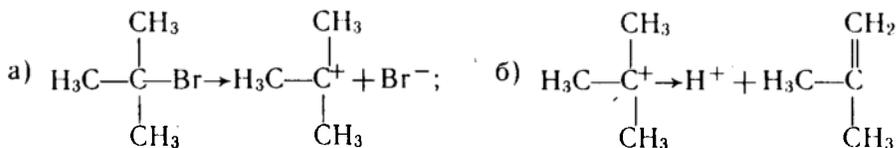


Алкилгалогенидлардан водород галогениднинг ажралиш реакциясида водород протони асосан энг кам гидрогенланган углерод атомидан ажралади (А. М. Зайцев қондаси). Масалан:



Ажралиш реакциялари ҳам мономолекуляр E_1 ҳамда бимолекуляр E_2 механизм бўйича бориши мумкин. Мономолекуляр E_1 реакциялар икки босқичда боради. Реакциянинг тезлигини белгиллов-

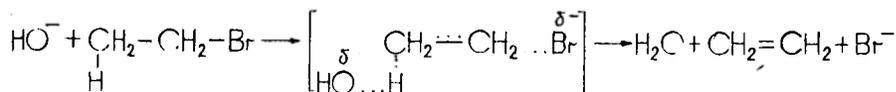
чи ва секин борувчи биринчи боскичда битта молекула қатнашади ва унинг ионланишидан карбоний ион ҳосил бўлади. Тез борадиган иккинчи боскичда эса карбоний ион протонни ажратиб алкенга айланади:



E_1 ва S_N1 реакциялар учун карбоний катионининг ҳосил бўлиш боскичи умумийдир. S_N1 реакцияларидаги сингари E_1 реакцияларда ҳам реакциянинг тезлиги фақат алкилгалогениднинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, асоснинг концентрациясига боғлиқ эмас. Учламчи алкилгалогенидлардан водород галогенид E_1 механизм бўйича ажралади.

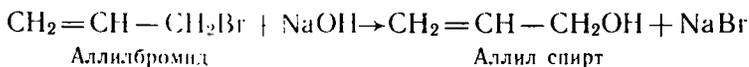
Нуклеофил бимолекуляр ўрин олиш реакцияси S_N2 билан бир қаторда бимолекуляр E_2 реакцияси ҳам содир бўлади. Юқори ҳарорат ва кучли асос бўлган нуклеофил реагент ажралиш реакцияси содир бўлишига имкон яратади. Агар нуклеофил реагент сифатида кучли асослар олинса, у ҳолда бу нуклеофил фақат галоген билан бириккан углерод атомига ҳужум қилибгина қолмай, балки галогеннинг $-I$ таъсири туфайли қисман мусбат зарядга эга бўлиб қолган қўшни углерод атоми водородига ҳам ҳужум қилади:

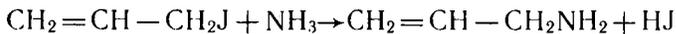
$\text{H} \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{Br}$ E_2 реакция оралик маҳсулотнинг ҳосил бўлиши орқали бир боскичда боради. E_2 реакцияга мисол қилиб ишқорий металл алкоголяти таъсирида киздириш билан этилбромиддан этилен олишни кўрсатиш мумкин:



Шундай қилиб тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилларида бир вақтнинг ўзида S_N2 ва E_2 ёки S_N1 реакциялари содир бўлади. Бу реакцияларнинг асосан қайси йўналишда бориши нуклеофил реагентнинг асослик даражасига ҳамда реакция шароитига боғлиқ.

Аллилгалогенидларда галоген атоми алкилгалогенидлардаги каби кўзгалувчан, шунинг учун улар нуклеофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади, масалан:



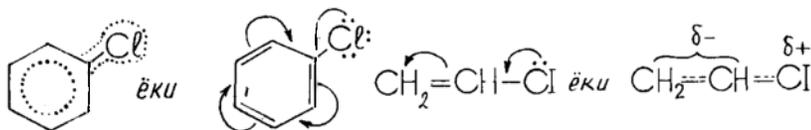


Аллилйодид

Аллил амин

Аллилгалогенидлар яна алкенларга хос бўлган бирикиш, оксидланиш реакцияларига ҳам киришади.

Б. Арилгалогенид ва винилгалогенидларнинг кимёвий хоссалари алкилгалогенидлар, аллилгалогенидлар ҳамда аралкилгалогенидларнинг кимёвий хоссаларидан жиддий фарк қилади. Халка ёки қўш бог тутган углерод билан бириккан галоген мустақкам боғланган бўлиб, ҳаракатчан эмас. Арилгалогенидлардаги галогеннинг мустақкамлиги галоген атоми эркин электронлар жуфтнинг халканинг π -электронлари билан ўзаро таъсирлашиши билан тушунтирилса, винилгалогенидлардаги галогеннинг мустақкамлиги галоген атоми эркин электронлар жуфтнинг қўш боғнинг π -электронлари билан ўзаро таъсирланиши билан тушунтирилади:



Бундай ўзаро таъсирлашиш натижасида $\text{C}-\text{Hal}$ боғининг узунлиги қисқаради, диполь моментининг киймати камаяди, яъни галогеннинг ҳаракатчанлиги камаяди. Шу туфайли арилгалогенидлар ва винилгалогенидлар оддий шароитда нуклеофил ўрин олиш реакцияларига киришмайди. Арилгалогенидлар бензол халқаси ҳисобига электрофил ўрин олиш реакцияларига, винилгалогенидлар эса полимерланиш реакцияларига киришади.

Галогенли ҳосилаларнинг тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Этилхлорид кайнаганда катта миқдорда иссиқлик ютилади. Агар инсон танасининг бирор қисмига этилхлорид пуркалса, у тезда бугланиб кетади ва таънининг шу қисми музлайди. Шунинг учун ҳам этилхлорид тиббиётда кичикрок операцияларда огрикни қолдирувчи модда сифатида ишлатилади. Этилхлорид саноатда тетраэтил қўрғошин тайёрлаш учун ишлатилади. Тетраэтил қўрғошин бензиннинг октан сонини ошириш учун қўлланади.

Хлороформ озрок ҳидланганда кишини ҳушсизлантиради, кучли беҳуш қилувчи таъсирга эга. У ингаляцион наркоз учун қўлланади, ammo нисбатан заҳарли моддадир.

Йодоформ тиббиётда антисептик модда сифатида қўлланади. У сепиладиган дори сифатида ёки суртма мой тарзида қўлланади.

Фторотан медицинада умумий беҳуш қилувчи модда сифатида кенг қўлланади. Хлороформга нисбатан анча заҳарсиз ва ҳушсизланиш тезда таркалади.

Трихлорэтилен кучли беҳуш қилувчи восита, айниқса қисқа муддатли ҳушсизланиш зарур бўлганда ишлатилади.

Одатда хлорнинг ароматик халқага киритилиши бирикмаларнинг заҳарлилигини оширади, галогенни ароматик халқанинг ён занжирига киритилиши эса кўз ёши окизиш хоссасининг иайдо бўлишига олиб келиши аниқланган.

ФТОРОРГАНИК БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГ ТИББИЁТДА ИШЛАТИЛИШИ

Фторорганик бирикмалар бошқа галогенли бирикмалардан ўзининг хоссалари билан фарқланади. Шунинг учун ҳам улар устида қисқача тўхтадамиз.

Ҳозирги вақтда фторорганик бирикмалар асосида умумий анестезия учун қўлланиладиган моддалар, янги транквилизаторлар, асаб системаси стимуляторлари, кучли шамоллашга қарши дорилар, ўсимталарга қарши янги доривор воситалар ишлаб чиқарилмоқда.

Перфторуглеродлар асосида сунъий қоннинг яратилиши тиббиётда жуда катта ютук бўлди. Перфторуглеродларнинг сунъий қон ишлаб чиқариш учун ишлатилиши уларнинг қимёвий ва физикавий хоссаларига асосланган. Улар қимёвий фаол эмас, ҳатто фаол эмаслиги бўйича инерт газлардан ҳам юқори. Перфторуглеродлар барча микроорганизмларга нисбатан биологик инерт бўлиб, олам организмда метаболизмга учрамайди.

Тиббиётда фторорганик бирикмалардан беҳуш қилувчи модда сифатида фторотандан ташқари яна метоксифлуран ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$), флуорксен ($\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$), энфлуран ($\text{CHF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHClF}$) ишлатилади.

IX б о б

УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ КИСЛОРОД, ОЛТИНГУГУРТ ВА АЗОТ САҚЛАГАН ҲОСИЛАЛАРИ

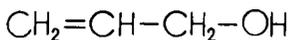
Углеводородларнинг қислоруд, олтингугурт ва азот сақлаган ҳосилалари органик бирикмаларнинг кўп сонли ва энг муҳим гуруҳидир. Уларга спиртлар, феноллар, оддий эфирлар, триоллар, тиоэфирлар, аминлар, альдегид ва кетонлар, органик кислоталар ва уларнинг функционал ҳосилалари (мураккаб эфирлар, кислота ангидридлари, кислота амидлари ва бошқалар) қиради.

УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГИДРОКСИЛ САҚЛАГАН ҲОСИЛАЛАРИ

Гидроқсил гуруҳ OH органик бирикмаларнинг энг муҳим синфлари бўлган спиртлар ва фенолларда мавжуд бўлади. Гидроқсил гуруҳ фенолларда ароматик халқанинг углерод атоми билан бевосита боғланган бўлса, спиртларда — хоҳлаган бирорта бошқа углеводороднинг углероди билан боғланган бўлади. Масалан:



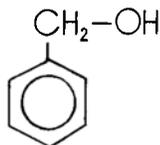
этил спирт (1)



аллил спирт (2)

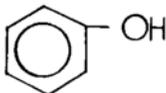


циклогексанол (3)

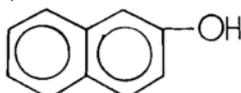


бензил спирт (4)

Феноллар



фенол



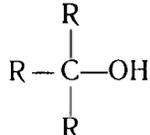
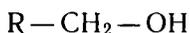
β -нафтол

Гидроксил гуруҳнинг қайси углеводород қолдиғи билан боғланганига қараб спиртлар тўйинган (1), тўйинмаган (2), алициклик (3) ва ароматик (4) спиртларга бўлинади.

Спиртлар ва феноллар гидроксил гуруҳларнинг сонига қараб бир атомли ва кўп атомли спиртлар ва фенолларга бўлинадилар.

БИР АТОМЛИ СПИРТЛАР, ФЕНОЛЛАР ВА ОДДИЙ ЭФИРЛАР

Очик занжирли углеводород молекуласидаги истаган бир водород атомини гидроксил гуруҳга алмаштириб ҳосил қилинадиган органик бирикмалар очик занжирли бир атомли спиртлар деб аталади. Очик занжирли, бир атомли спиртларнинг умумий формуласи $\text{R}-\text{OH}$ бўлиб, улар радикалнинг табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган спиртларга, гидроксил бириккан углерод атомининг турига қараб эса бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларга бўлинади



Бирламчи спирт Иккиламчи спирт Учламчи спирт

Тўйинмаган этилен қатори бир атомли спиртлар икки турга бўлинади.

1. Бирламчи тур тўйинмаган бир атомли спиртларда гидроксил гуруҳ қўш боғ тутган углерод атомига бириккан бўлади. Бу тур тўйинмаган бир атомли спиртлар винил спирти тури деб аталади:



Винил спирт

2. Иккинчи тур тўйинмаган бир атомли спиртларда гидроксил гуруҳ қўш боғ тутмаган углерод атомига бириккан бўлади. Улар аллил спирти тури деб аталади: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$

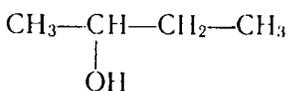
Тўйинмаган ацетилен катори бир атомли спиртларга мисол қилиб пропаргил спиртни кўрсатиш мумкин: $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

Агар алициклик углеводородлардаги битта водород атоми гидроксилга алмашинган бўлса, бундай бирикмалар алициклик бир атомли спиртлар дейилади. Бунга мисол қилиб юқорида формуласи келтирилган циклогексанолни келтириш мумкин.

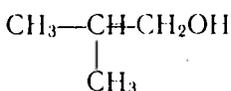
Бензол гомологларининг ён занжиридаги водород атомининг гидроксил гуруҳга алмашинишидан ҳосил бўлган органик бирикмалар ароматик спиртлар деб аталади. Мисол қилиб юқорида формуласи келтирилган бензил спиртни кўрсатиш мумкин. Ҳалқадаги битта водород атоми гидроксилга алмашинган ароматик углеводородлар ҳосилалари бир атомли феноллар дейилади.

Оддий эфирларда иккита бир валентли углеводород радикали кислород атоми орқали боғланган бўлади. Уларнинг умумий формуласи $\text{R}-\text{O}-\text{R}$; $\text{R}-\text{O}-\text{Ag}$; $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$ бўлиб, бу ерда R , Ag — углеводород радикаллари ҳисобланади. $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ формулага тўғри келадиган оддий эфирлар *очиқ занжирли* оддий эфирлар, $\text{Ag}-\text{O}-\text{R}$ формулага тўғри келадиган эфирлар *ёғ-ароматик* оддий эфирлар ва, ниҳоят, $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$ формулага тўғри келадиганлари эса *ароматик* оддий эфирлар дейилади.

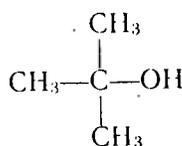
Номлар мажмуи ва изомерияси. Тўйинган бир атомли спиртларни радикал — функционал номлар мажмуи (РФН) бўйича аташ худди тўйинган галогенли ҳосилаларни аташ кабир. Уларни Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи (ХЎН) бўйича аташда тегишли тўйинган углеводородларнинг тўлиқ номига — ол қўшимчаси қўшилади. Агар спирт бир неча изомерга эга бўлса, у ҳолда уларни аташ учун гидроксил сақлаган узун занжир топилади, гидроксил гуруҳ яқин томондан тартибли рақамланади, радикал ва гидроксилнинг ҳолати кўрсатилади. Масалан, бутил спиртининг мазкур изомерлари куйидагича номланади:



Иккиламчи бутил спирт (РФН) Бутанол 2- (ХЎН)- Метилэтилкарбинол (РН)



Изобутил спирт (РФН) 2-метил-1-пропанол (ХЎН) Изопропилкарбинол (РН)



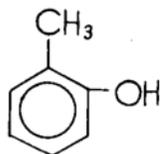
Учламчи бутил спирт (РФН) 2-метил-2-пропанол (ХЎН) Триметилкарбинол (РН)

Тўйинган бир атомли спиртларни рационал номлар мажмуи (РН) да аташда уларни энг оддий спирт — метил спирт (карбинол)нинг ҳосиласи деб қаралади ва спиртларнинг номи карбинолнинг метил гуруҳ водородлари алмашинган радикалларнинг номига «карбинол» сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади.

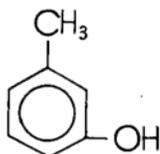
Тўйинмаган бир атомли спиртларни РФН да аташ тегишли тўйинмаган галогенли ҳосилаларни аташга ўхшаш. Тўйинмаган бир

атомли спиртлар Халқаро ўринбосарли номлар мажмуида тўйинган, бир атомли спиртлар каби аталади. Фақатгина бу ҳолда қўшимча равишда қўш боғ ёки уч боғнинг ўрни ҳам кўрсатилади. Масалан, аллил спирт $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$ 2-пропен-1-ол деб аталса, пропаргил спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ пропин-1-ол деб юритилади.

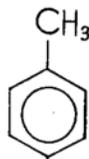
Бир атомли фенол гомологларини аташда гидроксилдан бошқа ўринбосарнинг ҳолати гидроксилга нисбатан кўрсатилади. Масалан:



o-крезол



m-крезол



p-крезол

Рационал номлар мажмуи (РН) га кўра оддий эфирларнинг номи углеводород радикаллари номига эфир сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ диметил эфир, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ метилэтил эфир, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ диэтил эфир, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ дифенил эфир деб юритилади.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи (ХЎН) бўйича аташда оддий эфирлар битта водород атоми алкокси ($\text{R}-\text{O}-$) гурпуага алмашинган очиқ занжирли ёки ароматик углеводородлар ҳосиласи деб қаралади. Алкокси ($\text{R}-\text{O}-$) гуруҳ деганимизда метокси гуруҳ — OCH_3 , этокси гуруҳ — OC_2H_5 , пропокси гуруҳ — OC_3H_7 , фенокси гуруҳ — OC_6H_5 ва ҳоказолар тушунилади. Шундай қилиб, эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ метоксиметан, эфир $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ этоксиэтан, эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 2-метоксипропан, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ фе-

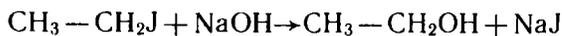


ноксibenзол деб аталади.

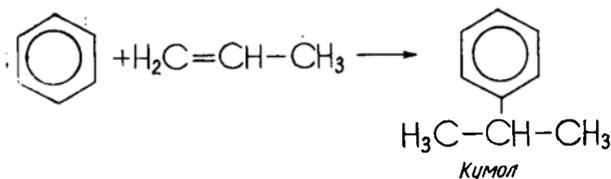
Табиатда учраши ва олиниш усуллари.

1. Спиртлар табиатда эркин ҳолда жуда кам микдорда учрайди. Масалан, метил спирт билан бир ўсимликларнинг эфир мойларида, этил спирт хайвон ва ўсимлик организмда учрайди. Аммо мураккаб ва оддий эфир ҳолида спиртлар табиатда кенг тарқалган. Масалан, метил спирт оддий эфир ҳолида лигнин таркибида, цетил спирт $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ мураккаб эфир ҳолида спермацет таркибида, мирицил спирт $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ эса мум таркибида учрайди.

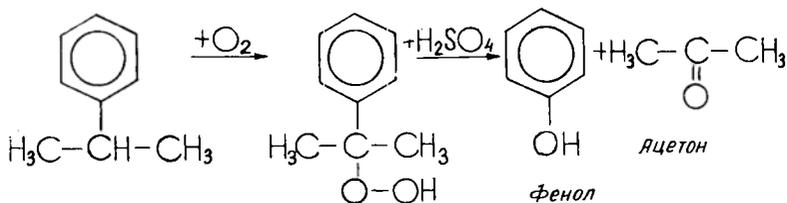
2. Алкилгалогенидлар ишкорнинг сувдаги эритмаси билан гидролизланганда спиртлар ҳосил бўлади:



Этил йодид



Олинган кумол хаво кислороди билан оксидланади. Бунда ҳосил бўлган кумол гидропероксиди сульфат кислота билан парчаланса фенол ва ацетон олинади:



9. Оддий эфирларнинг олиниши билан спиртларнинг кимёвий хоссаларини ўрганиш жараёнида танишамиз.

Физикавий хоссалари. Бир атомли тўйинган ва тўйинмаган спиртлар, феноллар ва оддий эфирларнинг физикавий хоссалари 15-жадвалда келтирилган.

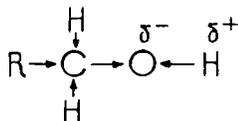
Нормал занжирли бирламчи спиртларнинг дастлабки намояндалари (C_{11} гача) оддий шароитда суюқлик бўлиб, ундан кейингилари (C_{12} дан бошлаб) каттик жисмлардир. Нормал занжирли спиртлар тармоқланган занжирли спиртларга нисбатан анча юқори хароратда қайнайди.

Спиртларнинг дастлабки намояндалари — то бутил спиртгача сув билан ҳар қандай нисбатда ҳам аралашади, бирламчи бутил спиртдан бошлаб спиртларнинг сувда эрувчанлиги кескин камаяди, юқори спиртлар эса деярли сувда эримайди.

Бир атомли феноллар ўзига хос хидли, паст хароратда суюқланадиган каттик моддалардир, сувда ёмон эрийди, спиртда, эфирда, бензолда деярли ҳамма феноллар яхши эрийди, терига тушса куйдиради.

Оддий эфирларнинг биринчи икки вакили, яъни диметил ва метил-этил эфирлар оддий шароитда газсимон моддалар бўлиб, диэтил эфирдан бошлаб ўзига хос хидли, рангсиз суюқликлардир. Улар сувдан енгил, сувда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди. Ўз навбатида оддий эфирлар кўпгина органик моддалар учун яхши эритувчи ҳисобланади.

Кимёвий хоссалари. Спирт молекуласидаги кислород атоми энг кўп электронга мойилликка эга. Шунинг учун кислород ва водород орасидаги электронлар жуфти кислород атоми томон силжиган, яъни $\text{O}-\text{H}$ боги қутбланган:



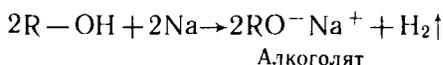
15-ж а д в а л

Бир атомли спиртлар, феноллар ва оддий эфирларнинг физикавий хоссалари

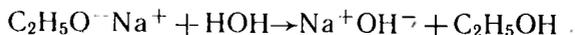
Номи	Тузилиш формуласи	Физикавий хоссалари	
		Суюқланиш ҳарорати, °С	Қайнаш ҳарорати, °С
Метанол	CH ₃ OH	—97	64,5
Этанол	C ₂ H ₅ OH	—115	78
1-Пропанол	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	—127	97
2-Пропанол	CH ₃ CH(OH)CH ₃	—86	82,5
1-Бутанол	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	—80	118
2-Бутанол	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	—114	99,5
2-Метилпропанол	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	—108	108
2-Метил-2-пропанол	(CH ₃) ₃ C—OH	25,5	83
Циклогексанол	C ₆ H ₁₁ OH	24	161,5
Бензил спирт	C ₆ H ₅ —CH ₂ OH	—	205
Аллил спирт	CH ₂ =CH—CH ₂ OH	—129	97
Долчин спирт	C ₆ H ₅ —CH=CH—CH ₂ OH	33	257,5
Пропаргил спирт	HC≡C—CH ₂ OH	—	115
Фенол	C ₆ H ₅ OH	41	182
о-Крезол	C ₆ H ₄ (CH ₃)OH	31	191
м-Крезол	C ₆ H ₄ (CH ₃)OH	11	201
п-Крезол	C ₆ H ₄ (CH ₃)OH	35	202
Тимол	C ₆ H ₃ (CH ₃) (изо—C ₃ H ₇)OH	51	232
Диметил эфир	CH ₃ —O—CH ₃	—140	—24
Диэтил эфир	C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅	—116	36
Фенилэтил эфир	C ₆ H ₅ —O—C ₂ H ₅	—33	172
Фенилпропаргил эфир	C ₆ H ₅ —O—CH ₂ —C≡CH	—	57
α-Нафтилпропаргил эфир	C ₁₀ H ₇ —O—CH ₂ —C≡CH	78—79	—

Ана шундай кутбланиш туфайли водород атоми қисман мусбат, кислород атоми эса қисман манфий зарядланган. Шунинг учун ҳам спирт гидроксиддаги водород атоми ҳаракатчан бўлиб металлга, радикалга ва кислота қолдиғига осон алмашинади.

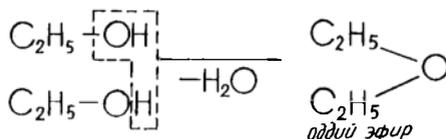
1. Гидроксилдаги водород атомининг натрий металига алмашиши натижасида алкоголятлар ҳосил бўлади:



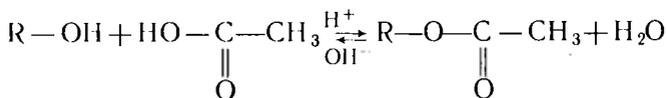
Алкоголятларнинг ҳосил бўлиш реакцияларида спиртлар кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Спиртлар сувга нисбатан анча кучсиз кислоталардир, шунинг учун ҳам сув спиртларни алкогоятлардан сиқиб чиқаради:



2. Гидроксилдаги водород атомининг радикалларга алмашилиши натижасида оддий эфирлар ҳосил бўлади. Бунинг учун спиртни концентранган сульфат кислота каби сув тортиб олувчи моддалар билан қиздирилади:



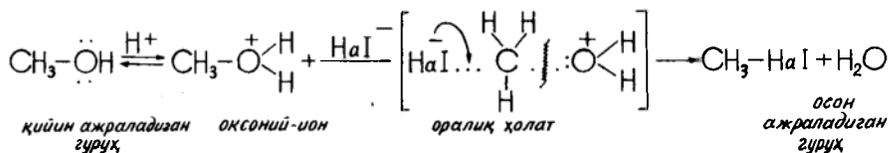
3. Гидроксилдаги водород атомининг кислота қолдиғига алмашилиши натижасида мураккаб эфир ҳосил бўлади:



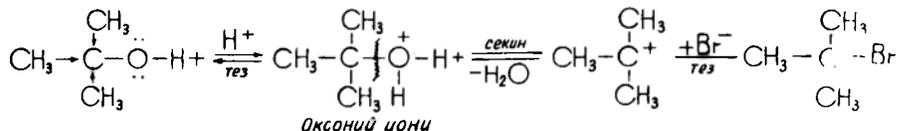
Мураккаб эфир

Кислород атомининг электроманфийлиги углеродникига нисбатан кўп бўлганлиги учун спиртлар молекуласидаги С—О боғ ҳам кутбланган. Албатта, бундай кутбланиш оқибатида спиртнинг гидроксил гуруҳи диссоциланмайди, ион ҳосил қилмайди, шунинг учун ҳам у лакмус қоғози рангини ўзгартирмайди. Шундай бўлса ҳам баъзи реакцияларда С—О боғнинг кутбланганлиги натижасида гидроксил гуруҳ маълум даражада ҳаракатчан бўлади ва спиртлар С—О боғнинг узилиши ҳисобига нуклеофил ўрин олиш (S_N) ва ажралиш (E) реакцияларига киришади.

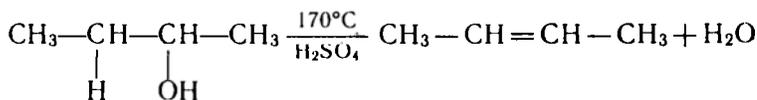
4. Спиртларга водород галогенид, шунингдек фосфор ва олтингугуртнинг галогенли бирикмалари таъсир эттирилганда галогенли ҳосилалар олишади (204-бетга қаранг). Бирламчи спиртларнинг Sp^3 — гибридланган углерод атомида кечадиган нуклеофил ўрин олиш реакцияси ҳам бирламчи алкилгалогенидлардаги каби S_N механизми бўйича боради. Бироқ спиртларда қийин ажраладиган OH бўлганлиги учун гидроксилни тўғридан-тўғри нуклеофилга алмаштириш мумкин эмас. Бундай ҳолларда қийин ажраладиган гуруҳни осон ажраладиган гуруҳга айлантирилади. Чунончи, спиртларда бу реакцияни кислотали катализ шароитида ўтказиш билан амалга оширилади: $CH_3OH + HNaI \rightarrow CH_3-I + H_2O$



Бу ерда шуни эслатиб ўтамуз, бу реакция учламчи спиртлар билан S_N механизми бўйича боради. Бирок, бу ҳолда ҳам, худди S_N реакциядаги каби аввал спиртнинг протонланиши содир бўлади. Натижада қийин ажраладиган OH^- осон ажраладиган гуруҳ — сув молекуласига ўтказилади:



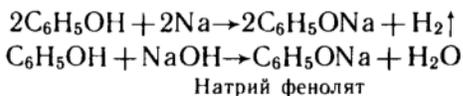
5. Спиртларнинг дегидратланиши. Спиртлар шароитга қараб ички молекуляр ёки молекулалараро дегидратланишга учрайди. Молекулалараро дегидратланиш натижасида оддий эфирларнинг ҳосил бўлишини юқорида кўриб ўтган эдик. Агар спиртлар ортикча сульфат кислота, ZnCl_2 ва бошқа сувни тортиб олувчи моддалар иштирокида юқори ҳароратда қиздирилса, спиртнинг бир молекуласидан сув ажралиб чиқади (ички молекуляр дегидратланиш) ва алкенлар ҳосил бўлади:



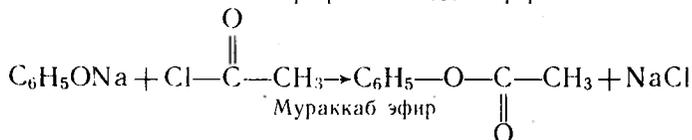
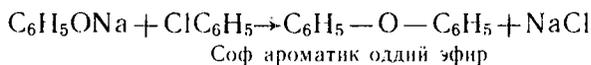
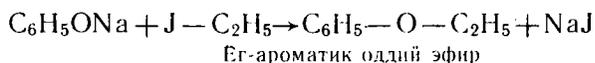
Юқорида айтиб ўтилганидек (221-бет), винил спирти турига кирувчи тўйинмаган спиртлар бекарор бўлиб, улар ҳосил бўлиш жараёнида альдегид ёки кетонларга айланиб кетади. Аммо уларнинг оддий ва мураккаб эфирлари барқарор бирикмалардир.

Аллил спирти турига кирувчи тўйинмаган спиртлар тўйинган бир атомли спиртларга хос реакцияларга киришади. Шу билан бирга улар алкенларнинг ҳоссаларини ҳам намоён қилади.

Бир атомли феноллар қисман кислотали хоссага эга бўлганлиги туфайли фақат натрий метали билан эмас, балки ишкор билан ҳам реакцияга киришиб фенолят ҳосил қилади:

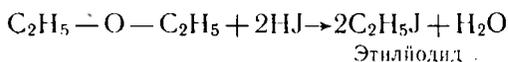
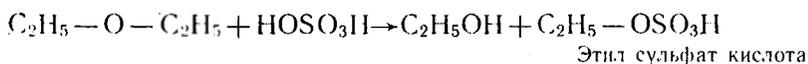


Феноллар, аникроги фенолятлар очик занжирли ва ароматик галогенли хосилалар билан (мис кукуни катализаторлигида) оддий, кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари билан эса мураккаб эфирларни хосил қилади:



Бундан ташқари, феноллар ароматик халқа ҳисобига электрофил ўрин олиш (S_{E}) реакцияларига киришади. Бир атомли феноллар темир (III)-хлорид эритмаси билан кўк-бинафша рангга бўялади. Бу феноллар учун сифат реакция ҳисобланади.

Оддий эфирлар турғун бирикмалардир. Уй ҳароратида натрий метали ҳам ишқорлар ҳам, кўнчилиқ кислоталар ҳам оддий эфирларга таъсир кўрсатмайди. Фақат концентранган сульфат ва йодид кислоталаргини бундан мустасно бўлиб, улар оддий эфирларни парчалай олади:



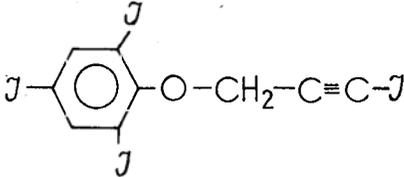
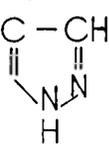
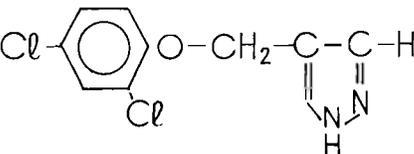
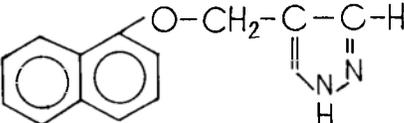
Оддий эфирлар кучли минерал кислоталарни бириктириб олиб алмашинган оксоний тузлари хосил қилишини аввал кўриб ўтган эдик (109-бетга қаранг).

Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Метил спирт $64,5^\circ\text{C}$ да қайнайдиган рангсиз суюқлик. Яхшилаб тозаланган метил спирт вино спиртнинг хидига ўхшаш хидга, техник метил спирт эса ўзига хос ёқимсиз хидга эга. Метил спирт — кучли захарли модда, у ичилса кишини кўр қилиб қўяди, кўпроқ миқдорда эса ўлимга олиб келади. Текширишлар овқат ҳазм қилиш йўлида метил спиртдан формальдегид ва чумоли кислота хосил бўлишини кўрсатди.

Метил спирт кўпгина саноат микёсидаги органик синтезларда кенг ишлатилади.

Этил спирт рангсиз, қуйдирувчи мазали, ўткир хидли, 78°C да қайнайдиган суюқлик. Этил спирт оз миқдорда кишини маст қилади,

Пропаргил спирт ҳосилаларининг биологик фаол хоссалари

Номи	Тузилиш формуласи	Биологик фаоллиги
Фенилпропаргил эфир <i>n</i> — фторфенил — 1 — бром-пропаргил эфир	$C_6H_5-O-CH_2-C\equiv CH$ $H-F \quad F=C_6H_4-O-CH_2-C\equiv CH$	антисептик микробга қарши
Сорбин кислотанинг 1 — йодпропаргил эфири	$CH_3-CH=CH-CH=CH-COO-$ $-CH_2-C\equiv CJ$	бактерицид
Пропион кислотанинг пропаргил эфири	$CH_3-CH_2-COO-CH_2-C\equiv CH$	антисептик
Мой кислотанинг про- паргил эфири	$CH_3CH_2-CH_2-COOCH_2-C\equiv CH$	антисептик
2, 4, 6-учйодфенил — 1-йод пропаргил эфир		рентгенокон- траст
3-(нонаноилоксиме- тил)-пиразол	$CH_3-(CH_2)_7-COO-CH_2-C-C-H$ 	яллигланиш- га қарши
4-(2, 4-дихлорфенил- метокси) пиразол		гербицид ва фунгицид
4-(β-нафтилме- токси) — пиразол		шамоллашга қарши
1-пропаргилокси — 4-фторбензол	$F-C_6H_4-O-CH_2-C\equiv CH$	микробга қарши
Валериан кислота- нинг 1-бром пропар- гил эфири	$CH_3-(CH_2)_3-COO-CH_2-C\equiv CH$	фунгицид

кўп миқдорда эса беҳушликка ўхшаш ҳолатга олиб келади. Тозаланган этил спирт доришуносликда настойкалар тайёрлашда ҳамда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади.

Аллил спирт саноатда глицериннинг синтезида оралик маҳсулот ҳисобланади.

Пропаргил спирт 115°С да қайнайдиган қўланса хидли рангсиз суюқликдир. Кимё фанлари доктори, профессор А. Ғ. Маҳсумов раҳбарлигида Биринчи Тошкент давлат тиббиёт институти биорганика ва биологик кимё кафедрасида ўқитувчилар томонидан талабалар иштирокида пропаргил спиртнинг кўп сонли ҳосилалари синтез қилинган. Ҳозирги вақтда улардан баъзиларининг микробларга, вирусларга, яллиғланишга, аритмияга, шунингдек сил ва ўсимта касалликларига қарши таъсир кўрсатиши аниқланган. Қуйидаги 16-жадвалда биологик фаол ҳосилаларнинг номлари, тузилиш формуласи ҳамда қандай таъсир кўрсатиши келтирилган.

Пропаргил спирт ҳосилаларидан баъзилари резина маҳсулотлари, сунъий толалар, тери ва совун ишлаб чиқаришда ишлатилмоқда.

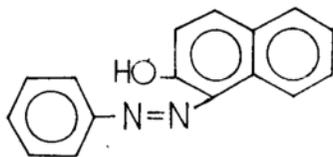
Фенол ёки карбол кислота кучли антисептик модда, тиббиётда шу мақсадда ишлатилар эди, ҳозир эса бу мақсадда кам қўлланилади, чунки у жуда заҳарли. Унинг 0,5—3,0 % ли эритмалари жарроҳлик асбобларни дезинфекциялаш учун ишлатилади.

Фенол саноатда пластик массалар, дори-дармонлар (салицил кислота ва унинг ҳосилалари), бўёқлар, портловчи моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўламда ишлатилади.

Крезоллар фенолга нисбатан кучлироқ бактерицид таъсирга эга. Крезоллар сувда жуда ёмон эриганлиги учун уларнинг совунли эритмалари лизол номи билан дезинфекцияловчи восита сифатида қўлланади.

Тимол кўпчилик эфир мойлари таркибида бўлади, у гижжага қарши восита ҳамда антисептик модда сифатида ишлатилади.

β -Нафтол лаб бўёғи — 2-фенилазо-2-нафтол



таркибига кириди ва парфюмерияда кенг ишлатилади.

Диэтил эфир рангсиз, ҳаракатчан, ўзига хос хидли суюқлик, тиббиётда ингалицион беҳуш қилиш учун қўлланади. Унинг спирт билан аралашмаси Гоффман томчилари (*Spiritus aethereus* ёки *Jiquor anodinus Hoffmani*) номи билан оғриқни қолдирувчи модда сифатида ишлатилади.

Диэтил эфир саноатда ёғ, смола, алкалоид ва бошқа муҳим органик моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади.

КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР ВА КЎП АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР.
КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР

Молекуласида икки ва ундан ортиқ гидроксил гуруҳлар сақлаган органик бирикмалар кўп атомли спиртлар дейилади. Гидроксил гуруҳларнинг сонига кўра улар икки атомли, уч атомли ва ҳоказо спиртларга бўлинади. Кўп атомли спиртлардан биз икки ва уч атомли спиртлар билан танишиб чиқамиз.

Номлар мажмуи. Изомерияси. Кўп атомли спиртларнинг изомерияси углерод ковоургасининг тузилишига, гидроксил гуруҳларнинг ҳолатига ҳамда уларнинг фазовий жойлашишига боғлиқ.

Икки атомли спиртлар умумий ном билан гликоллар дейилади. Гликолларни РН бўйича аташ учун шунча углерод атоми сақлаган олефинларнинг номига «гликол» сўзи қўшиб айтилади. Масалан, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ этиленгликол, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ эса пропиленгликол деб аталади.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи (ХЎН) га мувофиқ икки атомли спиртлар умумий ном билан *диоллар*, уч атомли спиртлар эса *триоллар* деб аталади. Уларнинг алоҳида намояндаларини аташ учун тегишли алканларнинг тўлиқ номига «диол» ёки «триол» қўшимчаси қўшилади, гидроксилларнинг ҳолати эса рақамлар билан кўрсатилади. Масалан, юқорида формуласи келтирилган этиленгликол $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ этандиол; 1,2-пропиленгликол $\text{CH}_2\text{OHCHOH}-\text{CH}_3$ эса 1,2-пропандиол деб аталади. Уч атомли спиртларнинг биринчи намоянчаси $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 1,2,3-пропантриол, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ эса 1,2,3-бутантриол деб аталади.

Олиний усуллари. Кўп атомли спиртларни тегишли галогенли ҳосилаларни гидролизлаб олиш мумкин. Бундан ташқари, этиленгликолни, этилени юмшоқ шароитда оксидлаб, глицеринни эса ёғларни гидролизлаб ҳосил қилиш мумкин.

Физикавий хоссалари. Икки ва уч атомли спиртлар сувда яхши эрийдиган куюк суюқликлар бўлиб, ширин таъмга эга. Молекулага иккинчи ва учинчи гидроксилнинг кириши уларнинг хоссасига таъсир кўрсатади. Чунинчи, диоллар бир атомли спиртларга нисбатан кўрадиқ ҳароратда қайнайди, бу эса, ўз навбатида, молекулада қўшимча водород боғланишларнинг пайдо бўлиши билан боғланган.

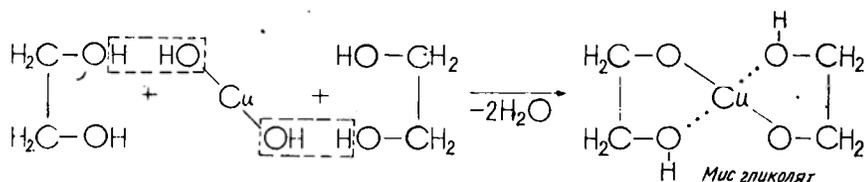
Этиленгликол рангсиз, таъми ширин, куюк суюқлик, у 197°C да қайнайди. Сув ва спирт билан яхши аралашади.

Глицерин 290°C да қайнайдиган куюк, ширин таъмли, гигроскопик суюқлик, сув ва спирт билан ҳар қандай микдорда аралашади, эфир ва хлороформда эримайди.

Кимёвий хоссалари. Кўп атомли спиртларнинг кимёвий хоссалари бир атомли спиртларнинг кимёвий хоссаларига ўхшаш. Улар ҳам бир атомли спиртлар сингари алкоголятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади, оксидланиб тегишли альдегид ва кислоталарга айланади.

Спирт гидроксиллари сонининг ортиши оқибатида кўп атомли спиртлар бир атомли спиртларга нисбатан кўпроқ кислотали хоссага

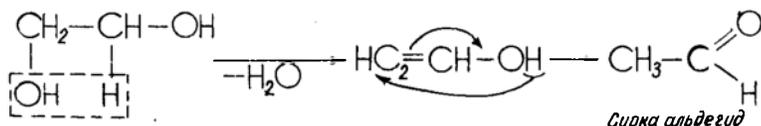
эга. Шунинг учун икки ва уч атомли спиртлар ишкорлар билан ҳам реакцияга киришади, оғир металллар гидроксидларини эритиб юборади. Масалан:



Ҳосил бўлган бирикмада мис атоми икки молекула этиленгликол билан иккита асосий ва иккита қўшимча валентликлар билан боғланган (қўшимча боғлар кислороддаги эркин электронлар жупти ҳисобига ҳосил бўлади). Молекула айрим атомларининг қўшимча валентликлар ҳисобига бириктиридан ҳосил бўлган ички комплекс бирикмалар хелатлар деб аталади. Демак юқоридаги ҳосил бўлган бирикма хелат бирикма дейилади.

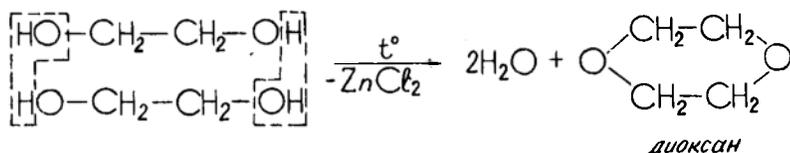
Этиленгликолнинг сувсизланиши диккатга сазовордир. Этиленгликолдан сув молекуласининг ажралиб чиқиши шароитга қараб икки хил бўлиши мумкин: ички молекуляр сувсизланиш ва молекулалараро сувсизланиш:

а) Этиленгликол ички молекуляр сувсизланишга учратилганда сирка альдегид ҳосил бўлади:



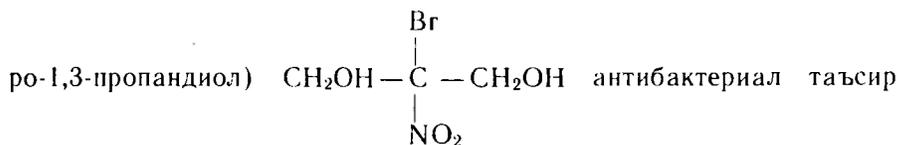
Бунда оралик модда сифатида тўйинмаган винил спирт ҳосил бўлади. Аммо битта углеродда бир вактнинг ўзида ҳам қўш боғ, ҳам гидроксил гуруҳ бўладиган бирикмалар беқарор бўлиши сабабли винил спирт тезда қайта гуруҳланиб сирка альдегидга айланади.

б) Этиленгликол молекулалараро сувсизланишга учратилганда халқали бирикма — диоксан ҳосил бўлади:



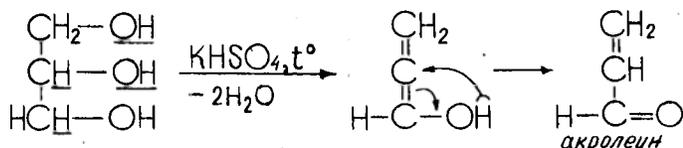
Диоксан 1906 йили А. Е. Фаворский томонидан синтезланган. У рангсиз, тиник суюқлик бўлиб, 101°C да қайнайди. Эритувчи сифатида кенг ишлатилади.

Икки атомли спирт ҳосилаларидан **бронопол** (2-бром-2-нит-

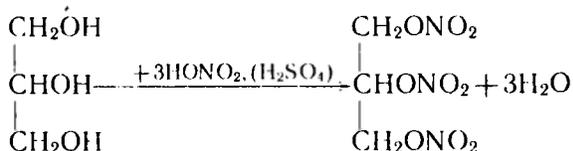


кўрсатади. У сут намуналари учун консервант сифатида қўлланади ва 0,02 % концентрацияда яхши консервант хоссасини намоён қилади.

Глицерин ҳам этиленглицол каби натрий ишқори билан реакцияга киришиб глицератлар, мис гидроксидини эритиб эса хелат бирикмалар ҳосил қилади. Глицерин учун ўзига хос реакция мавжуд бўлиб, бу реакция натижасида қўланса ҳидли, бурун ва кўзни яллиғлантирадиган (α, β -тўйинмаган альдегид — акролеин ҳосил бўлади. Бу реакция глицеринга сувни кучли тортиб олувчи бирикмалар таъсир эттирилганда содир бўлади:



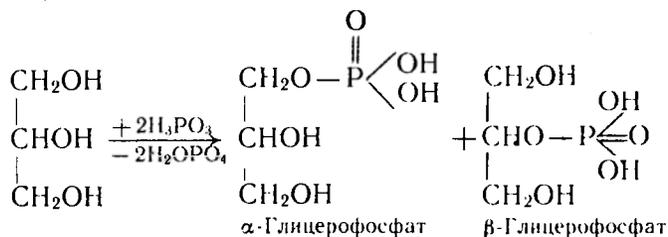
Глицериннинг кўп миқдори глицерин тринитрат ҳосил қилиш учун сарфланади. Бунинг учун глицеринга нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси таъсир эттирилади:



Глицерин тринитрати

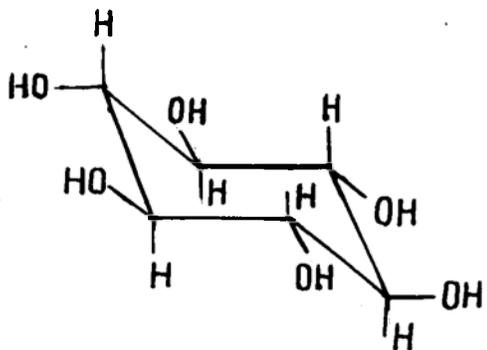
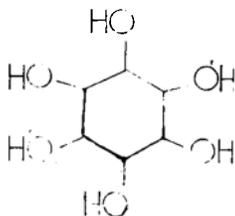
Глицерин тринитрати оғир, мойсимон ширин таъмли суюқлик, у динамит тайёрлашда ишлатилади. Глицерин тринитрати захарли модда, аммо оз миқдорда у юрак қон томирларини кенгайтириш хоссасига эга. Шунинг учун ҳам қимматбаҳо тиббиёт воситаси ҳисобланиб, 1 %-ли спиртли эритма ва таблетка ҳолида қўлланилади. Доришunosликда глицерин суртма мойлар ва насталар тайёрлашда қўлланади. Глицерин, шунингдек, озиқ-овқат саноатида, вино, ликёр ва лимонадларни ишлатилади.

Глицерин яна фосфат кислота билан ҳам реакцияга киришади. Бунда α -ва β -глицерофосфатлар аралашмаси ҳосил бўлади:



Глицерофосфатлар — фосфолипидларнинг таркибига ҳам киради, улар тиббиётда соғлиқни мустаҳкамловчи восита бўлиб хизмат қилади.

Халқали тузилишли кўп атомли спиртлардан муҳими — циклогексангексол, яъни инозитдир. Гидроксил гуруҳларнинг халқа текислигининг у ёки бу томонида жойлашиши мумкинлиги туфайли инозитнинг тўққизта фазовий изомерлари маълум. Бу изомерлардан икkitаси оптик фаол, еттитаси эса оптик фаол эмас. Тўққизта изомернинг фақат учтасигина табиатда учрайди. Айниқса, мезоинозит (миоинозит) деб аталадиган фазовий изомер кенг тарқалган:

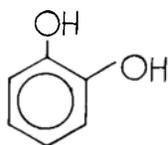


Мезоинозит ҳайвонлар организмида (жигар, буйрак, мия, мушак ва бошқалар) ва, шунингдек, қатор ўсимликлар (дуққаклилар, кўзиқорин ва бошқалар) ҳамда баъзи бир микроорганизмлар таркибида учрайди. Мезоинозит ширин таъмга эга, у В дармондори гуруҳига киради.

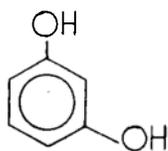
Табиатда мезоинозитнинг оддий ва мураккаб эфирлари ҳам кенг тарқалган. Шулардан бири фитиндир. Фитин — инозитгексафосфоркислоталарнинг кальций ва магний билан ҳосил қилган тузидан иборат. У организмда фосфор етишмаслиги билан боғлиқ бўлган касалликларда нерв фаолиятини яхшилаш учун ишлатилади.

Икки атомли феноллар

Икки атомли фенолларда иккита гидроксил гуруҳ бир-бирига нисбатан *орто*-, *мета*- ва *пара*- ҳолатларда жойланиши мумкин. Шунга кўра урта икки атомли феноллар мавжуд: *о*-диоксibenзол ёки пирокатехин, *м*-диоксibenзол ёки резорцин ва *п*-диоксibenзол ёки гидрохинон:



Пирокатехин



Резорцин

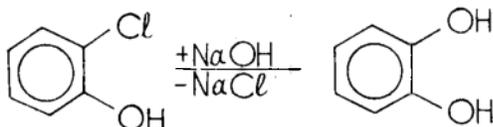


Гидрохинон

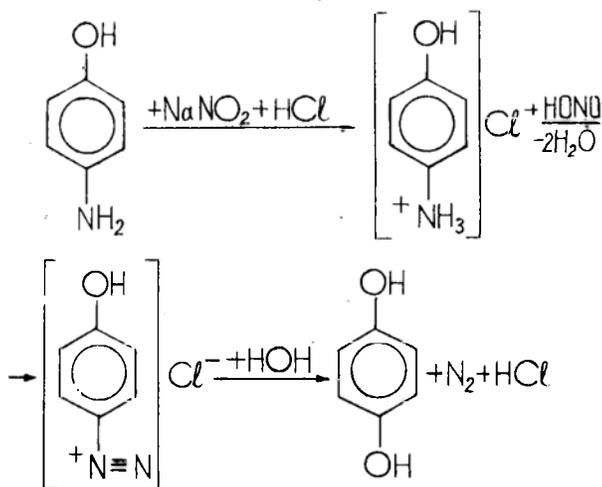
Баъзи бир икки атомли феноллар ўз хосилалари кўринишида табиатда ўсимлик маҳсулотлари — ошловчи моддалар, смолалар ва бошқалар таркибида учрайди.

Олиний усуллари. Одатда икки атомли феноллар қуйидаги сунъий усуллар билан ҳосил қилинади.

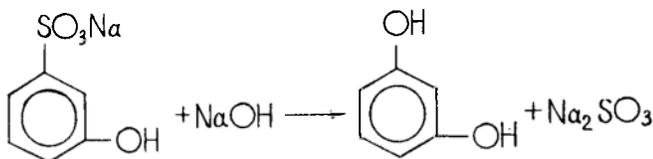
1. Галонд ёки аминифеноллардан олиш. Бунинг учун галондфенол, масалан хлорфенол, юқори ҳароратда катализатор иштирокида (мис тузлари) ишқорлар билан реакцияга киритилади.



Аминифенол аввал диазотлаш реакциясига киритилиб, сўнгра ҳосил бўлган диазоний тузи парчаланadi:



2. Дисульфокислоталар ёки фенолсульфокислоталарнинг тузларини ишқор билан киздириш:

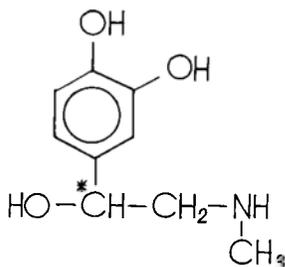


Икки атомли феноллар бир атомли фенолларнинг хоссаларига ўхшаш хоссаларга эга: улар ҳам фенолятлар, оддий ва мураккаб

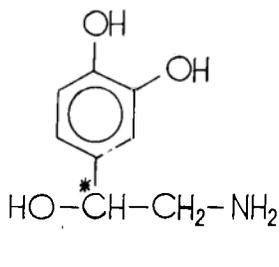
эфирлар ҳосил қилади, темир (III)-хлорид билан бўялади, халқадаги водород атомларининг ўрни алмашинади ва ҳоказо. Бироқ, халқада иккита гидроксилнинг мавжудлиги икки атомли фенолларнинг хоссаларида акс этади ва улар бир атомли феноллардан бир оз фарк қилади. Чунончи, икки атомли феноллар бир атомли фенолларга нисбатан сувда анча осон эрийди. Бир атомли феноллар нисбатан осон оксидланса, икки атомли феноллар яна ҳам осон оксидланади: баъзи икки атомли феноллар, масалан гидрохинон, осон оксидланиши туфайли фотографияда очилтиргич сифатида ишлатилади. Икки атомли фенолларнинг заҳарлилиги бир атомли фенолларникидан кам. Ҳар хил икки атомли феноллар темир (III)-хлорид билан ўзига хос бўлган рангга бўялади ва шу билан бир-биридан фарқланади.

Пирокатехин — кристалл модда бўлиб, 105°C да суюқланади. У ошловчи моддалар ва смолалар таркибига кирад. Пирокатехиннинг табиий ҳосилаларидан адреналин, норадреналин, эвгенол ва изоэвгенол диккатга сазовардир.

Адреналин ёки метиламиноэтанолпирокатехин буйрак усти безларида ҳосил бўлади ва қон томирларни торайтирадиган хоссага эга бўлган гормон ҳисобланади. У кўпинча қон тўхтатувчи восита сифатида қўлланади.



Адреналин



Норадреналин

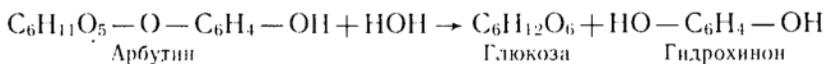
Табиий адреналин заҳарли кристалл модда, оптик фаолликка эга: $[\alpha]_D = -50,5^\circ$. Адреналин юрак фаолиятини, углеводлар алмашину-вини бошқаришда иштирок этади.

Норадреналин ёки аминоэтанолпирокатехин тузилиши жиҳатдан азотдаги метил гуруҳнинг йўқлиги билан адреналиндан фарк қилади. Норадреналин артериал босимни адреналинга нисбатан ҳам оширади. Адреналин ва норадреналин катехоламинлар деб аталувчи моддаларнинг намояндалари бўлиб, улар иштирокида симпатик нервларнинг учларига нерв импульслари ўтказилади. Шунинг учун ҳам бу моддалар фақат қон босимига таъсир этмай, балки ҳаёт фаолиятининг бошқа кўп томонларига ҳам таъсир қилади.

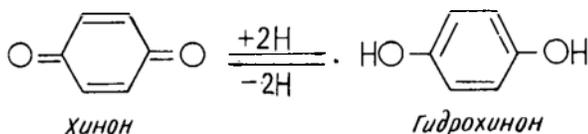
Резорцин — кристалл модда бўлиб, табиатда топилган эмас. У икки атомли фенолларнинг баён қилинган олинғиш усулларидан бири билан ҳосил қилинади. Резорцин темир (III)-хлорид билан бинафша рангга бўялади. У анчагина осон оксидланади, аммо

пирокатехинга нисбатан оксидланишга барқарорроқ. Масалан, пирокатехин кумуш оксидини эркин металлгача совукдаёқ қайтарган ҳолда, резорцин фақат киздиргандагина қайтаради. Резорциннинг захарлилиги пирокатехин ва гидрохинонга қараганда анчагина кам, шуниң учун у тиббиётда антисептик восита сифатида қўлланади.

Гидрохинон. 170°C суюқладиган кристалл модда бўлиб, баъзи бир ўсимликларда, масалан доривор ўсимлик *Uvae ursi* таркибида арбутиин гликозида ҳолида учрайди. Арбутиин гидролиз қилинганда глюкоза ва гидрохинонга парчаланаяди:

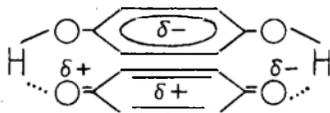


Сапоатда гидрохинон хинонни қайтариш йўли билан олинади:



Гидрохинон FeCl₃ эритмаси таъсирида дастлаб тўқ-яшил рангга бўялиб, сўнгра сарик рангга ўтади. Бунда FeCl₃ оксидловчи сифатида таъсир қилиб гидрохинонни сарик рангли хинонга айлантиради (юқоридаги реакциянинг қайтар йўналиши).

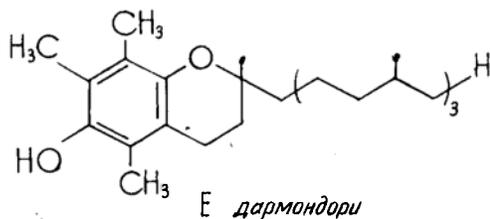
Оралик тўқ-яшил ранг хингидрон деб аталадиган маҳсулотнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Хингидрон, ўз навбатида, гидрохинон билан хиноннинг бирикиш маҳсулотидир:



Ҳосил бўлган модда комплекс бирикма бўлиб, ундаги молекулалар водород боғланиш ҳисобига бириккан: гидрохинон ҳалқасида электрон булутининг зичлиги ортса, хинон ҳалқасида электронлар булутининг зичлиги камаяди. Бирикмаларнинг бундай тузилиши «сендвичсимон» тузилиш деб юритилади.

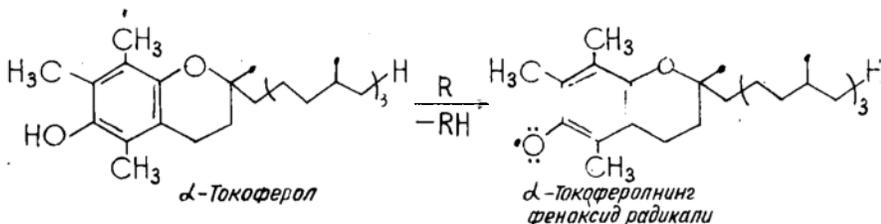
Гидрохинон бошқа икки атомли фенолларга нисбатан жуда осон оксидланади, кумуш тузларини совукда тез қайтаради.

Токофероллар, яъни E гуруҳ дармондорилари ҳам феноллар ҳосиласи ҳисобланади ва ўсимликлар мойида учрайди. Бу гуруҳ моддалардан энг муҳими E дармондоридир. E дармондори яна α-токоферол деб ҳам аталади. У кимёвий тузилиши жиҳатдан икки атомли фенол — гидрохиноннинг ҳосиласи деб қаралиши мумкин. α-Токоферол молекуласида изопреноидли ён занжир бир вақтнинг ўзида ҳам гидрохинон гидроксилларидан бирининг кислороди ҳамда бензол ҳалқасидаги қўшни углерод атоми билан боғланган:



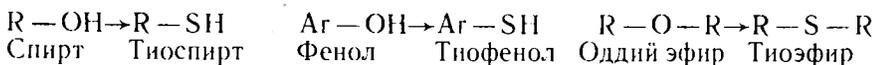
Бензол ҳалқасининг қолган водород атомлари метил гуруҳларга алмашинган. β-, γ- ёки σ-токоферолларда бу метил гуруҳлар қисман ёки умуман бўлмайди.

Токоферолларнинг вазифаси ҳозиргача тўлиқ аниқланмаган. Чамаси, токофероллар тўйинмаган липидларга нисбатан антиоксидант бўлиб хизмат қилади. Токоферолларнинг организмдаги оксидланишга қарши функцияси уларнинг ҳужайраларда пайдо бўладиган фаол эркин радикаллارни боғлаш қобилияти билан боғлиқ. Бунда токофероллар нисбатан турғун бўлган феноксид радикалларига айланади. Масалан, α-токоферол эркин радикални боғлаб феноксид радикалга айланади:



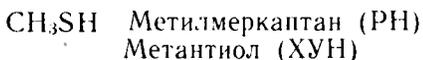
ТИОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

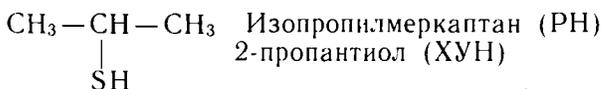
Тиоллар ва меркаптанлар тегишли спирт ва фенолларнинг олтингурут сакловчи аналоглари бўлса, сульфидлар ёки тиоэфирлар оддий эфирларнинг олтингурут саклаган аналогларидир:



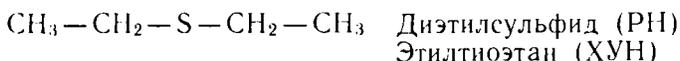
Тиоллардаги водород сульфид қолдиги —SH тиол гуруҳ деб юритилади.

Тиоспирт ва тиоэфирларнинг номлар мажмуи. Тиоспиртларни раціонал номлар мажмуига кўра аташ учун шу тиоспирт молекуласидаги радикал номига *меркаптан* сўзи қўшилади. Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича номлашда эса тегишли тўйинган углеводород номига *тиол* қўшимчасини қўшиб айтилади ва углерод занжиридаги тиол гуруҳнинг ҳолати кўрсатилади. Масалан:





Тиоэфирларни рационал номлар мажмуи бўйича аташ учун уларнинг молекуласидаги радикаллар номига *сульфид* сўзи қўшилади. Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича аташда эса биринчи радикалнинг номи *тио* сўзи орқали иккинчи радикалга тўғри келадиган тўйинган углеводород номига қўшиб ўкилади. Масалан:



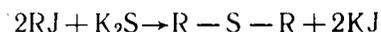
Олиниш усуллари. Тиоспиртлар ва тиолфирлар турли усуллар билан олинади. Қуйида уларнинг баъзи олиниш усуллари билан танишиб чиқамиз.

1. Алканларнинг галогенли ҳосилаларига калий ёки натрий гидросульфид таъсир эттирилганда тиоспиртлар ҳосил бўлади:

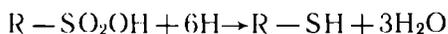


Бу усул тиоспиртлар олишнинг умумий усули ҳисобланади.

2. Алканларнинг галогенли ҳосилаларига калий ёки натрий сульфид таъсир эттирилса тиоэфирлар ҳосил бўлади:



3. Алкилсульфоокислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари кайтарилганда тиоспиртлар ҳосил бўлади:



4. Меркаптидлар билан галогенли ҳосилаларнинг ўзаро таъсири натижасида тиоэфирлар олинади:

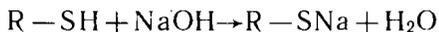


Бу жараён тиоэфирлар олишнинг умумий усули бўлиб, у молекуласида бир хил ёки турли хил радикаллар тутган тиоэфирлар олишга имкон беради.

Физикавий хоссалари. Тиоспиртлар газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолда бўлиб, улар жуда қўланса ҳидлидир. Тиоспиртларнинг қайнаш ҳарорати тегишли спиртларникидан анча паст. Бунинг сабаби тиоспиртларнинг молекулалараро водород боғланиш ҳосил қилишга мойиллигининг камлигидадир.

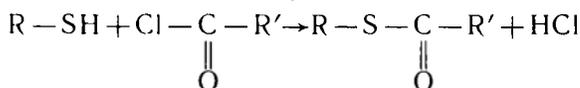
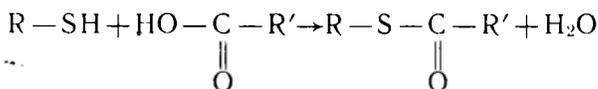
Тиоспиртлар сувда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди. Тиоэфирлар ҳам суюқ ёки каттик моддалар бўлиб, сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Кўпчилик тиоэфирлар тегишли оддий эфирларга нисбатан анча юқори ҳароратда қайнайди. Масалан, диэтилэфир 35°C да, диэтилсульфид 92°C да қайнайди.

Кимёвий хоссалари. 1. Меркапидларнинг ҳосил бўлиши. Тиоспиртларнинг кислотали хоссалару спиртларга нисбатан юқори бўлиб, кучсиз кислоталарга яқинлашади. Шу боисдан тиоспиртлар факат ишқорий металллар билан эмас, балки ишқорлар билан ҳам реакцияга киришиб меркаптидлар ёки тиолятар деб аталадиган тузсимон бирикмалар ҳосил қилади, масалан:



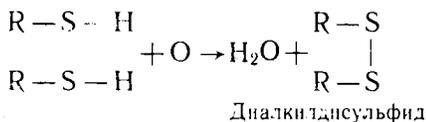
2. Ишқорий металл меркаптиди алкилланса тиоэфирлар ҳосил бўлади (тиоэфирларнинг олиниш усулларига қаранг).

3. Меркаптанларга карбон кислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари таъсир эттирилса карбон кислота тиоэфирлари ҳосил бўлади:



Охириги вақтда бундай бирикмаларнинг баъзи бирлари биологик фаол моддалар эканлиги аниқланди (масалан, коэнзим А).

4. Тиоспиртларнинг оксидланиши. Тиоспиртлар спиртларга нисбатан анча осон оксидланади. Улар турли оксидловчилар таъсирида турлича оксидланади ва бунда ҳар хил бирикмалар ҳосил бўлади. Масалан, тиоспиртлар кучсиз оксидловчилар, ҳатто ҳаводаги кўлород таъсирида ҳам оксидланади ва бунда диалкилдисульфидлар ҳосил бўлади:

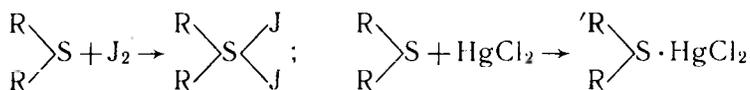


Тиоспиртлар кучли оксидловчилар таъсирида эса сульфокислота-ларга айланади: $\text{R-SH} + 3\text{O} \rightarrow \text{R-SO}_2\text{OH}$

Сульфокислота

Тиоэфирлар тиоспиртлардан фарқли равишда нейтрал моддалардир. Улар кимёвий реакцияларга, асосан, бирикма таркибидаги олтингугурт валентлигининг ўзгариши ҳисобига киришади.

5. Тиоэфирларнинг галогенларни бириктириб олиши. Тиоэфирлар осонлик билан галогенларни ва оғир металлларнинг галогенли тузларини бириктириб олади:



Хосил бўлган тузлар жуда барқарор бўлиб, улар хатто ўювчи ишқорлар таъсирида ҳам парчаланмайди.

6. Тиоэфирларнинг оксидланиши. Тиоэфирлар осон оксидланади. Бунда таъсир қилаётган оксидловчининг кучига қараб сульфоксидлар R_2SO ёки сульфонлар R_2SO_2 хосил бўлади.

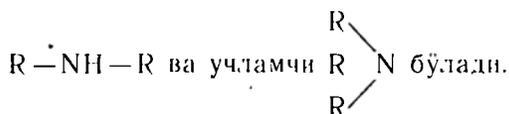
Сульфоксидлар ва сульфонлар рангсиз, ҳидсиз кристалл моддалардир.

Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Тиоспиртларнинг дисульфидларгача қайтар оксидланиш реакцияси организмда содир бўладиган жараёнларда катта аҳамиятга эга.

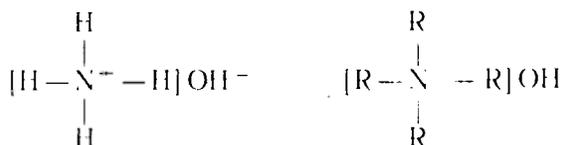
Тиол — SH функционал гуруҳ оксиллар таркибига кирувчи баъзи бир α -аминокислоталар молекуласида бўлади (426-бетга қ.).

ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ВА АРОМАТИК АМИНЛАР

Бир ёки бир неча водород атоми углеводород қолдигига алмашинган аммиак ёки аммоний гидроксид хосилаларига аминлар деб аталади. Углеводород қолдигининг табиатига қараб аминлар очик занжирли ва ароматик аминларга тафовут қилинади. Агар аммиакдаги водородлар фақат очик занжирли углеводород қолдикларига алмашинган бўлса, бундай аминлар очик занжирли аминлар дейилади. Очик занжирли аминлар молекуласидаги углеводород радикаллариининг сонига қараб бирламчи $R-NH_2$, иккиламчи



Аммоний гидроксиддаги тўрттала водород атоми углеводород радикалга алмашинган бўлса, аммоний гидроксиднинг бундай хосилалари тўртламчи аммоний асослар дейилади.

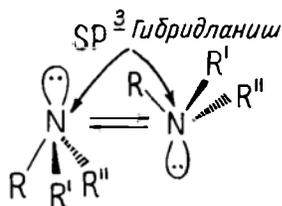


Ароматик аминларда углеводород қолдигининг локал биттаси ароматик углеводород радикали бўлиши шарт. Ароматик аминлар

ҳам радикалга алмашинган водород атомлари сонига қараб бирламчи, иккиламчи, учламчи аминларга ҳамда тўртламчи арилалкиламмоний асоснинг молекуласида аммоний гидроксиднинг тўртта водород атомлари арил ва алкил радикалларига алмашинган бўлади: $[ArAlk_3N^+]OH^-$ Бу формулада Ar — ароматик углеводород қолдиғи бўлса, Alk — очик занжирли углеводород қолдиғидир.

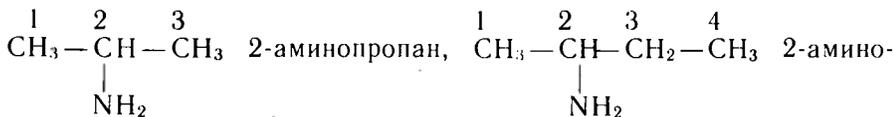
Тўртламчи аммоний асослари, масалан тетраметиламмоний гидроксид $[(CH_3)_4N^+]OH^-$ ишқорий металлларнинг гидроксидларига ўхшаш кучли асос, чунки бу бирикмада ҳам гидроксил гуруҳ билан азот орасидаги боғ ионли боғдир.

Аминларда азот атоми пирамидасимон тузилишга эга. Азот атомида учта турли ўринбосар тўтган бирикмалар хиральдир, бироқ жуда осон кечадиган инверсия туфайли аминларда энантиомерия кузатилмайди:



Номлар мажмуи. Рационал номлар мажмуига кўра аминларнинг номи углеводород радикаллари номига «амин» сўзини қўшиб ҳосил қилинади. Масалан, CH_3-NH_2 метиламин, $(CH_3)_2NH$ диметиламин, $C_6H_5-NH_2$ фениламин, $CH_3-NH-C_2H_5$ метилэтиламин ва хоказо.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича очик занжирли аминлар углеводород ҳосиласи деб қаралиб, одатдагидек узун занжир топилади, тартибли рақамланади, амина гуруҳнинг ўрни кўрсатилади ҳамда углеводород номи олдига «амино» сўзи қўшилади. Масалан:

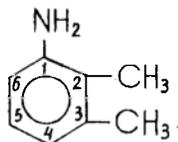


бутан деб номланади.

Кўпчилик ароматик аминлар тарихий ном билан аталади. Масалан, уларнинг биринчи намояндаси $C_6H_5-NH_2$ **анилин** деб аталса, халқасида битта метил гуруҳ сақлаган анилин ҳосилалари $C_6H_4(CH_3)NH_2$ **толүидинлар**, иккита метил гуруҳ сақлаганлари эса **ксилидинлар** $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ деб юритилади.

Ароматик аминларни халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра номлашда халқадаги ўринбосарларнинг ҳолати тартибли рақамланиб, сўнгра номланади. Масалан, ксилидиннинг қуйидаги

изомерини
ди.

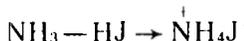


2,3-диметил-1-аминобензол деб атала-

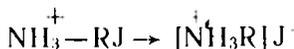
Олиниш усуллари

1. Аммиак ёки анилинни галоидалкиллар билан алкиллаб олиш (Гофман реакцияси). Галоидалкилларга аммиак таъсир эттириб бирламчи, иккиламчи, учламчи очик занжирли аминлар ҳамда тўртламчи аммоний асослар ҳосил қилинади.

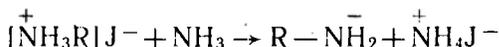
Маълумки, аммиак водород галогенид билан аммоний тузи ҳосил қилиб бирикади:



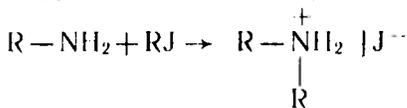
Шунга ўхшаш, галоидалкиллар ҳам аммиак билан моноалкил тўртламчи аммоний тузини ҳосил қилади:



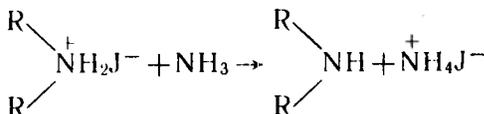
Бу туз аммиакнинг иккинчи молекуласи билан реакцияга киришиб бирламчи аминга айланади:



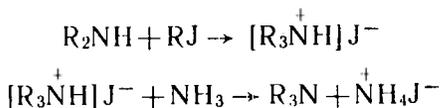
Иккиламчи аминлар ҳам шунга ўхшаш олинади, бунда галогенли ҳосилга аммиак эмас, балки бирламчи амин таъсир эттирилади. Натижада диалкил тўртламчи аммоний тузи ҳосил бўлади.



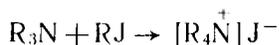
Ушбу туз ҳам аммиак билан бирикади ва иккиламчи аминга айланади:



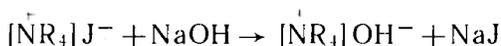
Учламчи амин ҳам шу тарзда олинади:



Нихоят, учламчи аминга галоидалкил таъсир эттирилса, тўртламчи аммоний асоснинг тузи ҳосил бўлади.



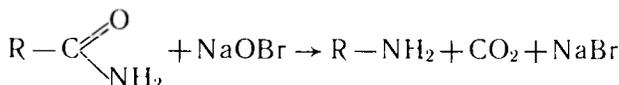
Тўртламчи аммоний асоснинг тузига ишқор таъсир эттириб соф тўртламчи асос олиш мумкин:



Реакция натижасида ҳосил бўлган аралашмадаги аминларнинг қайнаш, ҳароратлари ҳар хил бўлганлиги сабабли, улар бир-биридан бўлаклаб ҳайдаш усули билан ажратилади.

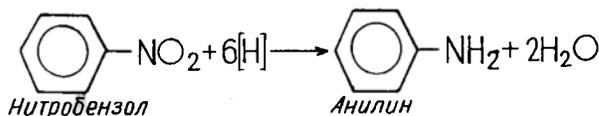
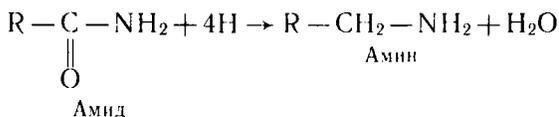
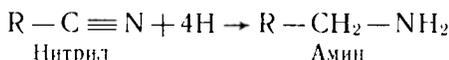
Юқоридаги реакцияларда галоидалкилга аммиак эмас, балки анилин ёки унинг ҳосилалари таъсир эттирилса, ароматик аминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

2. Карбон кислота амидларини гипохлорит ва гипобромитлар билан парчалаб олиш. Карбон кислота амидларига гипохлорит ёки гипобромитлар таъсир эттирилса бирламчи аминлар ҳосил бўлади:



Бу реакция Гофманча парчаланиш деб юритилади.

3. Таркибида азот сақловчи бирикмаларни қайтариш билан олиш. Нитриллар, амидлар, нитрозо- ва нитробирикмалар каби азот сақловчи бирикмалар қайтарилганда ҳам аминлар ҳосил бўлади.



Охириги реакция органик кимёда Н. Н. Зинин реакцияси деб юритилади.

Табий шароитда аминлар азотли моддаларнинг, масалан α -аминокислоталарнинг декарбоксилланиши натижасида ҳосил бўлади.

Физикавий хоссалари. Очқик занжирли аминларнинг дастлабки намояндалари-метиламин, диметиламин, триметиламин одатдаги

Шароитда аммиакка ўхшаш ўткир хидли, сувда яхши эрийдиган газлардир. Ўрта аъзолари суюқлик, юкори аъзолари эса хидсиз, сувда эрмайдиган қаттик моддалардир.

Ароматик аминлар мойсимон суюқлик ёки қаттик моддалар бўлиб, одатда қўланса хидли ва захарлидир. Ароматик аминларнинг дастлабки намояндалари сувда бир оз эрийди.

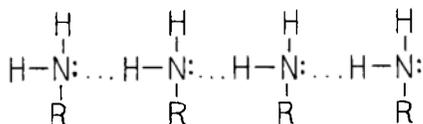
Баъзи бир аминларнинг физикавий хоссалари 17-жадвалда келтирилган.

17-жа д в а л

Баъзи бир аминларнинг тузилиши ва физикавий хоссалари

Алоҳида намоёндалари		Физикавий хоссалари	
Номи	Тузилиш формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °С	Қайнаш ҳарорати, °С
Метиламин	CH_3NH_2	-92	-6
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-96	7,5
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-117	3
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-80	17
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	-39	55
Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	-115	89
Бинзиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	—	185
Тетраметиламмоний гидроксиди	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$	135	—
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-6	184
<i>орто</i> -Толуидин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	-28	200
<i>мета</i> -Толуидин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	-30	203
<i>пара</i> -Толуидин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	44	200
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	53	302
Трифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	127	365
N-Метиланилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	-57	196
N,N-Диметиланилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3	194

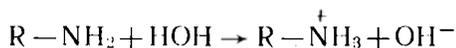
Очқик занжирли аминлар учун ҳам, худди спиртлардаги каби, молекулаларнинг ассоциацияланиши ҳосидир. Амин молекулаларининг ассоциацияланиши водород боғланиш туфайли вужудга келади:



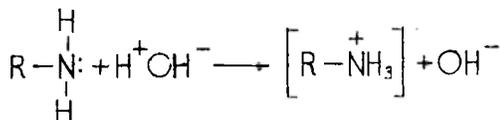
Учламчи очқик занжирли аминларда водород боғланиш бўлмаганлиги сабабли уларнинг қайнаш ҳароратлари пастдир.

Кимёвий хоссалари. 1. Асос хоссалари. Очқик занжирли аминлар ҳам аммиак каби асос хусусиятига эга, аммо уларнинг асослик хоссалари аммиакникидан бирмунча кучли. Аминлар эритмаларининг

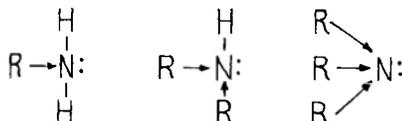
асосли реакцияси улар сувда эриганда гидроксил ионларининг катта концентрациясини ҳосил қилиши билан изоҳланади:



Аминларнинг сув билан реакцияси қайтар реакциядир. Юқоридаги реакцияда очик занжирли электронодонорлик хоссасини намоён қилади, яъни:



Аввал айтиб ўтилганидек, очик занжирли аминлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларга бўлинади. Буларнинг қайси бири энг кучли асосли хоссани намоён қилади? Бу саволга жавоб бериш учун алкилларнинг +I—эффектга эга эканлигини ҳисобга олишимиз керак.



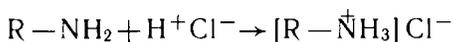
Демак, очик занжирли учламчи аминларнинг азот атомида электрон зичлик энг катта қийматга эга бўлади, у водород протонини кучлироқ бириктиради, эритмада гидроксил ионларининг концентрацияси кўпроқ бўлади, яъни учламчи очик занжирли аминлар энг кучли асосли хоссага эга бўлиши керак. Аммо очик занжирли аминларнинг асослилиги фақат углеводород радикаллариининг индуктив таъсиринга эмас, балки фазовий омиллар ҳамда протонланиш натижасида ҳосил бўлган таъсирланган кислотанинг сольватланишига ҳам боғлиқ. Шунинг учун ҳам назарий мулоҳазалар кўпинча очик занжирли аминларнинг қайси бирида асослик кўп бўлишини олдиндан айтишга имкон бермайди. Амалётда кўпинча учламчи аминларнинг асослилиги иккиламчиларникидан, баъзан эса бирламчиларникидан ҳам кам бўлиши кузатилади.

Ароматик аминлар аммиак ва очик занжирли аминларга нисбатан кучсиз асослардир. Масалан, анилин эритмаси ҳатто кизил лакмусни кўкарттирмайди. Бунга сабаб шуки, ароматик аминларда азотнинг умумлашмаган электронлар жуфти ҳалқанинг π -электронлари билан ўзаро таъсирланиши туфайли ҳалқа томон силжийди ва азотда электрон зичлиги камаяди (I18-бетга қ.).

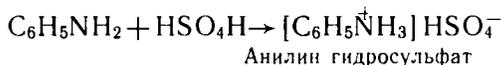
Шунинг натижасида унинг асослик хоссалари камаяди.

2. Туз ҳосил қилиши. Аминлар кислоталар билан реакцияга

киришиб туз ҳосил қилади. Масалан, хлорид кислота билан реакция куйидагича боради:

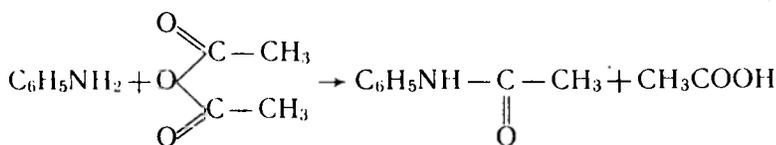
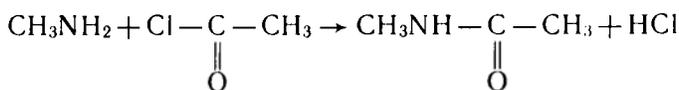


Ароматик аминлар жуда кучсиз асосли хоссани намоён қилса ҳам кучли минерал кислоталар билан туз ҳосил қилаолади. Масалан, анилин хлорид кислота билан сувда яхши эрийдиган анилингидрохлорид тузини, сульфат кислота билан эса сувда жуда ёмон эрийдиган анилин гидросульфат тузини ҳосил қилади:



3. Аминларнинг алкилланиши. Аминларнинг галоидалкиллар билан реакцияга киришиб, amino гуруҳдаги водородларнинг радикалларга ўрин алмашилини Гофман реакциясида батафсил кўриб ўтган эдик.

4. Аминларнинг ацилланиши. Бирламчи ва иккиламчи аминларга кислота ангидридлари ёки галогенангидридлари таъсир эттирилганда ацилланиш содир бўлиб амидлар ҳосил бўлади. Бу реакция азотдаги водород ҳисобига боради, шунинг учун учамчи аминлар ацилланмайди.



Ацетанилид

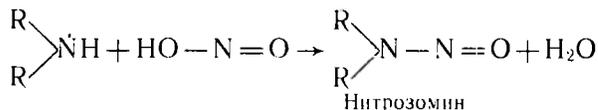
Ацетанилид иситмани туширадиган дастлабки синтетик дорилардан бири бўлиб, тиббиётда антифебрин (*anti* — қарши ва *febris* — иситма) номи билан ишлатилар эди. Кейинчалик антифебрин кизил қон таначаларини эритиб юбориш хоссасига эга эканлиги аниқланди. Шунинг учун у ҳозирги вақтда, асосан, ветеринарияда қўлланилади.

5. Аминларнинг нитрит кислота билан реакцияси. Бу реакция ёрдамида бирламчи, иккиламчи ва учамчи очик занжирли аминларни бир-бирдан ажратиш мумкин. Бирламчи аминлар нитрит кислота

билан реакцияга киришиб спирт ҳосил қилади. Бунда газ ҳолидаги азот ажралиб чиқади:

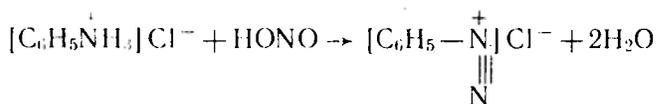


Иккиламчи очик занжирли аминларга нитрит қислота таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқади ва нитрозоамин ҳосил бўлади:



Учламчи очик занжирли аминларга нитрит қислота таъсир эттирилганда улар ўзгармайди.

Бирламчи ароматик аминлар тузига нитрит қислота таъсир эттирилганда диазоний тузлари ҳосил бўлади:



Диазоний тузи

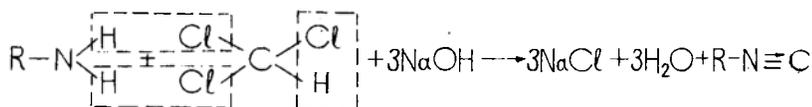
Диазоний тузлари қатор синтезларда, жумладан азобўёқлар синтезида оралик маҳсулотлари сифатида муҳим аҳамиятга эга.

Шу реакция ёрдамида бирламчи ароматик аминларни бирламчи очик занжирли аминлардан фарк қилиш мумкин.

Иккиламчи ароматик аминлар ҳам нитрит қислота билан нитрозоаминлар ҳосил қилади.

Учламчи соф ароматик аминлар, масалан трифениламин, нитрит қислота билан концентрданган сульфат қислота иштирокида реакцияга киришиб, қўл раишдаги бўёқ моддаларни ҳосил қилади.

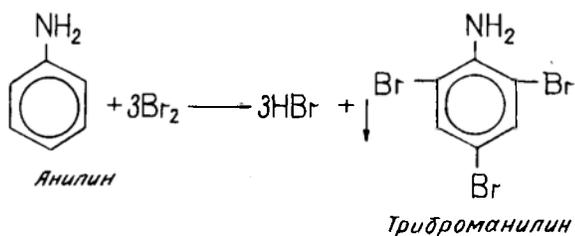
6. Изонитрил ҳосил бўлиш реакцияси. Бирламчи очик занжирли ва ароматик аминлар хлороформ билан ишқорнинг спиртдаги эритмасида қиздирилса, қучли кўнгил айнатувчи ҳидга эга бўлган мода изонитрил ҳосил бўлади:



Изонитрил ҳосил бўлиш реакцияси дорининослик амалиётида муҳим аҳамиятга эга. Бирламчи аминлар туркумига кирувчи баъзи бир доривор моддалар ёки уларнинг таркибий қисмларини аниқлашда провизорлар ушбу реакциядан кенг фойдаландилар.

7. Бензол ҳалқасидаги водород атомларининг алмашиниш

реакциялари. Бензол ҳалқасида электронодонор аминогурӯх - NH₂ нинг мавжудлиги туфайли +M - эффект вужудга келади, ҳалқадаги электрон зичлик ошади. Бу эса ҳалқадаги водород атомларининг, айниқса *o*- ва *p*- ҳолатдагиларнинг фаоллигини оширади, шу туфайли бирламчи ароматик аминлардаги бу водород атомлари осон галогенланади, сульфоланади, нитроланади ҳамда гидроксил гуруҳ ва бошқаларга осонлик билан алмашинади. Масалан, ароматик аминларга оддий шароитда бромли сув таъсир эттирилганда бензол ҳалқасидаги ўчта водород атоми галогенга алмашинади ва сувда ёмон эрийдиган триброманилин чўкмага тушади:



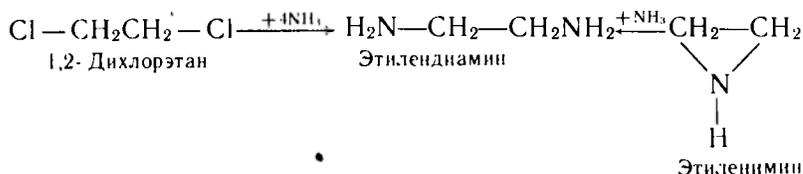
Бу реакция миқдоран бориши сабабли ундан дориншунослик таҳлилида анилин ҳосилалари миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

Тиббий — биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Аминлар органик асослар сифатида қўлланилади.

А н и л и н ва бошқа ароматик аминлар қон ва асаб захаридир. Улар тери орқали осон сингади. Анилин анилин-бўёқ саноатининг энг асосий хом ашёси бўлиши билан бирга, бир қанча муҳим доривор моддалар (сульфаниламид моддалари), портловчи бирикмалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

ПОЛИАМИНЛАР

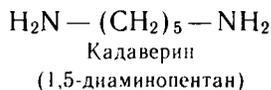
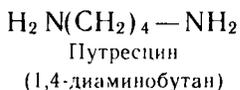
Молекуласида икки ва ундан ортиқ амино- NH₂ гуруҳ сақлаган углеводород ҳосилалари полиаминлар дейилади. Полиаминларнинг энг аҳамиятлиги диаминлар бўлиб, уларнинг энг оддий намояндаси этилендиамин ёки 1,2-диаминоэтандир. Этилендиамин 1,2-дихлорэтан ёки этилениминни аммонолизлаш билан олинади.



Этиленимин ҳалқаси катта ички кучланишга эга бўлгани учун у кучли реакцион қобилиятга эга ва осон парчланади.

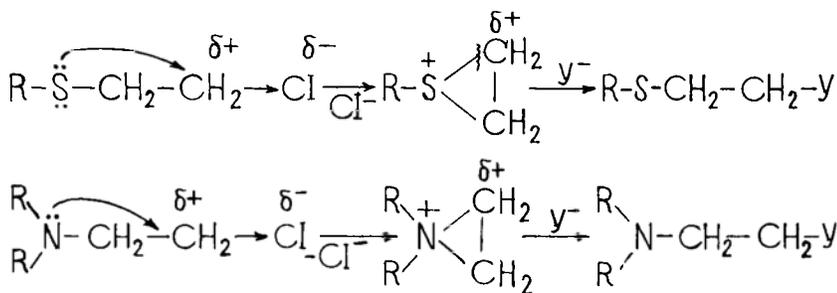
Тетраметилендиамин (нуртресцин) ва пентаметилендиамин (када-

верин) ни чириётган мурдадан ажратиб олинган. Узок вақт давомида бу моддалар тегишли диаминокислоталар (орнитин ва лизин)

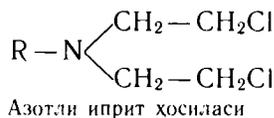
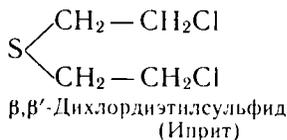


нинг декарбоксилланишидан ҳосил бўлади ва чириётган оксилнинг захарлигини белгилайди деб ҳисоблаб келинди. Ҳозирги вақтда чириётган оксилнинг захарлилигига бошқа моддалар сабаб эканлиги аниқланган.

β -Хлорэтилтио — $\text{ClCH}_2\text{CH}_2 - \text{S} -$ ва β -хлорэтиламин — $\text{ClCH}_2\text{CH}_2 - \text{N} <$ гуруҳ тутган бирикмалар ўзига хос хоссаларни намоён қилади. Нуклеофил ўрин олиш реакцияларида улар «ички» нуклеофил ўрин олишга киришади ва уч аъзоли ҳалқалар ҳосил қилади. Сўнгра бу ҳалқалар ташки нуклеофил (Y^-) лар таъсирида парчаланadi.

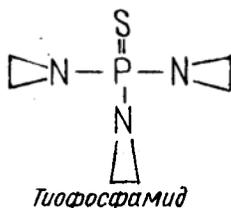
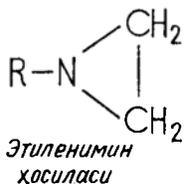


Уч аъзоли ҳалқалар осон узилиши сабабли, бу бирикмалар кучли **алкилловчи** моддалар бўлади. Улар муҳим биологик хоссаларни намоён қилади. Масалан, **иприт** типдаги бирикмалар юқори даражада захарли бўлиб, терида йирингли яралар ҳосил қилиш таъсиринга эга. Азотли ипритнинг камрок захарли ҳосилалари ўсимталарга қарши восита сифатида қўлланади.



Бу моддалар таъсири асосида уларнинг ДНК ни алкиллаб хужайра таркибий қисмларини тикиши ётади.

Этиленминнинг ҳосилалари ҳам кучли алкилловчилар бўлиб, ўсимталарга қарши фаолликни намоён қилади. Улар ичида энг муҳими тиофосфамиддир:



Хозирги вақтда радикал ўрнига ўсимталарга қарши воситаларнинг танлаб таъсир қилишини кучайтирадиган биоген молекулалар (аминокислоталар, нуклеин асослари ва бошқалар) киритилган кўп сонли этиленимин хосилалари синтез қилиб олинган.

Х Б О Б

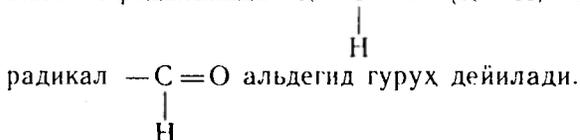
КАРБОНИЛ ГУРУХ ТУТГАН ОРГАНИК БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГ ФУНКЦИОНАЛ ҲОСИЛАЛАРИ

Карбонил гуруҳ тутган органик бирикмаларга альдегид ва кетонлар, карбон кислоталар ҳамда уларнинг функционал хосилалари киради. Карбон кислоталарнинг энг муҳим функционал хосилаларига тузлар, мураккаб эфирлар ва тиоэфирлар, галогенангидридлар, ангидридлар, амидлар ва гидразидлар киради. Бу бирикмаларнинг ҳаммаси гидролизга учратилса, яна дастлабки карбон кислоталар ҳосил бўлади. Шу жиҳатдан қараганда нитриллар $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ ни ҳам карбон кислоталарнинг функционал хосиласи деб қараш мумкин.

Қуйида биз шу бирикмалар билан танишиб чиқамиз.

ОКСОБИРИКМАЛАР. АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР. НУКЛЕОФИЛ БИРИКИШ РЕАКЦИЯЛАРИ (A_N)

Молекуласи таркибида оксо- ёки карбонил гуруҳ ($>\text{C}=\text{O}$) бўладиган углеводород хосилалари оксобирикмалар дейилади. Оксобирикмалар альдегид ва кетонларга бўлинади. Молекуладаги карбонил гуруҳнинг бир боғи водород атоми билан, иккинчи боғи эса бирор радикал билан бириккан моддалар альдегидлар дейилади (чумоли альдегиди бундан мустасно) ва улар қуйидаги формула билан ифодаланади: $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$). Бир валентли

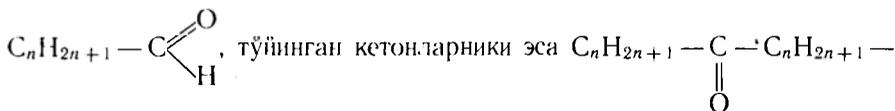


Иккита углеводород радикали билан боғланган карбонил гуруҳ сакловчи бирикмалар кетонлар дейилади ва улар қуйидаги формула билан ифодаланади: $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ($\text{R}, \text{R}'=\text{Alk}, \text{Ar}$).



Углеводород радикаллارнинг характерига караб оксобирикмалар тўйинган ва тўйинмаган ҳамда очик занжирли, алициклик, ароматик ва гетеро халқали альдегид ва кетонларга бўлинади. Бундан ташқари, альдегид ва кетонлар битта карбонил гуруҳ ёки кўп карбонил гуруҳ сақлаган бўлиши мумкин. Қуйида биз шу бирикмаларнинг айримлари билан танишамиз.

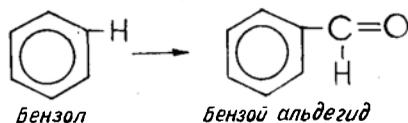
Очик занжирли тўйинган альдегидларнинг таркиби



формула билан ифодаланади. Улар ҳам ўзаро бир ёки бир неча метилен гуруҳ билан фарк қиладиган моддаларнинг гомологик қаторини ҳосил қилади.

Ароматик альдегидларнинг умумий формуласи $Ar-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ каби

ифодаланади. Биз уларни ароматик углеводородлардаги водород атомини альдегид гуруҳга алмашишини ҳисобига вужудга келадиган ароматик углеводород ҳосилалари деб қарашимиз мумкин. Масалан, бензол молекуласидаги водород атомини альдегид гуруҳга алмаштирилса бензой альдегид ҳосил бўлади:



Ароматик кетонлар — иккита радикал билан боғланган карбонил

гуруҳ $-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-$ тутган моддалар бўлиб, бу радикаллардан бири ёки иккаласи ароматик углеводород қолдигидан иборат бўлади. Шунга кўра, ароматик кетонларни икки турга бўлиш мумкин:

1) аралаш, ёғ — ароматик кетонлар $Ar-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-R$. Уларда ради-

каллардан бири ароматик углеводород қолдигидан иборат бўлади. Ёғ — ароматик кетонларнинг энг оддий намоёниси **метилфенилкетон** $C_6H_5-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-CH_3$ дир.

2) соф ароматик кетонлар $Ar-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-Ar$. Уларда ҳар иккала

радикал ароматик углеводород қолдигидан иборат. Соф ароматик кетонларнинг энг оддий намоёниси дифенилкетон $C_6H_5-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-C_6H_5$ дир.

Номлар мажмуи. Кўпинча альдегидлар тарихий номлар мажмуи бўйича аталади. Бу номлар мажмуига асосан альдегидлар улар оксидланганда ҳосил бўладиган кислоталар номи билан аталади, Масалан, очик занжирли альдегидларнинг биринчи вакили $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$

чумоли альдегиди (ёки формальдегид) деб юритилади, чунки у оксидланганда чумоли кислотасига айланади. Шунга ўхшаш ароматик альдегидларнинг номи тегишли ароматик кислоталар номидан олинган. Масалан, бензой альдегид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ номи тегишли бензой кислота $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ номидан ҳосил қилинган.

Рационал номлар мажмуига кўра мураккаброқ тузилган очик занжирли альдегидлар сирка альдегиднинг метил гуруҳидаги водород атомлари углеводород радикалларига алмашилишидан ҳосил бўлган бирикмалар деб қаралади. Масалан, $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CHO}$

диметилсирка альдегид, $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ изопропилсирка альдегид деб аталади.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра очик заржирли альдегидларнинг номлари тегишли алканлар номига **-аль** қўшимчасини қўшиб билан ҳосил қилинади. Масалан, чумоли альдегид **метаналь**, сирка альдегид CH_3CHO эса **этаналь** деб номланади. Мураккаб ҳолларда эса альдегид гуруҳ тутган узун занжир топилади ва тартибли рақамланади. Сўнгра радикал тутган углероднинг ҳолати рақам билан кўрсатилиб, радикал ҳамда узун занжир

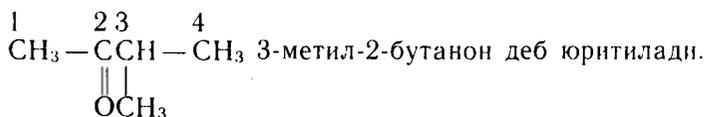
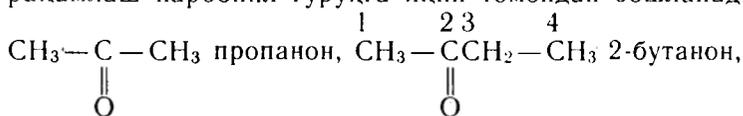
номланади. Шунга кўра $\text{CH}_3-\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{C}}-\text{CHO}$ 2-метилпропаналь,

$\text{CH}_3-\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}-\text{CHO}$ 3-метилбутаналь деб ўқилади.

Очик занжирли ва ароматик кетонлар радикал — функционал номлар мажмуига кўра номланади. Бунда карбонил гуруҳ билан боғланган углеводород радикаллари номига «кетон» сўзи қўйилади. Масалан, энг оддий кетон $\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3$ диметилкетон, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$

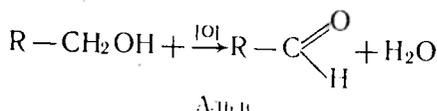
метилэтилкетон, $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ дифенилкетон деб аталади.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра очик занжирли кетонлар номи тегишли углеводородлар номига **-он** қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади ва карбонил гуруҳнинг занжирдаги ҳолати рақам билан кўрсатилади. Углерод занжирини тартибли рақамлаш карбонил гуруҳга яқин томондан бошланади. Масалан,

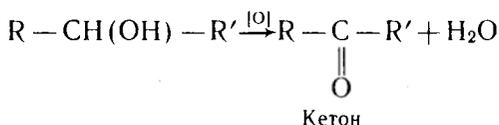


Олиниш усуллари

1. **Спиртлардан олиниши.** Альдегид ва кетонлар спиртларни оксидлаш билан олинади. Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар, иккиламчи спиртлар оксидланганда эса кетонлар ҳосил бўлади:



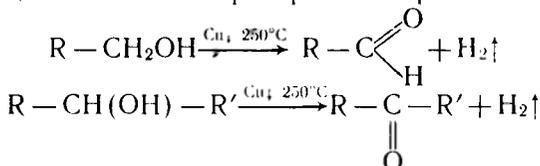
Альд.



Кетон

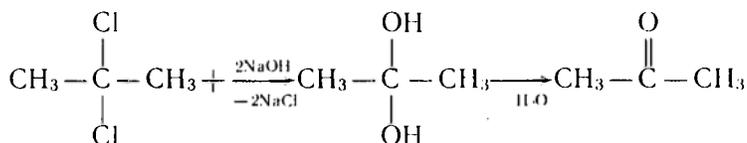
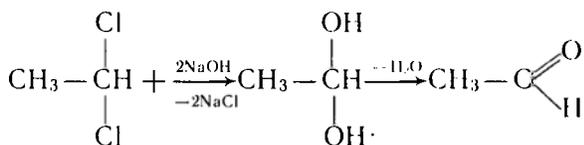
Бу ерда R, R' = Alk ёки Ar

Спиртларни каталитик дегидрогенлаш йўли билан ҳам альдегид ва кетонлар олиш мумкин. Масалан, кислородсиз шароитда миснинг каталитик таъсири ва юқори ҳароратда бирламчи спиртлар альдегидларга, иккиламчи спиртлар кетонларга айланади:



1. **Альдегид ва кетонларни Кучеров реакцияси орқали олиш.** илгари кўриб ўтилган эди (172-бетга қ.).

3. **Дигалогенли ҳосилалардан олиш.** Агар геминаль дигалогенли ҳосилалар ишқорнинг сувли эритмаси билан қайнатилса альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



Бу реакцияларда оралик маҳсулоти сифатида ҳар иккала гидроксил ҳам битта углерод атомида жойлашган икки атомли спирт ҳосил бўлади. Маълумки бундай бирикмалар турғун эмас, улар сув ҳамда альдегид ёки кетонга парчаланиб кетади.

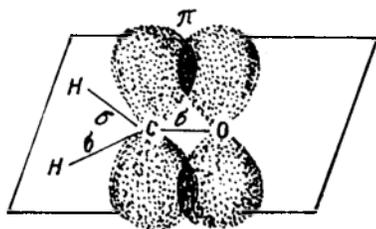
4. Ароматик бирикмаларни ациллаш билан олиш (Фридель-Крафтс бўйича). Бу усулда одатда соф ароматик ёки ёғ-ароматик кетонлар ҳосил бўлади (188-бетга к.).

Физикавий хоссалари. Алифатик очик занжири альдегидларнинг энг оддий намояндаси формальдегид оддий шаронгта ўткир ҳидли газ, сувда яхши эрийди, унинг сувдаги 40 % ли эритмаси ф о р м а л и н деб аталади.

Очик занжирли кетонлар қаторининг биринчи намояндаси ацетон ўзига хос ҳидли суюқлик бўлиб, сувда яхши эрийди.

Ароматик альдегидларнинг биринчи намояндаси бензой альдегид рангсиз суюқлик, ачқик бодом хидига эга. Очик занжирли альдегид ва кетонларнинг ўрта гомологлари суюқликлар, юкори молекулалари эса қаттиқ моддалардир. Альдегид ва кетонларнинг баъзи бир физикавий хоссалари 18-жадвалда келтирилган.

Кимёвий хоссалари. Альдегид ва кетонларнинг кимёвий хоссалари асосан уларнинг молекулаларидаги карбонил гуруҳининг хусусиятлари билан белгиланади. Бу бирикмаларнинг хоссаларини яхши тушуниш учун дастлаб карбонил гуруҳининг электрон тuzилишини кўриб чиқамиз. Альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳининг углерод атоми учта бошқа атом билан σ -боғлар орқали боғланган ва бу учта σ -боғни ҳосил қилиш учун углерод атоми битта s -ва иккита p -электрон сарфлаган. Кислород, карбонил гуруҳининг углероди ва бу углерод билан бевосита боғланган иккита атом, шунингдек улар ўртасидаги σ -боғлар бир ётик текисликда жойлашган. Углероднинг сарф бўлмаган p -электронининг булути кислород атомининг иккита умумлашмаган электронларидан бирининг булути билан ётик текисликнинг устига ва пастига



32- расм. Карбонил гуруҳининг тuzилиши

Альдегид ва кетонларнинг баъзи бир физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C
Альдегидлар			
Чумоли альдегиди (формальдегид)	HCHO	-92	-21
Сирка альдегид (ацетальдегид)	$\text{CH}_3\text{—CHO}$	-121	+20
Пропион альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$	-81	+49
n-Мой альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$	-99	+76
Изомой альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH—CHO}$	—	+64
n-Валериан альдегид	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO} \end{array}$	-92	+103
Изовалериан альдегид	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CHO} \end{array}$	—	+92
Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH—CHO}$	-88	+55
Кротон альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CHO}$	-69	+104
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$	-26	+178
Кетоплар			
Ацетон (Диметилкетон)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-94	+56
Метилэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-86	+80
Метилпропилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-84	+101
Диэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{—C—C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-42	+102
Дипропилкетон	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{—C—C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-33	+144
Метилфенилкетон	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	+21	+204

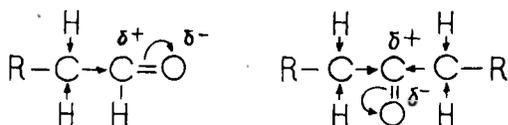
караб перпендикуляр йўналган ҳолда қопланади ва π -боғ ҳосил бўлади (32-расм).

Шундай қилиб, карбонил гуруҳдаги қўш боғ битта σ -боғ ва битта π -боғдан иборат бўлиб, π -боғнинг электрон булути σ -боғ электрон булути текислигига перпендикуляр текисликка жойлашган. Карбонил гуруҳдаги қўш боғ алкенлардаги қўш боғдан тубдан фарқ қилади. Кислород атоми электроманфий элемент бўлгани учун карбонилдаги

қўш боғ кучли қутбланган $\text{>C}=\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$. Альдегид ва

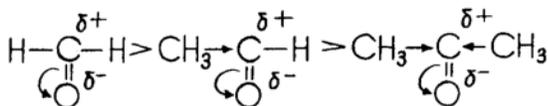
кетонларда кучли қутбланган қўш боғнинг мавжудлиги улар реакция қобилиятининг юқори бўлишини белгилайди.

Альдегид ва кетонлардаги карбонил гуруҳнинг қутбланганлиги молекуладаги қўшни углерод-углерод ва углерод-водород боғларига ҳам таъсир қилади. Электрон булутнинг қўшни углерод атомларидан карбонил гуруҳга силжиши натижасида C—H боғлар (айниқса α -ҳолатдаги) заифлашади ва α -ҳолатдаги водород атомлари маълум даражада қўзғалувчан бўлиб қолади (CН-кислоталик).



Уз навбатида радикаллар ҳам —C— боғнинг қутбланишига таъсир кўрсатади. Формальдегидда —C— боғнинг қутбланганлик даражаси энг катта қийматга эга бўлиб, кетонларда эса —C— ning

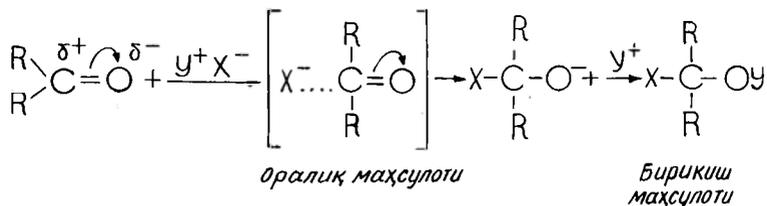
фаоллиги нисбатан камдир. Карбонил гуруҳ билан боғланган радикаллар мусбат индукцион эффектга (+I) эга бўлгани учун кетонлар молекуласида карбонил углеродининг мусбат заряди иккита радикалнинг +I — эффекти ҳисобига қисман нейтралланади, шунинг учун ҳам кетонлардаги карбонил гуруҳнинг қутбланиш даражаси альдегидлардаги карбонил гуруҳнинг қутбланиш даражасидан кичик, яъни реакцияга кирувчанлик қобилияти нисбатан камдир.



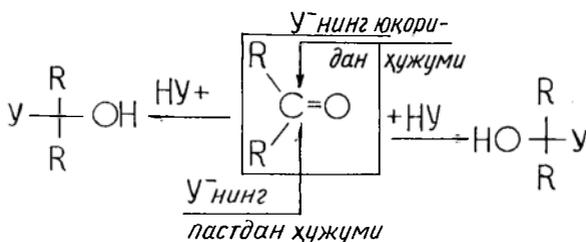
Шундай қилиб, қутбланиш натижасида карбонил гуруҳнинг углерод атоми электрофил хоссага эга бўлиб, манфий зарядга ёки эркин электронлар жуфтига эга бўлган нуклеофил реагентлар билан бирика оладиган бўлиб қолади. Шу туфайли биз альдегид ва кетонлар учун нуклеофил бирикмиш реакциялари хос деб айтаемиз.

Нуклеофил бирикмиш реакциялари

Нуклеофил бирикмиш реакциясининг биринчи босқичида нуклеофил заррача (анион, қутбланган боғли ёки эркин электронлар жуфти сақлаган бирикма) карбонил гуруҳ углеродига хужум қилиб унга бирикади ва кўш боғ узилади. Реакциянинг иккинчи босқичида протон ёки хужум қилаётган реагентнинг катионли қисми карбонил гуруҳ кислородидаги манфий зарядни нейтраллайди ва реакциянинг охириги маҳсулоти ҳосил бўлади:



Карбонил гуруҳ углероди ясси конфигурацияга эга бўлгани учун нуклеофил заррачанинг хужуми бу текисликнинг ҳар икки томонидан бирдай бўлади. Масалан:

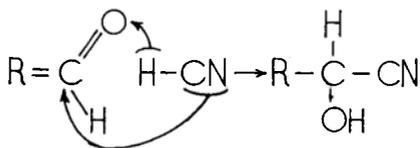


Нуклеофил бирикмиш натижасида углероднинг хираль атоми вужудга келадиган ҳолларда энантиомерлар тенг миқдорда ҳосил бўлиб, натижада рацемик аралашма олинади. Демак, оддий шаронгда ва организмдан ташқарида бу реакция стереоселектив бўлмаган тарзда кечар экан.

Қуйида юқорида келтирилган механизм бўйича кечадиган қатор реакциялар билан танишамиз.

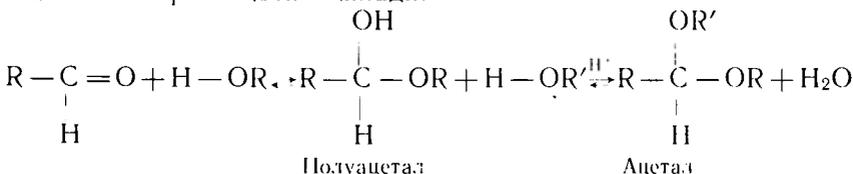
1. Металл гидридларининг бирикмиши. Альдегид ва кетонларни Li, AlH₃, LiH, NaH, KBH₄ каби металл гидридлари ёки комплекс гидридлари билан қайтариш мумкин. Бунда гидрид-ионнинг нуклеофил хужуми карбонил углеродига йўналиб бирикмиш маҳсулоти ҳосил

3. **Цианид кислотанинг бирикishi.** Альдегид ва кетонларга цианид кислотанинг бирикшидан α -гидроксинитриллар ёки циангидриллар ҳосил бўлади.

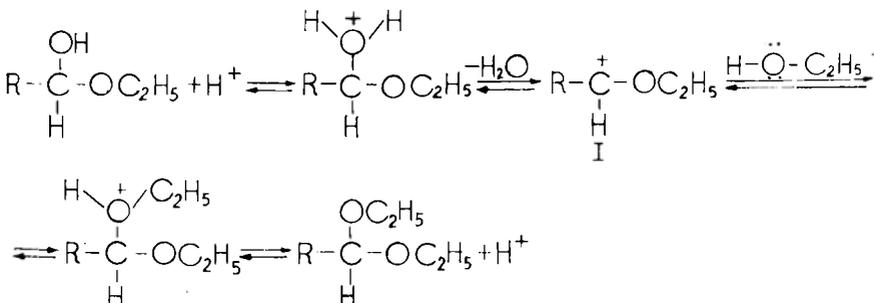


Бу реакция α -гидрокси-ва α -аминокислоталар олишнинг маҳсуслари асосида ётади (336-бетга к.).

4. **Спиртларнинг бирикishi.** Альдегидларга спиртларнинг бирикши натижасида я р и м а ц е т а л л а р ҳосил бўлади. Минерал кислоталар иштирокида яримацеталлар спиртлар билан реакцияга киришиб ацеталларни ҳосил қилади:



Яримацеталларнинг ацеталларга ўтишида кислотали катализнинг роли реакция механизмининг қуйида келтирилган тасвирида яққол кўринади. Бу тасвирда қўшни кслород атомининг р-электронлар жуфти ҳисобига барқарорланган (OC_2H_5 группанинг $+\text{M}$ -эффекти) карбокатион (I)нинг ҳосил бўлиши марказий ўринни эгаллайди:

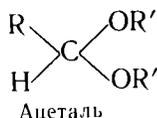


Бу реакциялар қайтар реакциялардир, шунинг учун ҳам ацеталлар ва яримацеталлар кислотали муҳитда сув билан осон гидролизланади, бироқ ишқорлар билан гидролизланмайди.

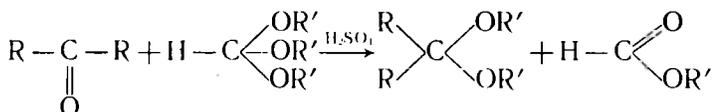
Ацеталлар сувда ёмон эрийдиган, хушбўй хидли суяқликлардир.

Кетонларнинг реакцияга киришиш қобилияти альдегидларга нисбатан кучсиз бўлганлигидан, уларга спиртларнинг бирикши

жуда кийин боради. Ҳосил бўлган моддалар кеталлар деб юритилади.



Кеталлар, ацеталлардан фаркли равишда, кетонларга спиртларни бевосита таъсир эттирилганда ҳосил бўлмайди, балки улар билвосита ҳосил қилинади. Кеталлар кўпинча кетонларга чуқоли кислотасининг ортоэфирини концентрланган сульфат кислота иштирокида таъсир эттириш билан олинади:

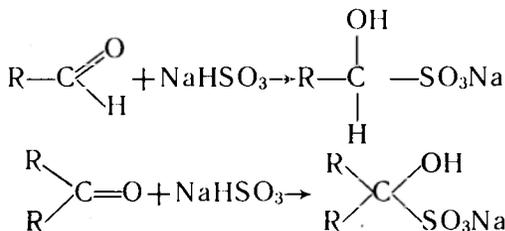


Кеталлар ацеталлар сингари ишқорий ва нейтрал муҳитларда барқарор моддалардир, суюлтирилган минерал кислоталар таъсирида эса осон гидролизланиб дастлабки кетон ва спиртларни ҳосил қилади.

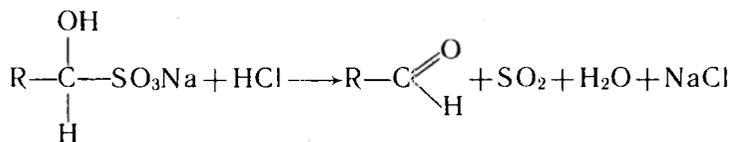
5. Тиолларнинг бирикиши. Тиолларнинг карбонилли бирикмалар билан реакциялари спиртларда нисбатан фаолроқ кечади. Натижада яриммеркапталлар ва меркапталлар ҳосил бўлади:



6. Натрий гидросульфитнинг бирикиши. Натрий гидросульфитнинг альдегид ва метилкетонларга бирикиши натижасиде кристалл модда -- бисульфитли бирикма чўкмага тушади.

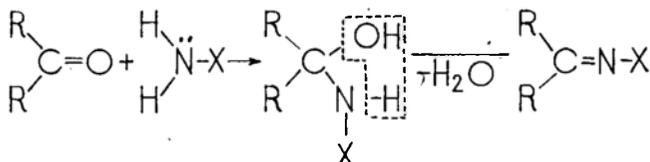


Альдегид ва кетонларнинг гидросульфитли бирикмаси суюлтирилган кислоталар ва ишқорлар таъсирида осон парчаланаяди, натижада дастлабки альдегид ёки кетон соф ҳолда ажралиб чиқади:



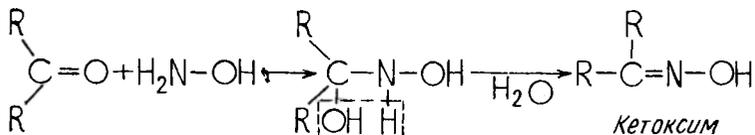
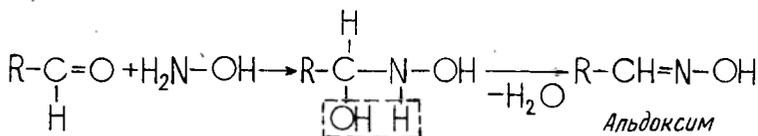
Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки у альдегид ва кетонларни ажратиб олиш ва тозалаш имконини беради.

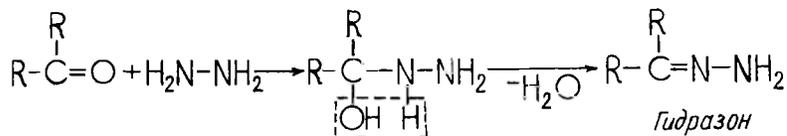
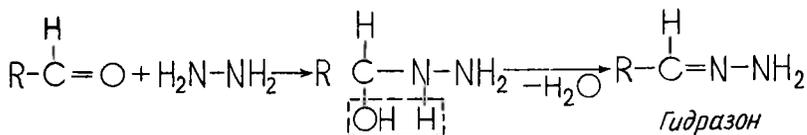
7. **Аминлар ва улар ҳосилаларининг бирикиши.** Аминлар ва бошқа $\text{H}_2\text{N}-\text{X}$ типдаги азотсақловчи бирикмалар альдегид ва кетонлар билан икки босқичда реакцияга киришади. Бу реакцияларда дастлаб карбонил гуруҳнинг нисбатан мусбат зарядланган углерод атомига азот атоми ўзининг умумлашмаган эркин электронлар жуфти билан бирикади, сўнгра эса ҳосил бўлган бирикиш маҳсулотидан сув ажралиб чиқади. Шунинг учун ҳам бу реакциялар бирикши-а ж р а л и ш реакциялари деб юритилади:



$\text{H}_2\text{N}-\text{X}$ типдаги азотсақловчи бирикмаларга аммиак NH_3 , гидроксилламин NH_2-OH , гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$, 2,4-динитрофенилгидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ва

семикарбазид $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ лар киради. Бирикиш — ажралиш реакцияларига мисол тарзида альдегид ва кетонларнинг гидроксилламин ва гидразинлар билан реакциясини келтирамыз:

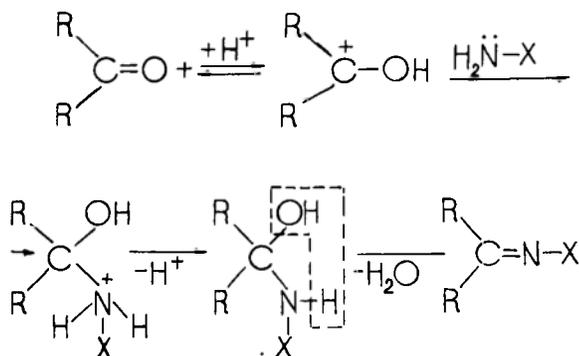




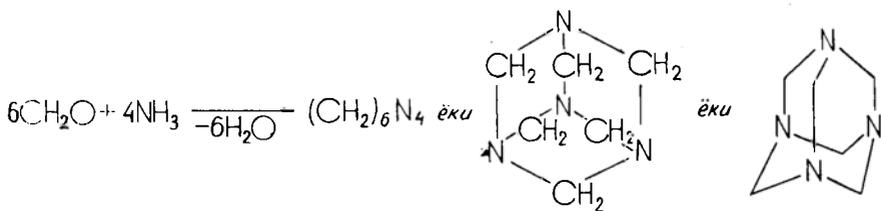
Шунга ўхшаш альдегид ва кетонлар фенолгидразин билан фенолгидразон, семикарбазид билан семикарбазон, 2,4-динитрофенолгидразин билан 2,4-динитрофенолгидразонлар ҳосил қилади.

Ҳосил бўлган оксимлар, гидразонлар ва бошқалар яхши кристалланидиган моддалар бўлгани учун бу реакциялардан альдегид ва кетонларни аниқлаш ва соф ҳолда ажратиб олишда фойдаланилади.

Кўпчилик ҳолларда оксобирикмаларнинг азотсакловчи асослар билан реакцияси учун кислотали катализ зарурдир. Бу реакцияларда карбонил гуруҳнинг кислотодаги кислота протони бирикади, натижада карбонил гуруҳ углеродидаги мусбат заряд кучаяди ва нуклеофил реагентлар $\text{H}_2\text{N}-\text{X}$ нинг бу атомга бирикиши осонлашади:

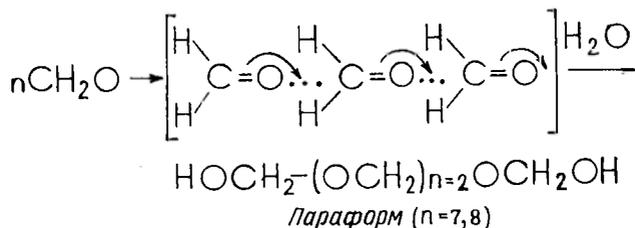


Аммиакнинг чумоли альдегиди билан реакцияси бошқа аминларнинг шундай реакцияларидаги фарк қилиб, охириги маҳсулот сифатида ҳалқали бирикма — гексаметилентетрамин (уротропин) ҳосил бўлади. Уротропин биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан синтезланган:

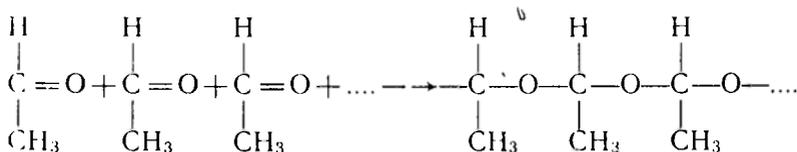


Гексаметилентетрамин сийдик йўллари касалликларида дезинфекцияловчи восита сифатида қўлланади. Бу таъсир гексаметилентетраминнинг кислотали муҳитда қайтадан формальдегид ва аммиакка гидролизланишига ва ҳосил бўлган формальдегиднинг таъсирига асосланган.

8 Полимерланиш реакциялари. Бу реакциялар асосан альдегидлар учун ҳосилдир. Полимерларни бир молекула альдегид карбонили кислородининг иккинчи молекула карбонили углеродига нуклеофил ҳужуми натижасида ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин. Масалан, формальдегиднинг сувдаги 40 % ли эритмаси, яъни формалин турб қолганда унинг полимери — параформокчўкма ҳолида ҳосил бўлади:



Ацетальдегиднинг полимерланишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

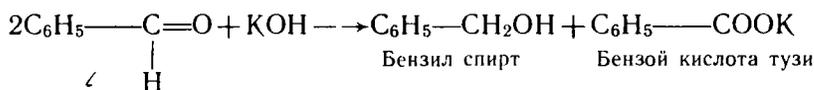


Полимерланиш реакцияси қайтар реакция ҳисобланади. Минерал кислоталар билан қиздирилганда альдегидларнинг полимерлари дастлабки маҳсулотларга парчаланади.

9. Фуксинсульфит кислотавинг альдегидларга бирикиши. Фуксинсульфит кислотани альдегид эритмасига қўшилса, аралашма қизил ёки қизғин-бинафша рангга бўялади. Кетонлар фуксинсульфит кислотани бириктириб олмайди.

10. Қанницаро — Тищенко реакцияси. Агар бензальдегидга ишқорнинг концентранган эритмаси (масалан, 60 % ли КОН эритмаси)

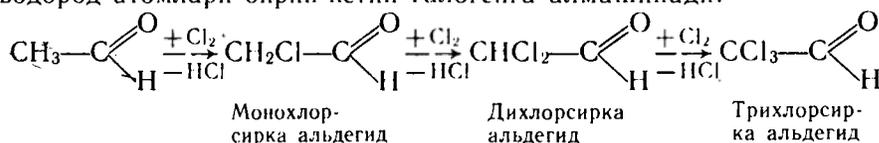
гаъсир эттирилса, ҳар икки молекула бензальдегиддан бири бензил спиртгача қайтарилиб, иккинчиси бензой кислотасигача оксидланади:



Ўз-ўзидан тушунарлики муҳит ишқорий бўлгани учун бензой кислота туз ҳолида бўлади. Бу реакция ароматик альдегидлар, масалан бензальдегид ва унинг ҳосилалари, учун хосдир. Чунки ароматик альдегидларга альдегид гуруҳга нисбатан α — ҳолатдаги углерод атомида водород атоми йўқ. Очик занжирли альдегидлардан Каннищаро-Тищенко реакциясига формальдегид, шунингдек альдегид гуруҳ учламчи углерод билан бириккан $\text{R}_3\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ типигаги альдегидлар киришади.

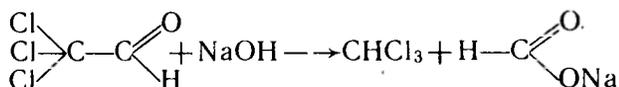
Оксобирикмалар радикалидаги α — водород атомларининг ҳаракатчанлигига асосланган реакциялар

Альдегид ва кетонлардаги карбонил гуруҳнинг тузилиши билан танишганимизда шу гуруҳга нисбатан α - ҳолатда жойлашган углеродга боғланган водородларнинг ҳаракатчанлигини электрон нуктаи назаридан кўриб чиққан эдик. Бу ҳаракатчанлик радикалдаги водород атомларининг галогенлар билан осон алмашилишида, оксогуруҳнинг енол шакл ҳосил қилишида ҳамда конденсатланиш реакцияларига киришишида намоён бўлади. Масалан, сирка альдегид ёки ацетонга галоген таъсир эттирилса метил, радикалидаги водород атомлари бирин-кетин галогенга алмашинади:



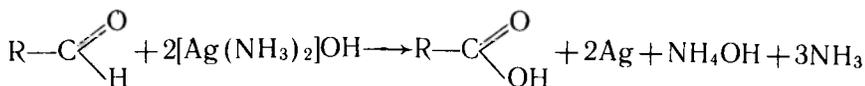
Реакция ишқорий эритмада олиб борилганда, у моногалогенли ҳосила вужудга келиши босқичида тугамайди, балки юқорида кўрсатилганидек давом этади. $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$ типигаги моддалар

галогенланганда ҳосил бўладиган тригалогенкарбонил бирикмалар ишқор таъсирида галоформгача, масалан хлороформ CHCl_3 , бромформ CHBr_3 ёки йодоформ CHI_3 гача парчаланади, яъни галоформ реакцияси содир бўлади. Масалан:

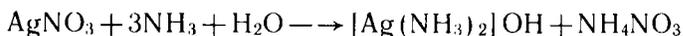


Альдегид гурухнинг водород атоми карбонил гурух билан бевосита кўшни туради ва жуда осон оксидланади. Хатто кучсиз оксидловчилар ҳисобланган баъзи бир оғир металл оксидлари ва гидроксидлари ҳам альдегидларни осон оксидлайди. Натижада эркин ҳолдаги металллар ёки уларнинг энг кичик валентли оксиди ажралади чиқади.

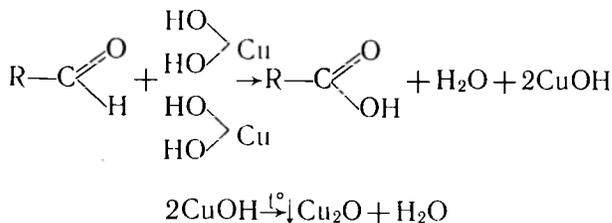
1. **Кумуш оксид билан оксидлаш («кумуш кўзгу» реакцияси).** Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид кўшиб киздирилганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган пробирка деворларига ўтиради ва кўзгу ҳосил қилади. Пробирка деворлари етарли даражада тоза бўлмаган ҳолда эса кумуш метали оч кулранг чўкма ҳолида ажралади. Бунда альдегид кислотагача оксидланади:



Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасини ҳосил қилиш учун кумуш нитрат эритмасига новшадил спиртдан дастлаб ҳосил бўладиган кумуш оксид чўкмаси эриб кетгунча томчилатиб кўшилади:



2. **Мис гидроксид билан оксидлаш.** Реакцияни ўтказиш учун олдин мис сульфат эритмасига ўювчи натрий эритмасини кўшиб билан мис (II) -- гидроксид ҳосил қилинади. Аралашмага альдегид эритмаси кўшиб киздирилганда альдегид карбон кислотагача оксидланади, мис (II)-гидроксид эса мис (I)-гидроксидгача қайтарилади. Аралашма киздирилганда сарик рангли мис (I)-гидроксид кизил рангли мис (I)-оксидга айланади:



Юқоридаги оксидланиш реакциялари альдегидларга хос бўлган сифат реакциялардир.

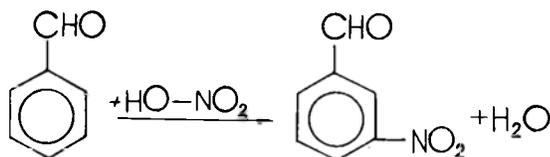
Кетонлар «кумуш кўзгу» реакциясини бермайди, мис (II)-гидрок-

зид билан оксидланмайди. Улар фақат калий перманганат ва хромли эралашма каби кучли оксидловчилар билан оксидланиши мумкин.

Ароматик альдегидлардаги электрофил ўрин олиш реакциялари

Ароматик альдегидларда ароматик ҳалқанинг мавжудлиги гуфайли, улар электрофил ўрин олиш реакцияларига ҳам киришади. Аммо бу реакциялар қийинчилик билан боради. Бунинг сабаби шуки, альдегид гуруҳ электроноакцентор ўринбосар бўлгани учун бензол ҳалқасидаги электрон булутларини ўзига тортади, натижада бензол ҳалқасидаги электрон булутининг зичлиги камаяди.

Ҳалқадаги электрон булути зичлигининг камайиши ҳамма ҳолатларда бир хил бўлмай, балки *орто*- ва *пара*- ҳолатларда электрон булутининг зичлиги энг кам бўлиб, *мета*- ҳолатда нисбатан кўпроқ бўлиб қолади. Шунинг учун ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларида альдегид гуруҳ кириб келаётган ўринбосарни, асосан, *мета*- ҳолатга йўналтиради. Масалан, бензой альдегид нитроланганда, асосан, *мета*- нитробензальдегид ҳосил бўлади:



Тиббий — биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши. Альдегид гуруҳ бирикмаларнинг оғрик қолдирувчи таъсирини ва дезинфекцияловчи хоссасини белгилайди.

Чумоли альдегиди оксилларни ивйтиш хоссасига эга. Унинг сувдаги 40% ли эритмаси **формалин** деб аталади. Формалин тиббиётда дезинфекцияловчи восита ҳамда анатомик препаратлар учун консервант сифатида кенг ишлатилади. Формалин билан дезинфекция қилинувчи хоналар бугланади, формальдегид эритмаси билан жарроҳлар қўли, жарроҳлик асбоблар юкумсизлантирилади ва ҳоказо.

Ацетон кетонларнинг энг оддий намояндаси бўлиб, ўзига хос хидли рангсиз суюқлик. Ацетон кўпгина доривор моддаларни, масалан йодоформни олишда дастлабки маҳсулот бўлиб хизмат қилади. Ацетон, шунингдек, лак-бўёқ саноатида, ацетат ипаги, киноплёнкалар, тутунсиз порох, синтетик толалар ишлаб чиқаришда эритувчи сифатида кенг ишлатилади. Ацетоннинг моногалогенли ҳосилалари — бромацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ ва хлорацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ кўздан ёш оқизувчи захарли моддалардир.

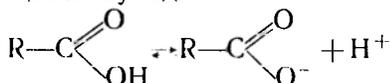
Бутирофенон $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ ҳосилалари тинчлантирувчи таъсирга эга бўлган моддалардир (нейролептиklar).

КАРБОН КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

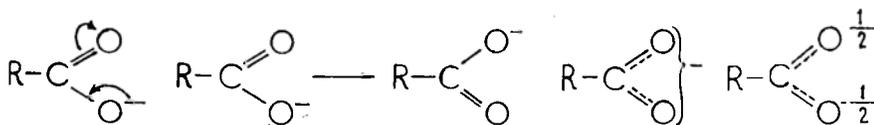
НУКЛЕОФИЛ ЎРИН ОЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ (S_N)

Ўглеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг карбоксил гуруҳ — COOH ларга алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар карбон кислоталар дейилади. Қайси углеводороднинг водород атомлари карбоксил гуруҳга алмашинганига қараб карбон кислоталар очик занжирли; алициклик, гетероҳалқали ва ароматик кислоталарга тафовут қилинади. Карбон кислоталар карбоксил гуруҳларнинг сонига кўра бир асосли, икки асосли ва кўп асосли бўлади. Масалан, сирка CH_3COOH ва бензой $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ кислоталар бир асосли, малон $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ва терефтал $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ кислоталар икки асосли кислоталардир. Бундан ташқари, очик занжирли ва алициклик кислоталар радикалнинг табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган кислоталарга бўлинади.

Карбон кислоталар нисбатан юқори кислоталиликни намоён қилади. Карбонил гуруҳнинг — M — эффеќти туфайли гидроксил гуруҳ водородининг ҳаракатчанлиги ошади. Карбон кислоталардан протон ажралиши натижасида юқори тургунликка эга бўлган карбоксилат — ион ҳосил бўлади:



Ҳозирги замон тушунчаларига биноан кислотанинг диссоциаланиши натижасида ҳосил бўлган карбоксилат-ионнинг манфий заряди ρ , π - таъсирланиш ҳисобига ҳар иккала кислород орасида баробар тақсимланиб, ҳар иккала углерод-кислород боғлари бир хил узунликка эга бўлиб қолади. Қуйида карбоксилат-ионда электрон зичликнинг тақсимланишини тасвирлашнинг турли усуллари келтирилган:

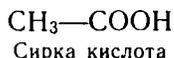


Карбон кислоталарнинг юқорида ифодаланган тузилиши уларнинг физикавий хоссалари ва рентген спектрларини ўрганиш билан аниқланган.

Қуйида биз очик занжирли ва ароматик қатори бир ҳамда икки асосли кислоталар билан танишамиз.

ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ВА АРОМАТИК БИР АСОСЛИ КИСЛОТАЛАР

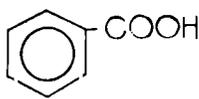
Тўйинган углеводородлардаги битта водород атоми битта карбоксил гуруҳга алмашилиши ҳисобига ҳосил бўладиган бирикмалар тўйинган бир асосли карбон кислоталар дейилади. Масалан:



Ароматик углеводородларнинг бензол ҳалқасидаги водород атомининг битта карбоксил гуруҳга алмашилиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар ароматик кислоталар дейилади. Масалан:



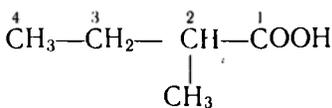
Бензол



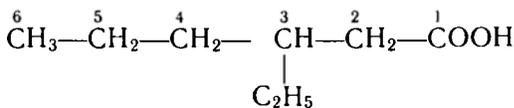
Бензой кислота

Номлар мажмуи. Тўйинган бир асосли карбон кислоталарни номлашда, кўпинча, уларнинг тривиал номларидан фойдаланилади. Масалан, уларнинг биринчи вакили НСООН дастлаб чумолилардан ажратиб олинганлиги учун **чумоли кислотаси**, кейингиси $\text{CH}_3\text{—COOH}$ эса сиркадан ажратиб олингани учун **сирка кислота** деб юритилади ва ҳоказо. Тўйинган бир асосли карбон кислоталарни рационал номлар мажмуига кўра аташда карбоксил гуруҳ билан бириккан радикалга мос келадиган углеводород номига «карбон кислота» сўзи қўшилади. Масалан, сирка кислота CH_3COOH **метан карбон кислота**, пропион кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ **этан карбон кислота**, мой кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ **пропан карбон кислота** деб аталади ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига мувофиқ кислоталар номи, таркибидаги углерод атомларининг сони кислотадаги умумий углерод атомлари сонига тенг бўлган углеводород номидан олинади. Масалан, чумоли кислотаси H—COOH **метан кислота**, сирка кислота $\text{CH}_3\text{—COOH}$ **этан кислота**, пропион кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ эса **пропан кислота** дейилади ва ҳоказо. Кислота изомерларини ифодалаш учун углерод атомларининг тармоқланган занжири нуктаи назар бўйича тартибли рақамланади. Масалан:



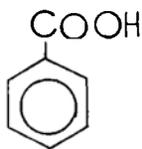
2- Метилбутан кислота



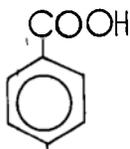
3- Этилгексан кислота

Ароматик кислоталарнинг номи уларнинг биринчи вакили бензой кислотанинг номидан ҳосил қилинади. Бунга аввал алмашинган

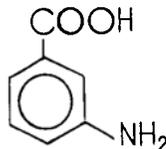
гурухнинг ҳолати ва номи аталиб, сўнгра «бензой кислота» сўзи кўшиб ўқилади. Масалан:



бензой кислота



p-нитробензой кислота

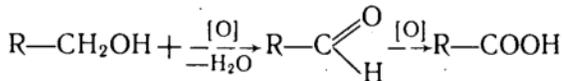


m-аминобензой кислота

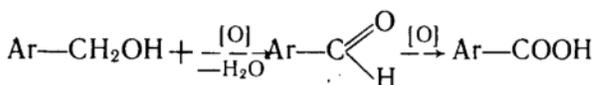
Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича аташда халқдаги углерод атомлари карбоксил тутган углероддан бошлаб тартибли рақамланади ва ўринбосарларнинг ҳолати ва номи кўрсатилади.

Табиатда учраши ва олинш усуллари. Очик занжирли ва ароматик бир асосли кислоталар табиатда эркин ҳолда камрок, ўсимликлар организмда мураккаб эфир ҳолида кенг тарқалган. Масалан, бензой кислота C_6H_5-COOH дастлаб ўсимлик смолаларини ҳайдаш усули билан олинган. Бир асосли кислоталар асосан сунъий усуллар билан олинади. Қуйида шу усуллар билан танишиб чиқамиз.

1. Бирламчи спиртларни оксидлаш билан олиш. Бирламчи спиртлар оксидланганда аввал альдегидлар, сўнгра эса кислоталар ҳбсил бўлади:



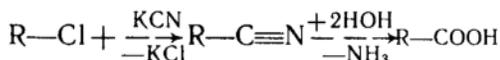
Бирламчи спирт Альдегид Карбон кислота



Ароматик спирт Альдегид Ароматик кислота

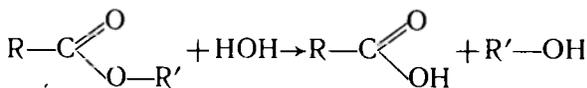
Ароматик кислоталарни шунингдек бензол гомологлариини оксидлаб олиш мумкин (189-бетга қ.).

2. Углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан олиш. Моногалогенли ҳосилага калий ёки натрий цианид таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган нитрилни гидролизлаб олиш мумкин.



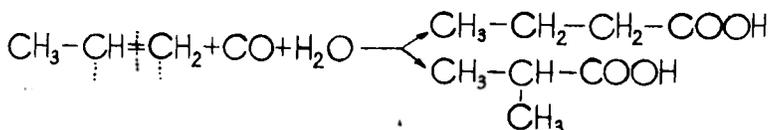
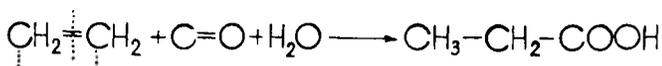
Ароматик кислоталарни ҳам худди шу реакция бўйича олиш мумкин.

3. Мураккаб эфирларни гидролизлаш усули билан карбон кислоталар олиш.



Бу усул амалда юкори молекуляр ёғ кислоталарни ёғлар ва мойлардан олишда қўлланилади.

4. Оксосинтез оркали олиш. Алкенларга сув буғи ва катализатор иштирокида (никель тетракарбонили, H_3PO_4 ва хоказо) $300-400^\circ C$ ва $200-500$ атм босимда тўғридан-тўғри углерод (II)-оксид таъсир эттирилади:



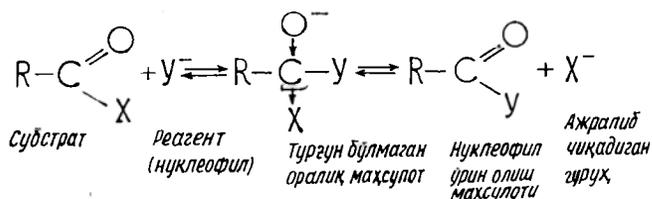
Физикавий хоссалари. Очик занжирли ва ароматик бир асосли кислоталарнинг баъзи бир физикавий хоссалари 19-жадвалда келтирилган.

19-жадвал

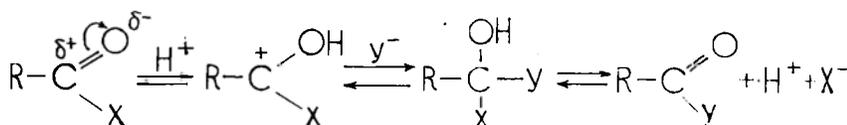
Очик занжирли ва ароматик бир асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C
Чумоли кислотаси	$H-COOH$	+8,6	100,0
Сирка кислота	CH_3-COOH	+16,7	118,1
Пропион кислота	CH_3-CH_2-COOH	-22,0	141,1
Мой кислота	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	-4,7	163,5
Изомой кислота	$CH_3-CH(CH_3)-COOH$	-47,0	154,4
Валериан кислота	$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	-34,5	187,0
Изовалериан кислота	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	-37,6	176,0
Капрон кислота	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	-1,5	205,3
Энант кислота	$CH_3-(CH_2)_5-COOH$	-10,0	223,5
Пальмитин кислота	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	+63,0	271,5*
Маргарин кислота	$CH_3-(CH_2)_{15}-COOH$	+60,8	277*
Стеарин кислота	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	+70,0	287*
Бензой кислота	C_6H_5-COOH	+122	249
Фенилсирка кислота	$C_6H_5-CH_2COOH$	+77,0	269

* 100 мм симоб устуни босимида.

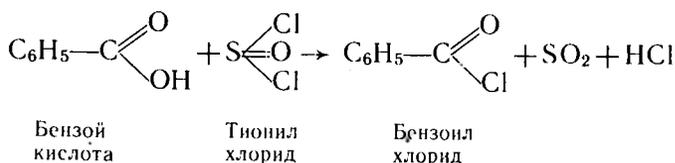
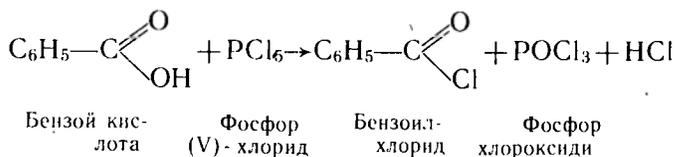


Бу реакциялар етарли даражада кучли нуклеофил Y^- ва осон ажралиб чиқадиган X мавжудлигида ёки кислотали катализ шароитида боради. Бундай реакцияларнинг кўпчилигида кислотали катализ зарур бўлиб қолади, чунки ўринбосар X нинг $+\text{M}$ — таъсири оқибатида карбонил углерод атомининг кисман мусбат заряди камаяди ва бу заряд микдори унга нуклеофил реагентнинг ҳужуми учун етарли бўлмай қолади. Бундай ҳолларда карбонил гуруҳ кислородининг протонланиши углерод атомида тўлиқ мусбат заряднинг пайдо бўлишига олиб келади, бу эса ўз навбатида нуклеофил ҳужумини осонлаштиради:



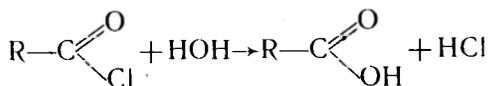
Қуйида биз карбон кислоталар функционал ҳосилаларининг олиниши ва уларнинг бир-бирига айланиши билан танишиб чиқамиз.

3. **Галогенангидридларнинг ҳосил бўлиши.** Галогенангидридлар $\text{R}-\text{CO}-\text{Hal}$ кислотага фосфорнинг галогенли бирикмалари (PCl_5 , PCl_3) ни ёки тионил хлорид (SOCl_2) ни таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:



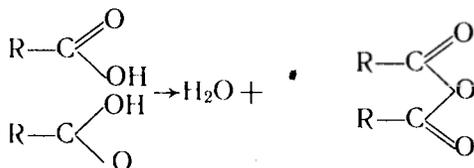
Бу реакцияда тионил хлорид ишлатиш жуда қулайдир, чунки реакция натижасида ҳосил бўлган хлорангидридни газсимон маҳсулотлар (SO_2 , HCl) дан осон ажратиш мумкин.

Галогенангидридлар жуда бекарор моддалар ҳисобланиб, улар сув таъсирида водород хлорид ва тегишли кислотага парчаланadi:

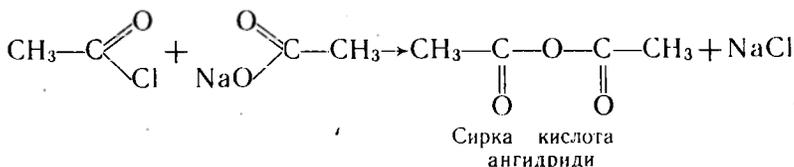


Галогенангидридлар турли моддалар молекуласига кислота қолдиғини киритиш (ациллаш) билан борадиган синтезларда кенг ишлатилади.

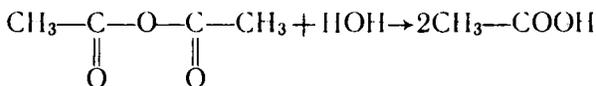
4. **Ангидридларнинг ҳосил бўлиши.** Карбон кислота гидроксили водородининг кислота қолдиғи билан алмашилишидан кислота **ангидридлари** ҳосил бўлади:



Амалда кислота ангидридларини кислота галогенангидридларига шу кислотанинг тузини таъсир эттириб олинади:



Ангидридлар осон гидролизланиб кислота ҳосил қилади:



Карбон кислота ангидридлари бир хил кислота қолдиқларини сақласа $R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}-O-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}-R$ оддий ангидридлар, ҳар хил кислота

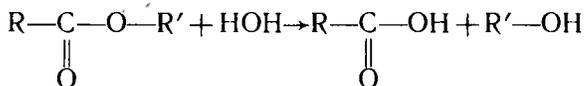
қолдиқларини сақласа $R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}-O-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}-R'$ аралашган ангидридлар

дейлади. Яна органик ва минерал кислота қолдиқларидан ташкил топган аралашган ангидридлар ҳам мавжуддир. Ана шундай аралашган ангидридларга мисол қилиб ацетилнитрат CH_3COONO_2

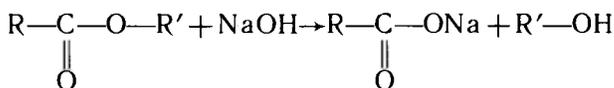
ва ацетилфосфат $CH_3-COO-P \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \\ \diagdown O \end{array}$ ларни кўрсатиш мумкин. Орга-

Оралик маҳсулот II бир молекула сув йўқотиб карбокатион III га ўтади. Ундан протон қайта ажралиб мураккаб эфир ҳосил бўлади.

Мураккаб эфирларнинг ўзига ҳосил бўлган муҳим хоссаларидан бири уларнинг гидролизланишидир. Гидролизланиш натижасида дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:



Мураккаб эфир осон гидролизланиши билан гидролизга жуда турғун бўлган оддий эфирлардан фарқланади. Гидролиз минерал кислоталар ёки ишқорлар иштирокида тезлашади. Мураккаб эфирлар ишқорлар иштирокида гидролизланганда реакциянинг тезлиги ортиши билан бир қаторда уларнинг ўзи ҳам реакцияга киришиб, туз ва спирт ҳосил қилади.



Қуйида ишқорий гидролиз механизми келтирилган бўлиб, бу механизм карбон кислота тиюэфирлари, галогенангидридлари, ангидридлари ва амидлари учун ҳам тааллуқлидир. Ишқор таркибидаги кучли нуклеофил реагент — OH^- юқорида номлари келтирилган моддалар масалан, мураккаб эфир карбонидаги углерод атоми билан бирикиб оралик маҳсулот ҳосил қилади, сўнгра оралик маҳсулот, ўз навбатида, ацилат — ионга ажралади:



Бу ерда $\text{x} = \text{Cl}, -\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}', -\text{OR}', -\text{SR}', -\text{NR}'_2$.

Гидролизнинг ишқорий муҳитда қайтмаслигининг сабаби турғун ацилат — ионнинг ҳосил бўлишидадир.

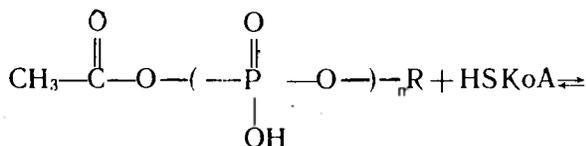
Кислотали муҳитдаги гидролиз кўриниши ва унинг механизми этерификация реакцияси механизмининг ўнгдан чапга йўналгани деб қаралади.

Табий шароитда мураккаб эфирлар эстераза деб аталувчи ферментлар иштирокида осон гидролизланади.

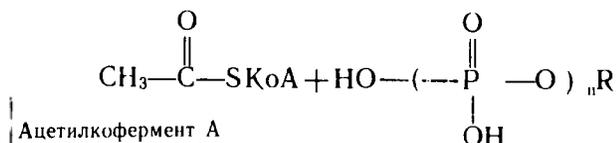
Мураккаб эфирлар табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб, ўсимлик ва ҳайвонлар ҳаётида муҳим роль ўйнайди. Улар гул ва меваларнинг хушбўй ёқимли ҳидларини белгилайди, инсон ҳаёти учун муҳим бўлган ёғлар ҳам мураккаб эфирлардир.

Карбон кислота-тиоэфирларидан организмда энг кўп учрайдигани ацетилкофермент А дир. У кимёвий жиҳатдан кофермент А ва сирка кислотадан ҳосил бўлган тиоэфирдир. Кофермент А одатда CoASH каби, ацетилкофермент эса $\text{CH}_3\text{COS CoA}$ каби белгиланади.

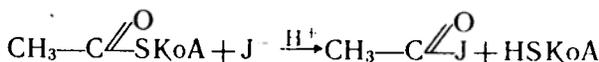
Ацетилкофермент А нинг ҳосил бўлиш усулларидан бирида алмашинган ацетилфосфат кофермент А билан ферментатив кайтар парчланади:



Алмашинган ацетил-
фосфат

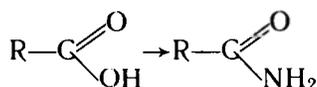


Ацетилкофермент А ўз навбатида ацетилгурӯҳни нуклеофил субстратларга ўтказувчи бўлиб хизмат қилади.



Чунончи, холиннинг ацетилхолинга айланиши ацетилкофермент А иштирокида содир бўлади (332- бетга қ.).

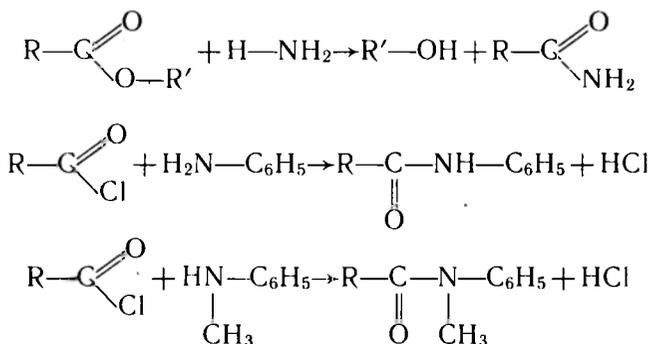
6. **Кислота амидларининг ҳосил бўлиши.** Карбоксилдаги гидроксилнинг аммиак қолдиги — аминогурӯҳ NH_2 билан алмашиниши натижасида кислота **амиди** ҳосил бўлади:



Кислота амидларини аммиак ҳосиласи деб ҳам қараш мумкин, бунда аммиакдаги бир водород атоми кислота қолдиги — ацил $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ —га алмашинган деб ҳисобланади.

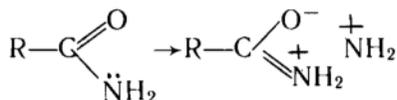
Азот атомидаги алмашиниш даражасига боғлиқ ҳолда карбон кислота амидлари бирламчи $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$, иккиламчи $\text{R}-\text{CO}-\text{NHR}'$ ва учламчи $\text{R}-\text{CO}-\text{NR}'\text{R}''$ бўлиши мумкин. Кислота амидларининг

хар учала тури аммиак ёки тегишли аминларни галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар билан ациллаш оркали олиниши мумкин:

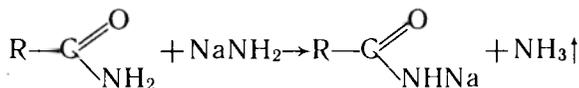


Сўнги вақтда карбон кислоталарни аминлар таъсирида аминотлаш усули билан алмашинган амидлар олиш йўлга қўйилди. Бунда реакция дициклогексил карбодимид (ДЦГК) иштирокида олиб борилади. ДЦГК нуклеофил ўрин олиш реакцияларида карбоксил гуруҳни фаоллаштиради, жараён уй ҳароратида боради ва реакция қарийб микдоран кечади. Шунинг учун ҳам бу усулдан пептидлар синтезида фойдаланилмоқда (445-бетга к.).

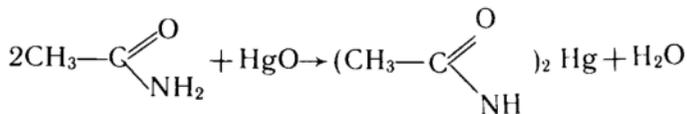
Азот атоми умумлашмаган электрон жуфтининг карбонил гуруҳнинг бўш 2p- орбитали билан ўзаро таъсирланиши ҳисобига (аминогуруҳнинг +M — таъсири) кислота амидларидаги C — N боғи икки хил характерга эга:



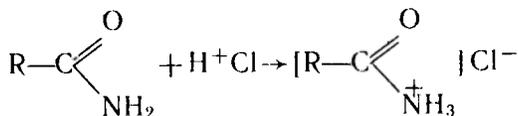
Шунга қўра кислота амидлари кучсиз кислотали ва кучсиз асосли хоссага эга. Аммиак молекуласига электронакцептор ацил қолдигининг кириши кислота амидларида кучсиз кислотали хоссанинг намоён бўлишига олиб келади. Чунончи, кислота амидлари натрий ёки калий амид билан диэтил эфирда реакцияга киришиб, тегишли тузни ҳосил қилади:



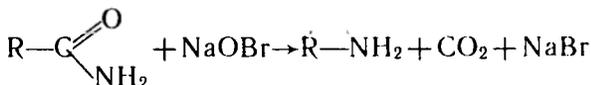
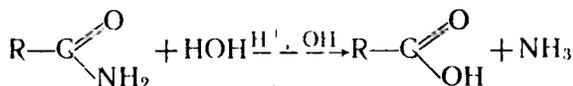
Кислота амидларининг кучсиз кислотали хоссасини яна уларнинг симоб оксидини эритиб юбориш хусусиятида қўриш мумкин:



Кислота амидларидаги аминогурухнинг $+M$ — таъсири окибатларидан яна бири — амидлар асосли хоссасининг аминларниқига нисбатан кучсизлигидир. Кислота амидларининг кучсиз асосли хосса-си эса уларнинг кучли кислоталар билан туз ҳосил қилишида намоён бўлади, масалан:

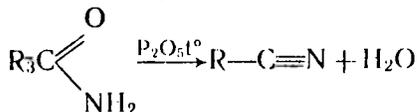


Кислота амидлари, аминлардан фарқли равишда, кислота ёки асослар иштирокида гидролизланади; гипохлорит ва гипобромитлар-нинг ишқордаги эритмасида бирламчи аминларга айланади (Гофман бўйича парчаланиш):



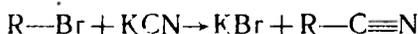
Амид гуруҳ $\begin{array}{c} -C-N- \\ || \quad | \\ O \quad H \end{array}$ кўпгина биологик муҳим бирикмаларда, жумладан, пептид ва оксилларда учрайди.

7. **Кислота нитрилларининг ҳосил бўлиши.** Карбон кислота нитриллари кислота амидларини дегидратлаш билан олинади:

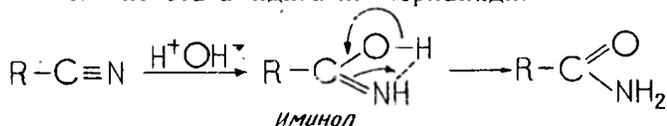


Нитрил

Шунингдек, галоидалкиллар билан ишқорий металллар цианидла-ри ўзаро таъсирлашганда ҳам нитриллар ҳосил бўлади. Масалан:

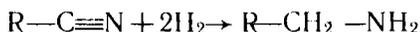


Нитрилларнинг энг муҳим кимёвий хоссаларидан бири уларнинг гидратланишидир. Нитрилларнинг гидратланиши кислотали ёки ишқорий муҳитда боради. Бунда нитрилдаги қутбланган уч богга сувнинг нуклеофил бирикиши юз бериб, оралиқ иминол ҳосил бўлади. Сўнгра иминол кислота амидига изомерланади:



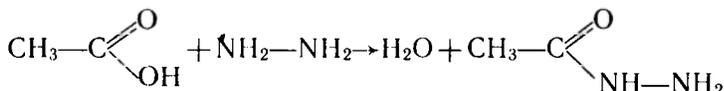
Нитриллар амидларга nisbatan ham kuchsiz asoslardir. Ular amalda asosli hossaга эга эмас.

Нитриллар қайтарилганда тегишли аминларга ўтади:

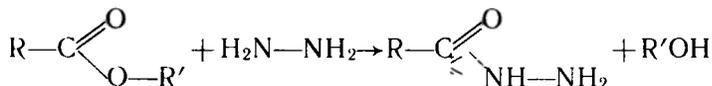
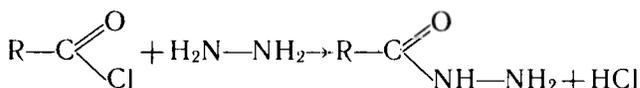


Нитрилларнинг муҳим намояндalarидан бири ацетонитрил $CH_3-C\equiv N$ дир.

8. Қислота гидразидларининг ҳосил бўлиши. Қарбоксилдаги гидроксилни гидразин қолдиғи билан алмашиниши натижасида қислота гидразидлари ҳосил бўлади:

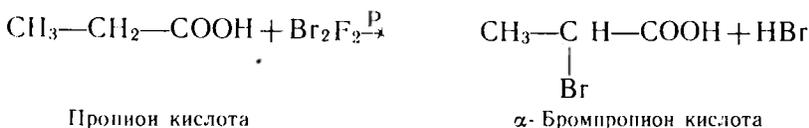


Амалда қислота гидразидлари қислота галогенангидридларига ёки мураккаб эфирларга гидразин таъсир эттириб олинади:

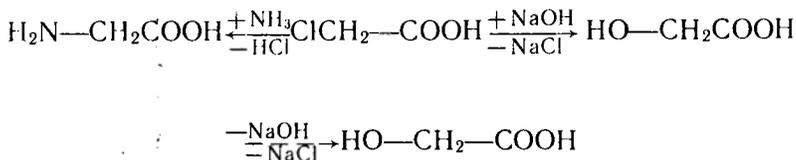


Баъзи бир қислота гидразидлари дори моддалар сифатида қўлланади.

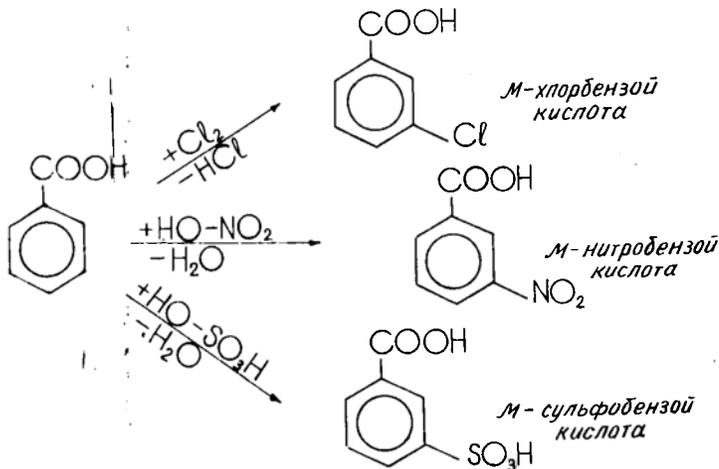
Очик занжирли карбон қислоталар юқорида кўриб ўтилган реакциялардан ташқари, яна радикалдаги водород атомлари ҳисобига ҳам реакцияга киришади. Карбон қислота радикалидаги водород атомлари, айниқса карбоксил гуруҳга бевосита яқин турган углерод атомидаги водородлар — α - ҳолатдаги водородлар худди альдегид ва кетонлар радикалидаги водородлар каби ҳаракатчандир (CH — кислоталик). Шунга кўра, қислоталарга қуёш нури, йод кристаллари ёки фосфор катализаторлигида галоген таъсир эттирилса, радикалдаги бир ёки бир неча водород атоми галогенга алмашинган қислота ҳосиласи — галонд алмашган қислоталар вужудга келади. Масалан, пропион қислотага фосфор иштирокида бром таъсир эттирилса Гелл — Фольгард — Зелинский реакцияси содир бўлиб, α - бромпропион қислота ҳосил бўлади:



Галоид кислоталар бир қатор муҳим бирикмаларни синтез қилишда оралик маҳсулот сифатида муҳим роль ўйнайди. Масалан, радикалдаги галоген атоми — OH гуруҳга алмаштирилса гидроксикислоталар (I), — N — H₂ гуруҳга алмаштирилса аминокислоталар (II) ҳосил бўлади:



Ароматик бир асосли кислоталар очик занжирли кислоталар каби тузлар, хлорангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар, амидлар, нитриллар ва гидразидлар ҳосил қилади. Бундан ташқари, ароматик бир асосли кислоталар бензол ҳалқаси ҳисобига электрофил ўрин олиш (S_E) реакцияларига киришади. Аммо бу реакциялар қийинчилик билан боради ва кириб келаётган ўринбосар асосан *мета*-ҳолатга йўналади. Бунинг сабаби карбоксил гуруҳнинг электронакцептор ўринбосар эканлигидалигини энди биз биламиз. Масалан:



Орто- ва *пара*-изомерларни олиш керак бўлса, масалан *орто*- ва *пара*-нитробензой кислоталарни олиш керак бўлса, аввал толуолни нитролаб *орто*- ва *пара*-нитротолуоллар олинади. Кейин улар оксидланса *орто*- ва *пара*-нитробензой кислоталар ҳосил бўлади:

ацетат $\text{Pb}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ қўрғошинли сирка деб аталади ва

суюлтирилган эритма холида тери ва шиллик пардалар яллигланганда ишлатилади.

Сирка кислотанинг темир, алюминий ва хромли тузлари айниқса катта аҳамиятга эга, чунки улар тўқимачилик саноатида хуруш сифатида, яъни бўяшдан олдин газламани охорлашда ишлатилади.

Мой кислота $\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$ бузилиб, тахир бўлиб қолган мой ва тер таркибида соф ҳолда учрайди. У мураккаб эфир холида ўсимлик мойи ва ҳайвон ёғи таркибида бўлади. Крахмал, шакар ёки глицерин махсус микроорғанизмлар ёрдамида бижгитилганда ҳам мой кислота ҳосил бўлади.

Мой кислотанинг баъзи бир мураккаб эфирлари хушбўй моддалар ҳамда эритувчилар сифатида ишлатилади.

Изовалериан кислота $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ соф ҳолда ҳамда мураккаб эфирлар холида валериан ўсимлиги илдизида учрайди. Шу сабабли изовалериан кислота валериан ўсимлиги илдизидан сув буги билан ҳайдаш орқали ажратиб олинади. Валериан настойкаси, валидол ва бромизовал каби доривор моддалар таркибига киради ва тинчлантирувчи таъсир кўрсатади.

Бензой кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ доривор бирикмалар, анбар моддалар ва бўёқлар олиш учун хом ашё ҳисобланади, шунингдек озик-овқатлар учун консервант сифатида ишлатилади.

Натрий бензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ балғам кўчирувчи ва кучсиз дезинфекцияловчи восита ҳисобланади.

ТҲЙИНМАГАН БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Тўйинмаган углеводородлардаги битта водород атомининг карбоксилга алмашинишидан ҳосил бўладиган бирикмалар тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар деб аталади.

Тўйинмаган кислота молекулалари таркибида водород атомларининг сони тўйинган кислоталардагига нисбатан 2, 4, 6 ва ҳоказо кам бўлади. Бу тўйинмаган кислота радикалида битта, иккита ёки учта қўш боғнинг ёки уч боғларнинг мавжудлиги билан боғлиқдир.

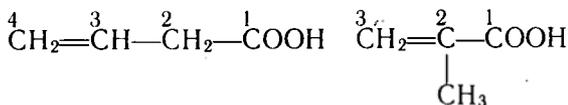
Номлар мажмуи ва изомерияси. Тўйинмаган кислоталарда, тўйинган кислоталардаги каби, кўпинча эмпирик номлар қўлланилади. Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра аташда шунча углерод сақлаган тўйинмаган углеводородларнинг номига «кислота» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$
Акрил кислота (ТН)	Кротон кислота (ТН)	Пропаргил кислота (ТН)
2-пропен кислота (ХЎН)	2-бутен кислота (ХЎН)	2-пропин кислота (ХЎИ)

Рационал номлар мажмуи бўйича аташда аввал радикал аталиб, сўнгра «карбон кислота» сўзи қўшилади. Баъзи ҳолларда эса,

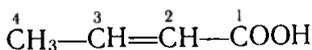
тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар! сирка кислотанинг ҳосиласи деб қаралади. Масалан, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ винил карбон кислота деб аталса, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ винилсирка кислота деб аталади.

Тўйинмаган бир асосли кислоталарнинг изомерияси углерод атомлари занжирининг изомериясига ва қўш боғ ёки уч боғнинг ҳолатига боғлиқ. Масалан, тўртта углерод атомлари сақлаган кислота $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ қуйидаги учта изомер ҳолида учрайди:



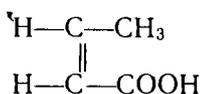
3- Бутен кислота

2- Метилпропен
кислота

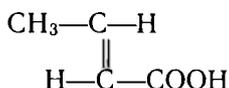


2- Бутен кислота

Тўйинмаган бир асосли кислоталарда юқорида кўриб ўтилган изомеридан бошқа *цис* — *транс* изомерия ёки л-диастереоизомерия ҳам мавжуддир. Масалан, юқорида формуласи келтирилган 2-Бутен кислота иккита изомер ҳолида учрайди. Бу изомерларнинг бири (*транс* — изомер) кротон кислота деб аталади, иккинчи эса (*цис* — изомер) изокротон кислота деб юритилади:



Кротон
кислота

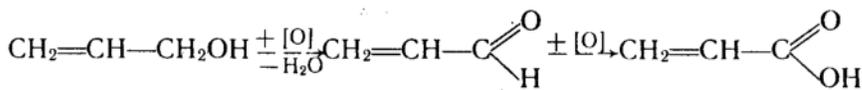


Изокротон
кислота

Изокротон кислота беқарор изомер бўлиб, қиздирилганда ёки қуёш нури таъсирида барқарор изомер — кротон кислотага айланади.

Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Юқори молекулали тўйинмаган кислоталар табиатда ўсимликлар ва айрим ҳайвонлар организмида асосан глицериннинг мураккаб эфирлари ҳолида ёғлар ва мойлар таркибида учрайди ва улардан гидролиз йўли билан олинади. Масалан, тошбақа ёғининг асосий таркибий қисми линол кислота (36—44 %) сув қундузи ёғининг асосини олеин кислота (39—44 %) ташкил этиб, бу ёғлар пардоз ашёлари тайёрлашда жуда кенг қўлланилади. Қуйи молекулали тўйинмаган кислоталар қатор сунъий усуллар билан ҳосил қилинади. Қуйида биз шу усуллардан баъзилари билан танишамиз.

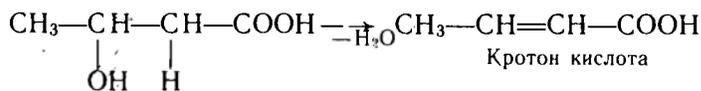
1. Тўйинмаган спирт ва тўйинмаган альдегидларни оксидлаш билан олиш.



Аллил спирт

Акрил кислота

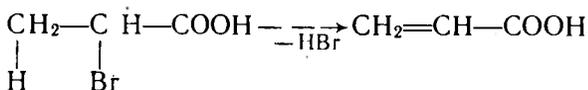
2. β-Гидроксикислоталарни дегидратлаш йўли билан олиш.



β- Гидроксимой
кислота

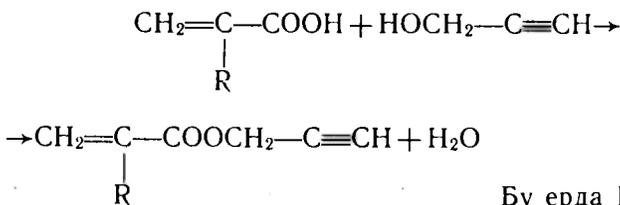
Кротон кислота

3. Галоидкислоталарни ишқорнинг спиртли эритмаси таъсирида дегидрогалогенлаш билан олиш:



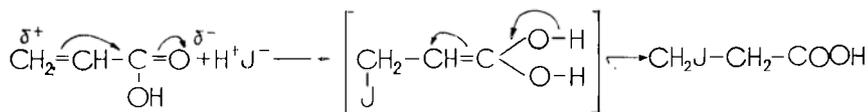
Физикавий хоссалари. Қуйи молекуляр тўйинмаган бир асосли кислоталар ўткир ҳидли суюқликлар бўлиб, сувда яхши эрийди. Юқори молекуляр тўйинмаган кислоталар ҳидсиз қаттиқ моддалардир, улар сувда эримайди. Тўйинмаган кислоталарнинг зичлиги тўйинган кислоталарникига нисбатан юқори бўлади.

Кимёвий хоссалари. Тўйинмаган кислоталар тўйинган кислоталарга хос кимёвий реакцияларга киришади, яъни улар ҳам диссоциаланади, тузлар, ангидридлар, галогенангидридлар, амидлар, мураккаб эфирлар ва бошқаларни ҳосил қилади. Масалан:

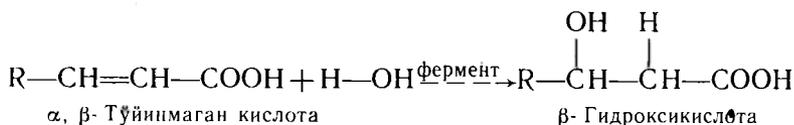


Бу ерда R=H, CH₃

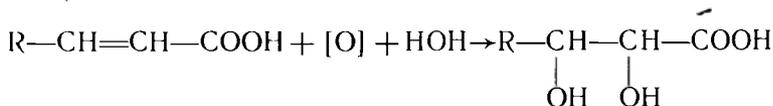
Тўйинмаган бир асосли кислоталар молекуласида қўш боғ ёки уч боғ бўлгани учун улар тўйинмаган углеводородларнинг кимёвий хоссаларига ўхшаш хоссаларни намоён қилади. Масалан, тўйинмаган кислоталар бирикиш ва оксидланиш реакцияларига осон киришади. Аммо α,β-тўйинмаган кислоталарга водород галогенид, сув ва аммиакнинг бирикиши Марковников қондасига бўйсунмаган ҳолда боради. Бу реакцияларда кириб келаётган функционал гуруҳ карбоксил гуруҳга нисбатан β-ҳолатга йўналади. Бу карбоксил гуруҳнинг электроноакцептор таъсири билан тушуёнтиради.



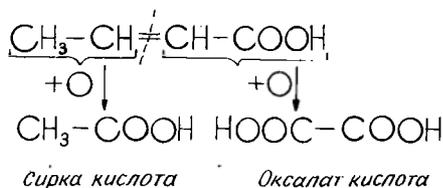
Сувнинг кислотали муҳитда бирикиши ҳам юқоридагидек кечади. Бунга мисол қилиб организмда ёғ кислоталар β-оксидланиши жараёнининг босқичларидан бирида содир бўладиган α, β-тўйинмаган кислоталарнинг гидратланишини кўрсатиш мумкин (539-бетга к.).



Тўйинмаган кислоталар осон оксидланади. Оксидланиш калий перманганатнинг сувли эритмасида ишкор иштирокида эҳтиётлик билан олиб борилса, тўйинган дигидроксикислота ҳосил бўлади:

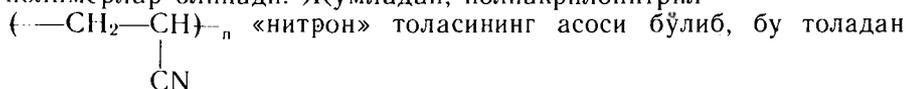


Тўйинмаган кислоталар кучли оксидловчилар таъсирида шиддатли оксидланганда кислотанинг қўш боғи узилиб, молекула иккига ажралади. Натижада битта бир асосли ва битта икки асосли кислота ҳосил бўлади. Масалан, кротон кислота шиддатли оксидланганда бир асосли сирка ва икки асосли оксалат кислоталар ҳосил бўлади:

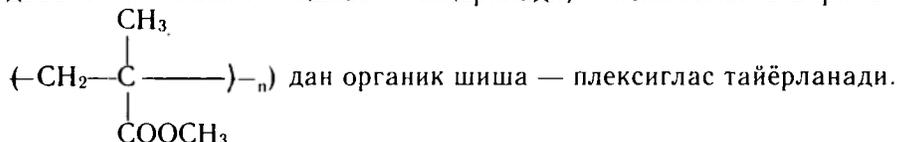


Бу реакция муҳим аҳамиятга эга, чунки оксидланиш натижасида ҳосил бўлган кислоталарнинг тузилишига қараб ўрганилаётган тўйинмаган кислота радикалидаги қўш боғнинг ҳолати аниқланади.

Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар намояндалари — акрил ва метакрил кислоталарнинг ўзига хос хоссаларидан бири, уларнинг полимерланишга мойиллигидир. Бу кислоталар эфирлари ва нитрилларини полимерлаб халқ хўжалиги учун қимматбаҳо полимерлар олинади. Жумладан, полиакрилонитрил

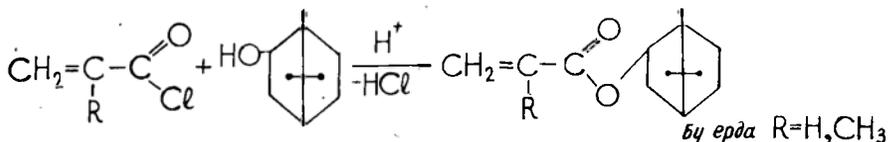


даволовчи кийим ишлаб чиқарилади; полиметилметакрилат



Плексиглас машинасизлик саноатида, соатсозликда ҳамда тиббиётда протезлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

Бундан ташқари, 1-Тошкент тиббиёт институтининг биоорганик кимё кафедрасида акрил ва метакрил кислоталарнинг пропаргил ва борнеол эфирларининг синтези амалга оширилди:



Олинган эфирлар ортопедик стоматологияда сунъий протез тишлар, офтальмология — сунъий кўзлар тайёрлашда, узоқ вақт илжайиб таъсир қилувчи биологик фаол полимерлар олишда қўл келди.

Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталардан сорбин кислота CH₃—CH=CH—CH=CH—COOH ва унинг ҳосилалари озик-овқат саноатида консервант сифатида ишлатилади. Юқорида номи қайд этилган институтнинг биоорганик кимё кафедрасида профессор А. Ғ. Махсумов раҳбарлигида кейинги йилларда сорбин кислотанинг бир қанча янги ҳосилалари синтез қилиниб, уларнинг биологик фаоллик хоссалари ўрганилди. Бунда бу моддаларнинг кўпчилиги антисептик, бактерицид таъсирга эга эканлиги аниқланди. Масалан, I — йодпропаргилсорбинат

$$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOCH}_2 - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{I}$$

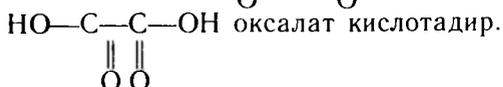
кучли

бактерицид хоссага эга бўлиб, унинг фаоллиги маълум антибиотиклардан (левомицетин, стрептомицин) бир неча марта юқори. Шунингдек, пропаргилсорбинат асосида олинган носимметрик диацетилен диэфирлар ва аминпропаргил эфирлар ҳам кучли антисептик, бактерицид хоссага эга.

ИККИ АСОСЛИ КИСЛОТАЛАР

Молекуласида иккита карбоксил гуруҳ — COOH бўлган углеводород ҳосилаларига икки асосли кислоталар дейилади. Карбоксил гуруҳлар қандай углеводород қолдиғи билан бирикканлигига қараб икки асосли кислоталар очиқ занжирли, алициклик ва ароматик икки асосли кислоталарга бўлинади. Ҳамма икки асосли кислоталар ок кристалл моддалардир, улар бир асосли кислоталарга нисбатан кучли бўлади.

Молекуласида иккита карбоксил гуруҳ — COOH бўлган ва фақат бирламчи боғ тутган бирикмаларга тўйинган икки асосли карбон кислоталар дейилади. Икки асосли карбон кислоталарнинг умумий формуласи $\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ бўлиб, энг оддий вакили



Номлар мажмуи. Бир асосли карбон кислоталардаги каби икки асосли кислоталарни аташ учун ҳам эмпирик номлардан фойдаланилади. Масалан, энг оддий икки асосли кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ биринчи марта оксалатда топилгани учун оксалат кислота деб аталади. Кейинги намояндаси $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ малон кислота, тўртта углерод сақлаган $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ эса биринчи марта қаҳрабодан олингани учун қаҳрабо кислота деб юритилади.

Икки асосли кислоталарни рационал номлар мажмуига мувофиқ аташ учун икки карбоксил гуруҳни бириктириб турувчи икки валентли радикалга мос келадиган тўйинган углеводород номига «ди-карбон кислота» сўзлари қўшилади. Масалан, малон кислота метандикарбон кислота, қаҳрабо кислота этандикарбон кислота деб юритилади ва ҳоказо.

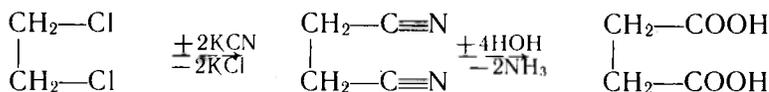
Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича номлашда икки асосли кислоталарнинг номи тегишли тўйинган углеводородлар номига «дикислота» сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, оксалат кислота этандикислота, малон кислота эса пропандикислота деб аталади ва ҳоказо.

Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Баъзи бир икки асосли кислоталар ўсимликларда туз ҳолида учрайди. Шундай дикарбон кислоталар жумласига оксалат, малон ва қаҳрабо кислоталар киради. Саноатда икки асосли кислоталар сунъий усуллар билан олинади. Бу усуллар бир асосли кислоталарнинг олиниш усулларидан деярли фарқланмайди. Қуйида биз шу усуллардан баъзи тарини кўриб чиқамиз.

1. Бирламчи гликолларни оксидлаш билан олиш.



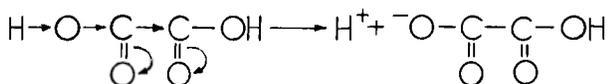
2. Дигалогенли ҳосилалардан динитрилларга ўтиш ва уларни гидролизлаш усули билан дикарбон кислоталар олиш.



Физикавий хоссалари. Икки асосли кислоталар рангсиз кристалл моддалар бўлиб, дастлабки намояндалари сувда яхши эрийди, органик эритувчиларда эса ёмон эрийди. Жуфт сонли углерод атомига эга бўлган икки асосли кислоталар ўзининг тоқ сонли углерод атомига эга бўлган қўшни гомологидан юқори ҳароратда суюкланади.

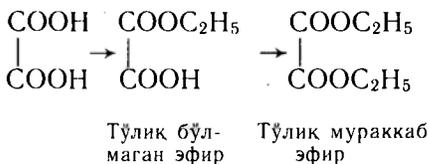
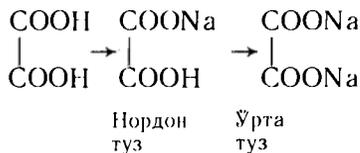
Дикарбон кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан сувда эрувчанлиги камаяди.

Кимёвий хоссалари. Тўйинган икки асосли карбон кислоталар бир асосли карбон кислоталарга nisbatan кучлироқ, улар осон диссоциланади. Икки асосли кислоталарнинг осон диссоциаланиши иккинчи карбоксил гуруҳ кислородининг индуктив таъсири билан тушунтирилади:



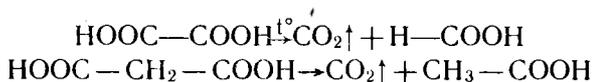
Икки асосли кислоталарда карбоксил гуруҳларни бириктириб турувчи углерод атомларининг занжири қанча қисқа бўлса, индуктив таъсир шунча кучли бўлади. Шу сабабли икки асосли кислоталар орасида энг кучлиси оксалат кислотади.

Икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга хос барча кимёвий реакцияларга киришади. Улар реакцияда молекуласидаги бир ёки иккала карбоксил гуруҳи иштирок этишига қараб, икки қатор ҳосилалар беради:

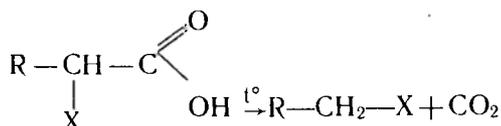


Бундан ташқари, фақат тўйинган икки асосли кислоталар учун хос бўлган реакциялар ҳам мавжуд. Икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга нисбатан тургун эмас. Улар киздирилганда ё декарбоксилланиш (1), ёки дегидратланиш (2) реакцияларига учрайди.

1. Карбоксил гуруҳлари ўзаро бевосита боғланган ёки фақат бир углерод атоми билан ажратилган икки асосли кислоталар киздирилганда карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва бир асосли кислоталар ҳосил бўлади:



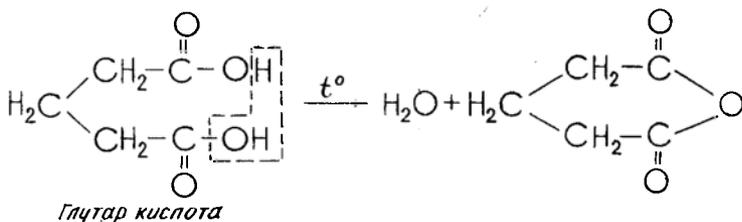
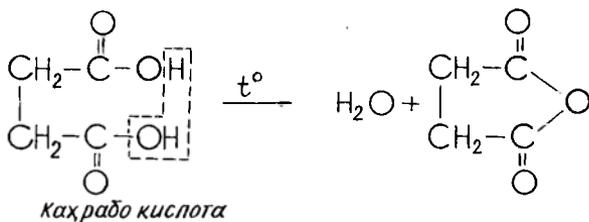
Декарбоксилланиш икки асосли карбон кислоталарнинг энг муҳим реакцияларидан биридир. Оксалат ва малон кислоталардан фаркли равишда шунча углерод атоми сақлаган тўйинган бир асосли кислоталар жуда қийин декарбоксилланади. Фақат α -углерод атомиди электроноакцептор гуруҳлар (X) тутган бир асосли кислоталаргина осон декарбоксилланади, чунки электроноакцептор гуруҳ таъсирида молекуласидаги C—COOH боғ кутбланади. Масалан:



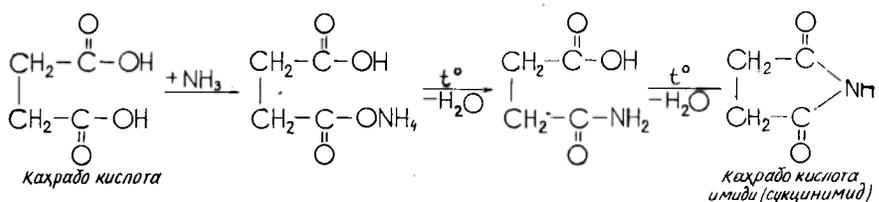
Бу ерда X = OH, CO—R, COOH, C≡N, NO₂, CCl₃ ва бошқалар.

Организмда α -ва β -оксокислоталар ҳамда α -аминокислоталарнинг ферментатив декарбоксилланиши катта аҳамиятга эга.

2. Молекуласида тўртта ва бешта углерод атоми бўлган икки асосли кислоталар киздирилганда дегидратланиш содир бўлиб, беш ва олти аъзоли ҳалқали ангидридлар ҳосил бўлади:



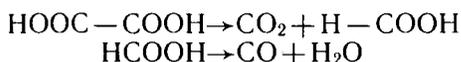
Кахрабо ва глутар кислоталарга аммиак таъсир эттириб, сўнгра киздирилса, ҳалқали имидлар ҳосил бўлади:



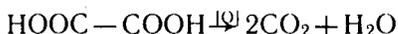
Айрим намояндалари

Оксалат кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ўсимликларда туз ҳолида кўп учрайди. Айрим патологик ҳолатларда одам сийдигида кальций оксалат кристаллари пайдо бўлади. Саноатда оксалат кислота, асосан, чумоли кислотасининг натрийли ёки калийли тузидан олинади.

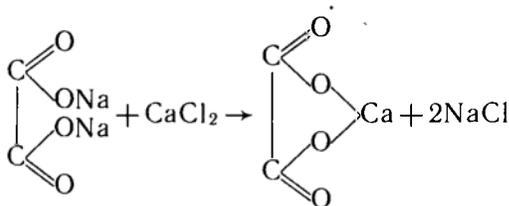
Сувсиз оксалат кислота ўзининг суюқланиш ҳароратида парчаланиб CO , CO_2 ва H_2O ларни ҳосил қилади. Парчланиш икки босқичда содир бўлади. Биринчи босқичда CO_2 ажралиб чиқиб, оксалат кислота чумоли кислотасига айланади; иккинчи босқичда эса чумоли кислотаси сув ва углерод (II)-оксидга ажралади:



Оксалат кислота осон оксидланади, натижада карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади:



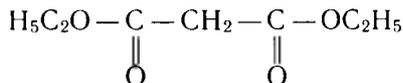
Шу сабабли у кўпинча қайтарувчи сифатида ишлатилади. Оксалат кислота ва унинг тузлари одатда кальций катиони (Ca^{2+}) билан аниқланади:



Ҳосил бўлган кальций оксалат чўкмаси сирка кислотада эрмайди, бироқ минерал кислоталар (HCl , HNO_3) да осон эрийди.

Оксалат кислота металл ва ёғоч буюмларга жило беришда, уран элементини тозалашда, тўқимачиликда ва чарм саноатида кенг қўламда ишлатилади.

Малон кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кристалл модда, 130°C да суюқланади. Малон кислотанинг кўпгина ҳосилалари маълум бўлиб, улар орасида кўп ишлатиладигани малон кислотанинг диэтил эфиридир:



Бу эфир кўпинча малон эфир деб юритилади. Малон эфир мева хидини эслатувчи хушбўй суюқлик, 199°C да қайнайди. Малон эфир кимёвий реакцияларга осон киришади, унинг асосида нормал ва изотузилишли бир ва икки асосли карбон кислоталар синтез қилиш мумкин.

Каҳрабо кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ табиатда кенг тарқалган икки асосли кислоталардан бири бўлиб, каҳрабода, кўнғир кўмирда, кўпгина ўсимликларда, айникса, хом меваларда бўлади. Шунинг учун ҳам саноатда каҳрабо кислота каҳрабони қурук ҳайдаш орқали олинади. Каҳрабо кислота қаттиқ кристалл модда бўлиб, 185°C да суюқланади.

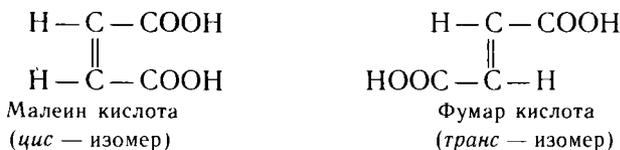
Каҳрабо кислотадан сукцинимид (каҳрабо кислота имиди), пирролидин, пиррол каби гетеро ҳалқали бирикмаларни синтезлаш мумкин.

Глутар кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ кристалл модда бўлиб, $97,5^\circ\text{C}$ да суюқланади. У киздирилганда дегидратланиб 56°C да суюқланувчи глутар ангидрид ҳосил қилади.

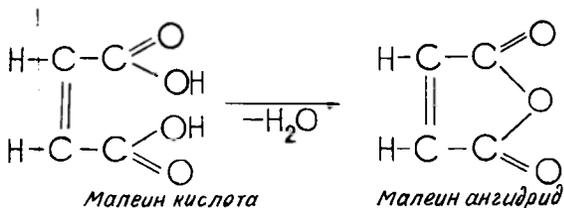
ТҲЙИНМАГАН ИККИ АСОСЛИ ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ҚИСЛОТАЛАР

Радикалида тўйинмаган углеводород қолдиғи сақлаган икки асосли кислоталар тўйинмаган икки асосли карбон кислоталар дейилади. Тўйинмаган икки асосли карбон кислоталарнинг энг оддий намояндаси этилендикарбон кислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ дир.

Этилендикарбон кислота кўш боғ туггани учун л-диастереомерларга эга, яъни у иккита геометрик изомерлар кўринишида бўлади:



Бу икки хил кўринишдаги кислоталар маълум бўлиб, улар малеин (*цис* — изомер) ва фумар (*транс* — изомер) кислота деб аталади. Бу иккала кислота бир-биридан ангидрид ҳосил қилиш ёки қила олмаслиги жиҳатдан фарқланади. Малеин кислотада карбоксил гуруҳлар кўш боғ текислигининг бир томонида жойлашганлиги сабабли қиздирилганда осонлик билан сув ажратиб чиқаради ва малеин ангидрид ҳосил қилади:



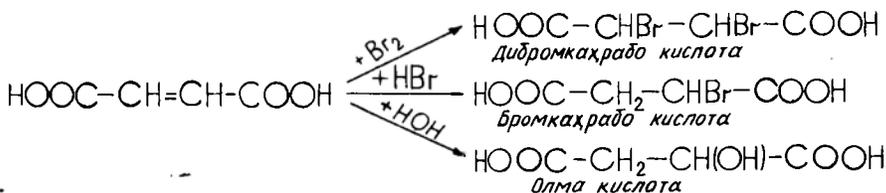
Малеин кислота табиатда учрамайди, у саноатда бензол ёки нафталинни катализатор ёрдамида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади. Малеин кислота беқарор бўлиб, 150°C да суюқланади, сувда яхши эрийди. У турли катализаторлар (масалан, йод ёки нитрит кислота) иштирокида барқарор фумар кислотага айланади.

Фумар кислотада карбоксил гуруҳлар кўш боғ текислигининг турли томонида жойлашган, шу сабабли қиздирганда сув ажралиб чиқмайди ва ангидрид ҳосил қилмайди. Фумар кислота табиатда кенг тарқалган ва организмда борадиган моддалар алмашинувида иштирок этади. Жумладан, фумар кислота трикарбон кислоталар даврасида оралиқ маҳсулот бўлиб, қаҳрабо кислотанинг дегидрогенланишидан ҳосил бўлади:



Фумар кислота 287°C да суюқландиган кристалл модда бўлиб, сувда ёмон эрийди.

Фумар ва малеин кислоталар тўйинган икки асосли кислоталардаги карбоксил гуруҳларга хос бўлган икки қатор тузлар, эфирлар, амидлар, хлорангидридлар ва ҳоказолар ҳосил қилади ҳамда тўйинмаган углеводородларга хос бириктириб олиш, оксидлаш каби реакцияларга киришади:



Икки асосли очик занжирли кислоталар, жумладан, малон

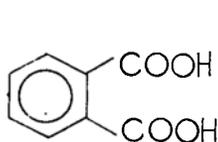
$$\begin{array}{ccc}
 \text{HC}-\text{COOH} & & \text{HOOC}-\text{CH} \\
 \parallel & & \parallel \\
 \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH} & \text{малеин} & \text{HC}-\text{COOH} \\
 & & \parallel \\
 & & \text{HOOC}-\text{CH}
 \end{array}$$

ва фумар $\text{HC}-\text{COOH}$ кислоталар ҳосилаларининг хоссаларини ўрганиш уларнинг баъзилари кучли огрикни қолдирувчи хоссага эга эканлигини, фаоллиги бўйича

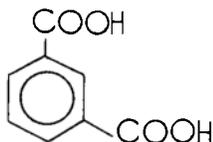
новокаиждан 4—8 марта, тримекаиждан эса 2—4 марта юкорилигини кўрсатди.

ИККИ АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

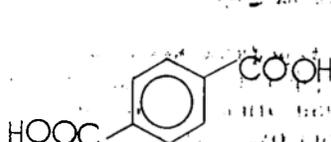
Икки асосли ароматик кислоталар таркибиди иккита карбоксил гуруҳ бўлиб, улар бевосита бензол халқасига боғланган бўлади. Карбоксил гуруҳларнинг ўзаро жойланишига қараб икки асосли ароматик кислоталар *o*-, *m*-, *p*-изомерлар ҳолида бўлади:



Фтал кислота
(*o*-изомер)



Изофтал кислота
(*m*-изомер)



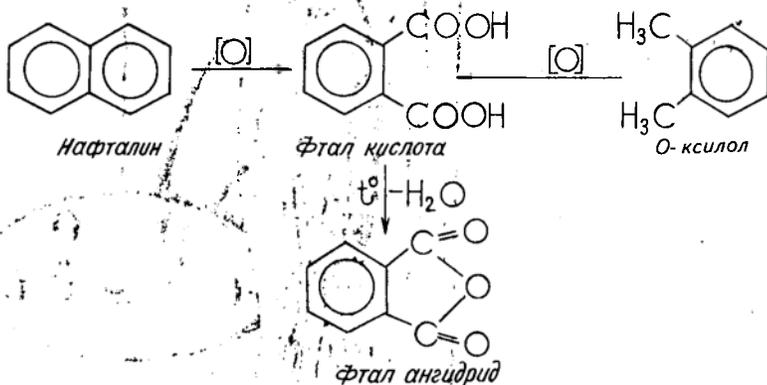
Терепфтал кислота
(*p*-изомер)

Олиниши. Икки асосли ароматик кислоталар халқада жойлашган иккита алкил гуруҳи бор ароматик углеводородларни оксидлаш йўли билан олинади. Бундан ташқари, баъзи бир изомерлар ўзига хос усул билан олинади.

Физикавий ва кимёвий хоссалари. Икки асосли ароматик кислоталар органик эритувчиларда эрийдиган, совуқ сувда ёмон эрийдиган кристалл моддалардир. Улар очик занжирли икки асосли карбон кислоталар каби реакцияларга киришади: ишқорлар билан реакцияга киришиб нөрдон ва урта тузлар, тионил хлорид билан — тўлиқ бўлмаган ва тўлиқ хлорангидридлар, спиртлар билан реакцияга киришиб, тўлиқ бўлмаган ва тўлиқ мураккаб эфирлар, аммиак билан — тўлиқ бўлмаган ва тўлиқ амидлар ҳосил қилади ва ҳоказо. Бундан ташқари, икки асосли ароматик кислоталар бензол халқаси ҳисобига ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади.

Икки асосли ароматик кислоталарнинг энг муҳим намояндалари — фтал ва терепфтал кислоталардир.

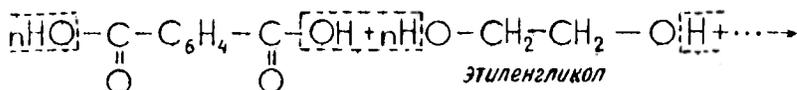
Фтал кислота нафталиннинг ёки *o*-ксилонинг оксидланишидан ҳосил бўлади:



У киздирилганда бир молекула сув ажратиб фтал ангидридга айланади. Фтал ангидрид 132° С да суюкланадиган игнасимон кристалл модда. Киздирилганда сублиматланиш хоссасига эга. Фтал ангидрид феноллар билан конденсатланиб **фталенилар** ҳосил қилади. Қатор фталенилар буюк моддалар сифатида қўлланилади.

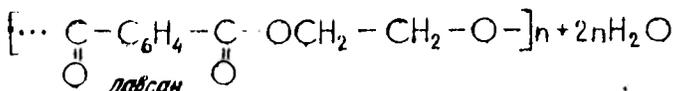
Фтал кислотанинг диметил, диэтил ва дибутил эфирлари **ре-целлентлар** сифатида бурга ва чивилларни чўчитиш учун ишлатилади.

Терефтал кислота 300°С да суюқланмай туриб ҳайдаладиган аморф кукун модда, ангидрид ҳосил қилмайди. Терефтал кислота билан этиленгликол поликонденсатланганда сунъий тола лавсан ҳосил бўлади.



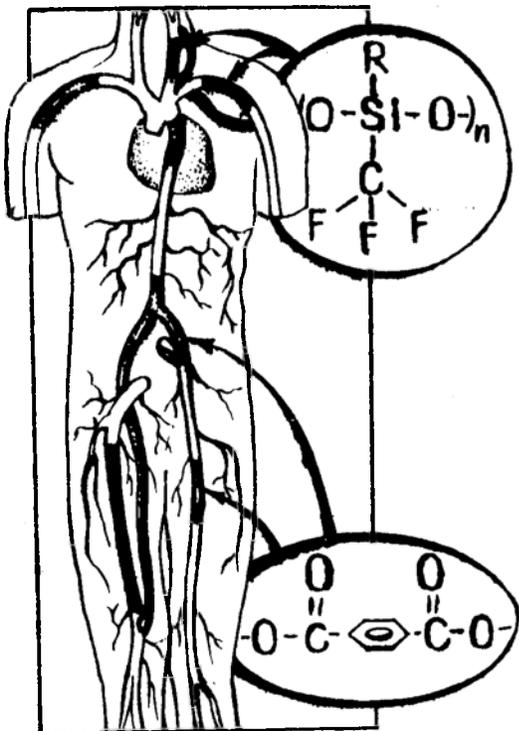
Терефтал кислота

Этиленгликол

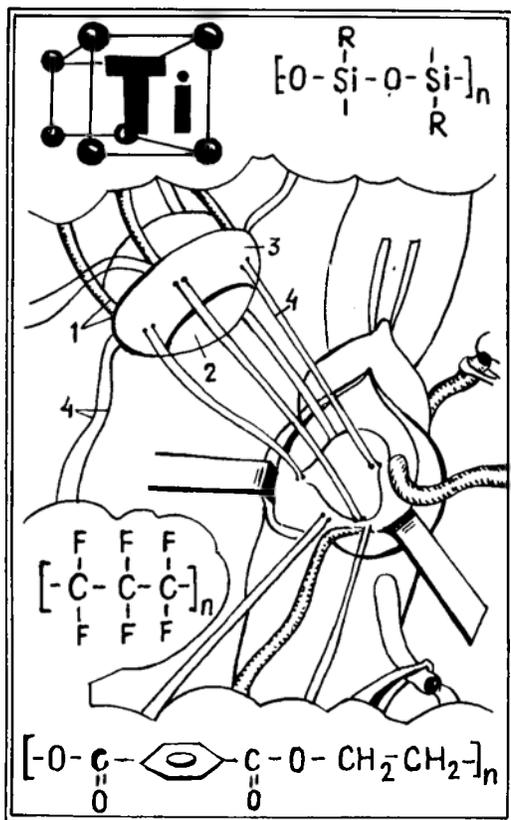


Лавсан

Икки асосли ароматик кислоталар билан кўн атомли спиртларнинг поликонденсатланиши натижасида полиэфир смолалари олинади. Полиэфир смолалардан тиббиётнинг турли соҳаларида полиэтилентерефталат кенг қўлланилади. Полиэтилентерефталат асосида олинadиган тола мамлакатимизда лавсан деб аталади. Бу толалар ясама қон томирлар тайёрланида асосий ҳос ашё ҳисобланади. Ҳозирги вақтда қон томирларнинг протезлари тўқимачилик саноатида ҳар хил диаметрдаги гофрировка қилинган найлар ҳолида чиқарилмоқда. Полиэфир толалари асосида олинган ясама қон томирлар



33 расм. Организмдаги қон томирларни сунъий полимерлар билан протезлаш жойлари (протезлаш жойлари штрихланган)



34-расм. Титансиликон клапан ёрдамида аорталь юрак порогини тузатиш: 1 - клапаннинг титандан тайёрланган эгари ва банди; 2 - силикондан тайёрланган беркитиш клапани; 3 - фторласт — 4дан тайёрланган эгарни ўраб турадиган тўқима; 4 - лавсан толлалари.

дород ионлари концентрацияси доимий кийматини саклаб туради.

К а р б о н а т к и с л о т а и к к и асосли кислота сифатида нордон ва ўрта тузлар, тўлиқмас ва тўлиқ мураккаб эфирлар, хлорангидридлар, амидлар ҳосил қилади. Унинг тўлиқмас хлорангидриди $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ хлорчумоли кислота,

тўлиқ хлорангидриди $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ эса фосген деб юритилади. Хлор-

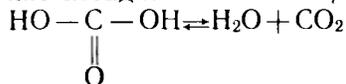
30 йилдан ортик вақтдан буён муваффақият билан шикастланган томир системаларини алмаштириш учун ишлатилиб келинмоқда (33,34-расмлар).

КАРБОНАТ КИСЛОТА ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

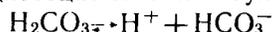
Карбонат кислота ва унинг ҳосилалари организмда муҳим вазифаларни бажаради, синтетик кимёда кенг қўлланилади, баъзилари эса доривор воситалар сифатида ишлатилади.

Карбонат кислота $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ фақат сувли

эритмадагина турғун. Уни эритмадан ажратиш олиш жараёнида у карбонат ангидрид ва сувга парчалашиб кетади:



Сувли эритмада карбонат кислота сезиларли диссоциаланган бўлади:



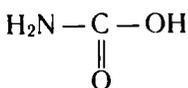
Инсон қонида карбонат кислота H_2CO_3 ва гидрокарбонат — ион HCO_3^- буфер системани ҳосил қилиб, қондаги во-

чумоли кислотанинг баъзи бир эфирлари, чунончи, бензил эфири $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (карбобензоксихлорид) ҳамда учламчи-бутил

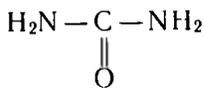
эфири $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ (учламчи — бутоксикарбонилхлорид) пеп-

тидлар синтезида кенг қўлланилади.

Фосген — кучли заҳарли газ. Биринчи жаҳон урушида у жанговар заҳарли модда сифатида қўлланилган. Фосген, шунингдек, карбонат кислота ҳосилаларини синтезлашда кенг ишлатилади. Карбонат кислота ҳосилаларидан унинг амидлари катта аҳамиятга эга. Карбонат кислота **карбамин** кислота деб аталувчи тўлиқсиз амид ва **мочевина** ёки карбамид деб юритиладиган тўлиқ амид ҳосил қилади:



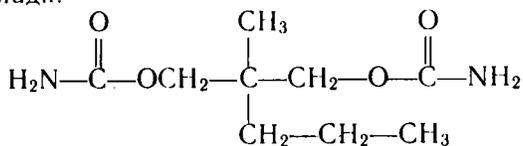
Карбамин кислота



Мочевина (карбамид)

Карбамин кислота эркин ҳолда номаълум, бироқ унинг тузлари ва эфирлари маълум. Карбамин кислотанинг эфирлари уретанлар деб аталади. Уретанларнинг баъзилари доривор воситалар сифатида асаб ва рухий касалликларда қўлланади, улар уйқу келтирувчи таъсирга эга. Масалан, карбамин кислотанинг этил эфири $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ уретан номи билан тиббиётда ухлатадиган восита сифатида қўлланади.

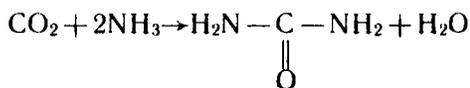
Мепротан (мепробамат) тиббиётда транквилизатор сифатида ишлатилади:



Мепротан

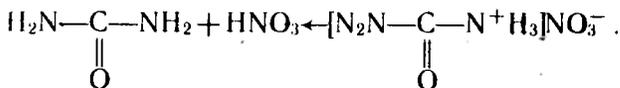
Мочевина ёки **карбамид** одам ва сут эмизувчи ҳайвонлар организмида азот алмашинувнинг охириги маҳсулоти ҳисобланади. Бир суткада одам организми сийдик билан 28—30 г мочевина ажратади.

Мочевина жуда муҳим азотли ўғит ҳисобланади. У пластмасса ва баъзи бир доривор моддалар синтезида дастлабки хом ашё сифатида кенг ишлатилади. Шунинг учун ҳам у саноат миқёсида кўп миқдорда ишлаб чиқарилади. Саноат миқёсида мочевина карбонат ангидрид ва аммиакни 150°C да юқори босим остида қиздириб олинади.

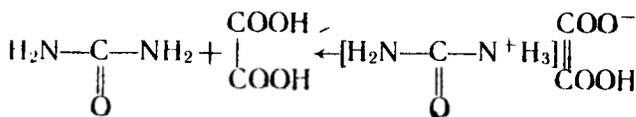


Мочевина йирик кристаллар шаклида кристалланади, сувда яхши эрийди.

Мочевина асосли хоссага эга, у қатор кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Масалан, мочевина эритмасига нитрат ёки оксалат кислота таъсир эттирилса, унинг сувда ёмон эрийдиган нитрат ёки оксалат тузи ҳосил бўлади:

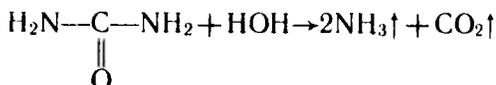


Мочевина нитрати



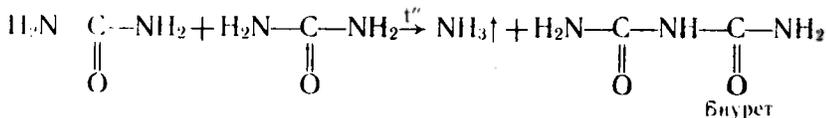
Мочевина оксалати

Ҳамма амидлар каби мочевина ҳам кислота ёки ишқорлар иштирокида осон гидролизланади:

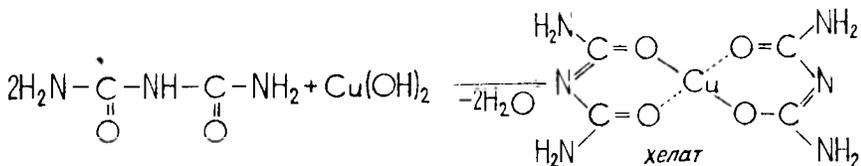


Организмда мочевинанинг гидролизи уреаза ферменти таъсирида боради.

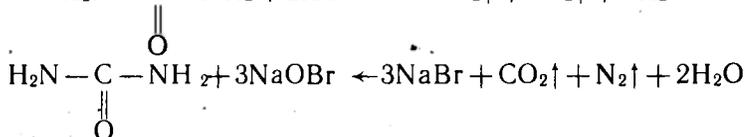
Мочевина 150—160°C гача секин қиздирилганда унинг икки молекуласидан бир молекула аммиак ажралиб чиқиб **биурет** ҳосил бўлади.



Биурет ишқорий эритмаларда Cu^{++} ионлари билан ўзига хос бинафша рангга бўялади (биурет реакцияси). Бинафша рангнинг пайдо бўлиши қуйдаги реакция бўйича хелат бирикманинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:

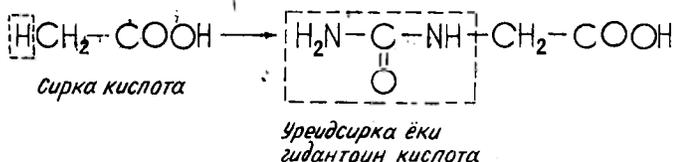


Мочевинага нитрит кислота ёки натрий гипобромит таъсир эттирилса, у парчаланиб газ холидаги азот ажралиб чиқади:

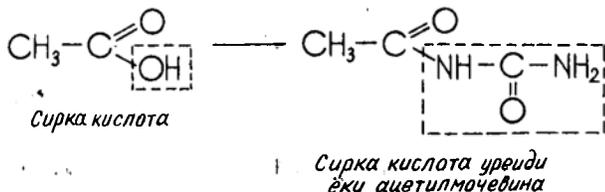


Ажралиб чиқадиган азотнинг ҳажмини ўлчаб, текшириладиган аралашмадаги мочевинанинг миқдори аниқланади.

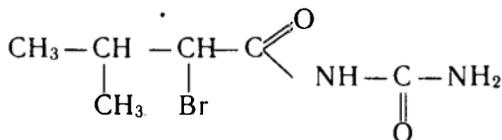
Молекуласида мочевина қолдиғини сақлайдиган кислота ҳосилалари **уреид ҳосилалар** деб аталади. Одатда уреид ҳосилалар иккига бўлинади: а) уреид кислоталар, б) кислота уреидлари. Уреид кислоталарда мочевина қолдиғи кислота радикалидаги водород атомига алмашинган бўлади:



Кислота уреидларида эса мочевина қолдиғи кислота карбоксилдаги гидроксилга алмашинган бўлади.

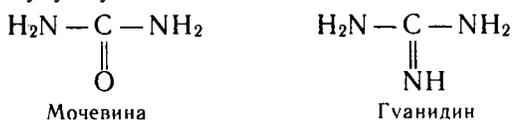


Кислота уреидларидан баъзилари тиббиётда доривор модда сифатида қўлланилади. Масалан, α-бромизовалериан кислота уреиди бромизовал ухлатувчи восита сифатида ишлатилади.

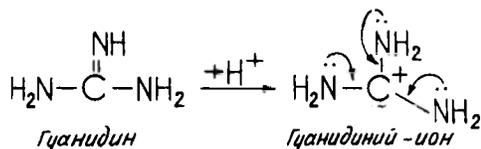


Бромизовал

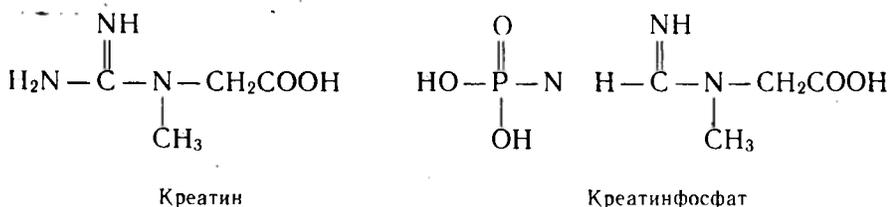
Мочевинанинг муҳим ҳосилаларидан бири **гуанидиндир**. Бу модда ксилород атоми >NH га алмашинган мочевина деб қаралиши мумкин. Шунинг учун гуанидин яна иминомочевина деб ҳам аталади:



Гуанидин — кучли асос, чунки у протонни бириктирганда турғун гуанидиний иони ҳосил бўлади. Гуанидиний ионининг турғунлиги эса мезомерия ходисаси билан қуйидагича тушунтирилади:

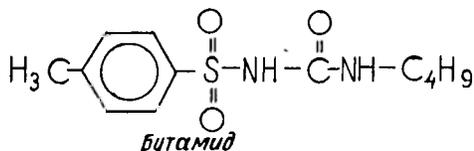


Ҳозирги вақтда молекуласида гуанидин қолдиғи сақлаган бир нечта муҳим биологик фаол моддалар мавжуд бўлиб, улар жумласига аргинин, стрептидин, гуанин, шунингдек креатин молекуласи қиради.

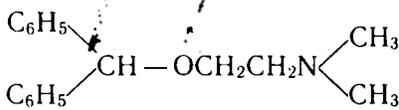


Креатинфосфат кислота билан боғланган ҳолда умурткалиларнинг мушак тўқималарида бўлади. Креатинфосфат макроэргик моддалар туркумига қиради. Улар молекуласида макроэргик боғ мавжуд бўлади ва бу боғ гидролизланганда анчагина микдорда энергия ажралиб чиқади. Бу боғ бирикмаларда тўлқинсимон қизиқ билан белгиланади.

Мочевина қолдиғи фақат очик занжирли кислоталар молекуласи таркибида эмас; балки ароматик сульфокислоталар таркибида ҳам учрайди. Шундай моддалар жумласига N — (пара — толилсульфонил) — N' — бутилмочевина қиради:

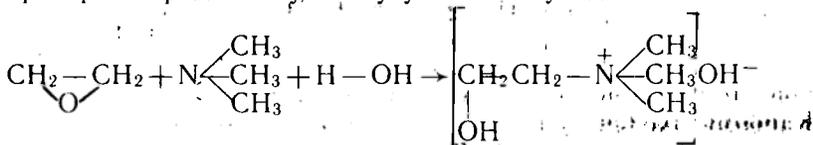


Бу модда тиббиётда **бутамид** номи билан қандли диабет касаллигида инсулин ўрнида қўлланади.



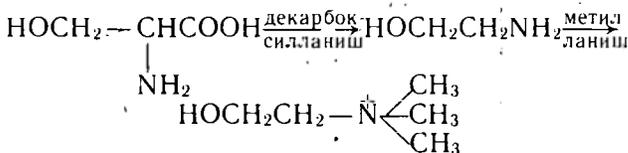
Димедрол тиббиётда аллергияга қарши восита ва кучсиз уйку келтирувчи модда сифатида қўлланади.

Холин (триметил-2-гидроксиэтиламмоний) гидроксид ҳам аминспиртларга киради ва сунъий усул билан қуйидагича олинади:



У мураккаб липидларнинг таркибига киради ва дармондорисимон модда сифатида катта аҳамиятга эга. Холин организмда ёғ алмашинувини бошқаради.

Инсон организмда холин **серин** деб аталадиган аминокислотадан қуйидагича ҳосил бўлади:



Бетаин

Ҳосил бўлган эркин холиннинг *in vivo* оксидланиши натижасида бетаин деб аталадиган биполяр ион ҳосил бўлади:



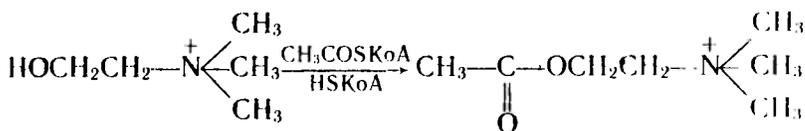
Эркин холин

Бетаин

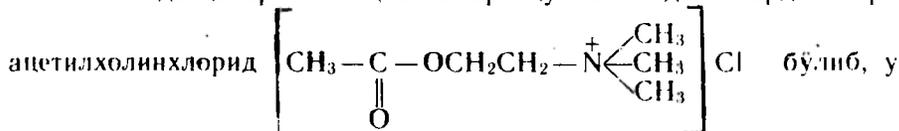
Бетаин организмда кўп содир бўлиб турадиган трансметиллаш реакцияларида метил гуруҳларнинг манбаи бўлиб хизмат қилади.

Холиннинг мураккаб эфирлари муҳим аҳамиятга эга. Унинг фосфат кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфери организм учун муҳим бўлган фосфолипидлар таркибига кирса, холин билан сирка кислотанинг ўзаро таъсирланишидан ҳосил бўлган мураккаб эфир — **ацетилхолин** нерв тўқималарида нерв импульсларни ўтказишда воситачидир.

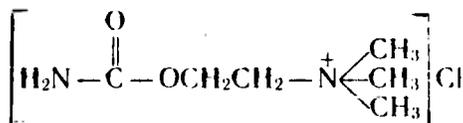
Инсон организмда ацетилхолин холиннинг ацетилкофермент А ёрдамида ацилланиши натижасида ҳосил бўлади:



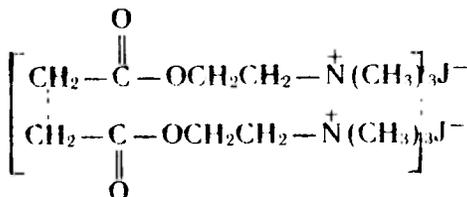
Тиббиётда катор холин хосилалари қўлланилади. Улардан бири



кон томирларни кенгайтирувчи восита сифатида ишлатилади. **Карбомиолхолин**-хлорид (холинуретан) — холин билан карбамни кислотанинг мураккаб эфири холиндан фаолроқ ва узокроқ таъсирга эга, чунки у организмда холинэстераза ферменти билан гидролизланмайди. **Сукцинилхолинйодид** (дитилин) — холин билан кахрабо кислотанинг мураккаб эфири организм мушакларини бўшаштирувчи таъсирга эга.



Карбомиолхолинхлорид (Карбохолин)



Сукцинилхолинйодид (Дитилин)

Инсон организмда пирокатехин колдигини сақлаган аминоспиртлар муҳим роль ўйнайди. Бу бирикмалар умумий ном билан **катехоламинлар** деб юритилади. Катехоламинлар — биоген аминларнинг намоянчаси бўлиб, организмда метаболизм жараёнлари натижасида ҳосил бўлади. Катехоламинларга дофамин, норадреналин ва адреналин кириб, улар организмда аминокислота фенилаланин билан ҳосил бўлади:



Катехоламинлар иштирокида симпатик нервларнинг учларига нерв импульслари ўтказилади. Шунинг учун ҳам бу моддалар фақат қон босимига таъсир этмай, балки ҳаёт фаолиятининг бошқа кўп томонларига ҳам таъсир қилади.

Катехоламинлардаги пирокатехин таркибий қисмини сифат жиҳатдан аниқлаш учун уларга дастлаб $FeCl_3$ эритмаси қўшилади. Бунда яшил рангли эритма ҳосил бўлади. Сўнгра бу эритмага аммиак қўшилса, у тўқ қизил рангга бўялади.

ГИДРОКСИ- ВА АМИНОКИСЛОТАЛАР

Кислота радикалидаги бир ёки бир неча водород атомларининг спирт гидрокселига алмашилиши натижасида ҳосил бўладиган кислоталар ҳосиласи **гидроксикислоталар** дейилади. Агар кислота радикалидаги водород атомлари гидроксил гуруҳларга эмас, балки аминогуруҳларга алмаштирилса, **аминокислоталар** деб аталадиган кислота ҳосилалари олинади.



α -Гидрокси-
кислота (РН)
2-Гидроксиэтан
кислота (ХУН)

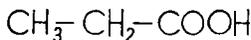
Этан кислота (ХУН) α -Аминосирка кислота (РН)
2-Аминоэтан кислота (ХУН)



Сут кислота
L-Гидроксипропион
кислота (РН)
2-Гидроксипропан
кислота (ХУН)



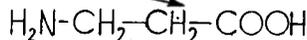
L-Аланин (ТН)
L-Аминопропион кислота (РН)
2-Аминопропан кислота (ХУН)



Пропион кислота



β -Гидроксипропион
кислота (РН)
3-Гидроксипропан
кислота (ХУН)



β -Аланин (ТН)
 β -Аминопропион кислота (РН)
3-Аминопропан кислота (ХУН)

Худди шу усул билан n -мой кислотадан учта изомер гидрокси ёки аминокислоталарни келтириб чиқариш мумкин.

Номлар мажмуи. Гидрокси- ва аминокислоталарнинг кўпчилиги асосан тривиал ном билан аталади. Масалан, таркибида учта углерод атоми сақлаган бир асосли гидроксикислота $CH_3 - CHOH - COOH$ биринчи марта сутда топилгани учун **сут кислота**, тўрт углеродли икки асосли гидроксикислота $HOOC - CHOH - CH_2 - COOH$ биринчи

марта олмада топилгани учун **олма кислота** деб юритилади. Иккита углерод атоми тутган аминокислота H_2N-CH_2-COOH **гликокол** (глицин) деб аталади. У ширин таъмга эга бўлиб, биринчи марта «хайвон елими»дан ажратиб олинган (грекча «*glycos*» — ширин ва «*kolla*» — елим сўзларидан гликокол келиб чиккан).

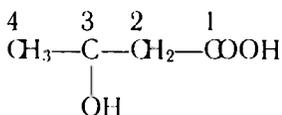
Гидроксид ва аминокислоталарни рационал номлар мажмунига кўра аташда карбоксилдан кейинги углерод атомларини грек алфавити билан белгилаб, гидроксил ёки аминогрухнинг ўрни кўрсатилади ва кислота номига **гидроксид** ёки **амино** олд қўшимчаси

қўшиб ўқилади. Шунга биноан $CH_3-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-COOH$ β -гидрок-

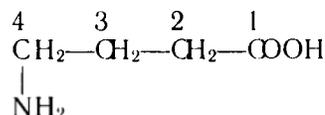
симой кислота, $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ NH_2}}{C}-COOH$ α -аминомой кислота деб

юритилади ва хоказо.

Гидроксид ва аминокислоталарни халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича аташда углеводород занжири карбоксилдан бошлаб тартибли рақамланади, гидроксил ёки аминогрух тутган углерод атомининг тартиб рақами кўрсатилиб мос келадиган кислота номига **гидроксид** ёки **амино** олд қўшимчаси қўшиб айтилади, масалан:



3-Гидроксидбутан кислота

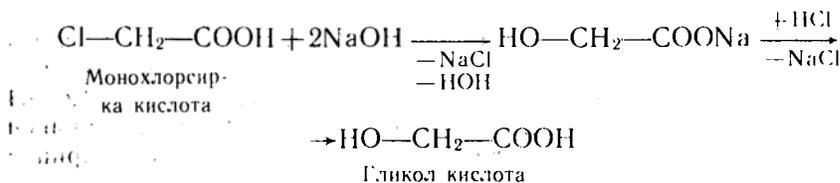


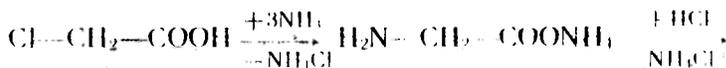
4-Аминобутан кислота

Олиниши. Гидроксид ва аминокислоталар олишнинг умумий ва катор ўзига хос усуллари мавжуд бўлиб, қуйида биз улар билан танишиб чиқамиз.

1. **Биокимёвий усул билан олиш.** Организмда ферментлар иштирокида биокимёвий синтез йўли билан биологик муҳим гидроксид ва аминокислоталар ҳосил бўлади. Мисол тариқасида ёғ кислоталарнинг ферментатив β -оксидланиши натижасида гидроксидкислоталар, оксил моддаларнинг гидролизидан аминокислоталар, карбонсувлардан сут кислота ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин.

2. **Галонидкислоталардан олиш.** Галонидкислоталардаги фалогенни гидроксилга алмаштирилса, гидроксидкислоталар, аминогрухга алмаштирилганда эса аминокислоталар ҳосил бўлади, масалан:

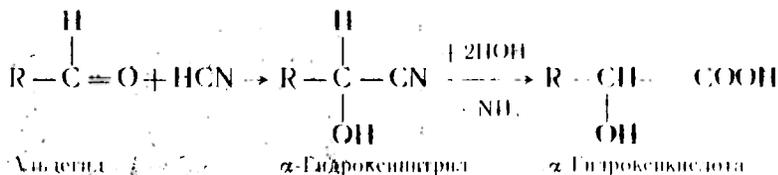




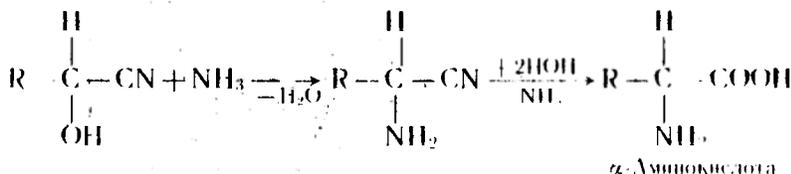
Гликокол

Бу усул ёрдамида α -, β -, γ -гидрокси- ва аминокислоталарни олиш мумкин.

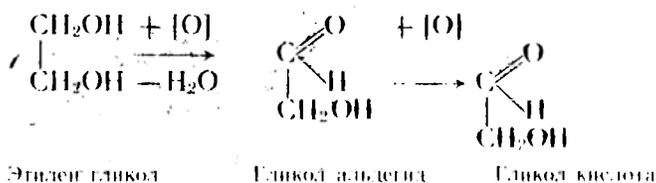
3. Альдегид ва кетонлардан олиш. Альдегид ва кетонларга цианид кислота таъсир эттириб, ҳосил бўлган гидроксинитрилларни гидролизланса, гидроксикислоталар ҳосил бўлади.



Агар α -гидроксинитрилга аммиак таъсир эттириб, сўнгра гидролизланса, α -аминокислоталар ҳосил бўлади.



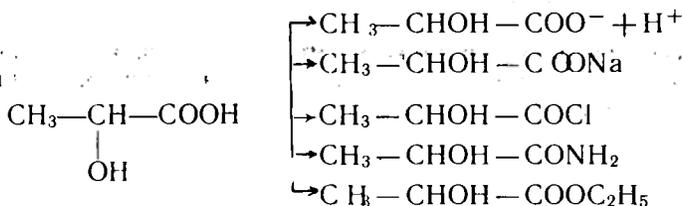
4. Молекуласида камида битта бирламчи спирт гурӯҳи ($-\text{CH}_2\text{OH}$) бўлган гликоллари оксидлаш билан олиш.



Физикавий хоссалари. Бир асосли гидроксикислоталарнинг бошланғич намояналари куюк суюқлик ёки қаттиқ модда бўлиб, сувда яхши эрийди.

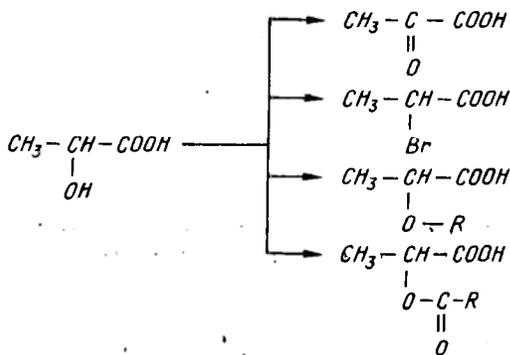
Аминокислоталар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Кўпчилик гидрокси- ва аминокислоталар молекулаларида асимметрик углерод атоми бўлганидан, улар оптик фаол моддалар ҳисобланади.

Кимёвий хоссалари. Гидроксикислоталар молекуласида гидроксил ва карбоксил, аминокислоталарда эса аминогурӯх ва карбоксил гурӯхлар бўлганлиги учун улар шу функционал гурӯхлар ҳисобига турли кимёвий реакцияларга киришади. Чунончи, карбоксил — COOH гурӯх ҳисобига бу бирикмалар кислотали табиатни намоён қилади, декарбоксилланишга мойил бўлади, тузлар, хлорангидридлар, амидлар ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Масалан:

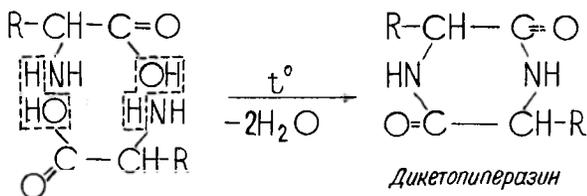


Бу реакциялар ҳам гидроксикислоталар, ҳам аминокислоталар учун умумий реакциялар ҳисобланади.

Бундан ташқари, гидроксикислоталарда гидроксил гурӯҳни оксидлаш, галогенга алмаштириш, оддий ва мураккаб эфирларга айланттириш мумкин, масалан:

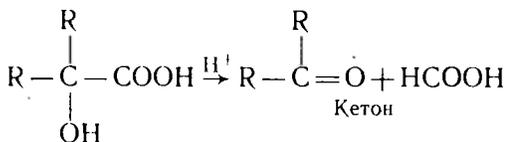
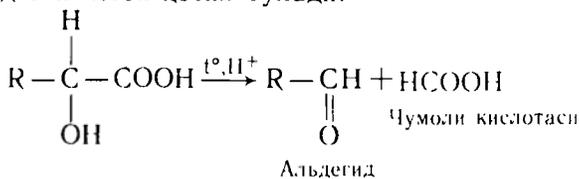


Ниҳоят, аминокислоталарда амин гурӯҳни алкиллаш, ациллаш, унинг ҳисобига туз ҳосил қилиш, аминсизланиш реакциясини ўтказиш ва N- метиленҳосилалар олиш мумкин:

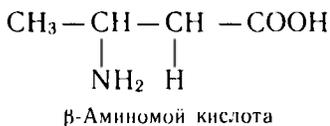
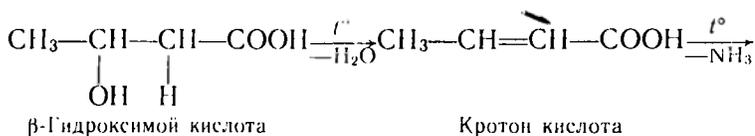


Лактидлар ва дикетопиперазинлар кимёвий жihatдан халкали мураккаб эфирлар ёки амидлар бўлиб, улар гидролизланганда яна дастлабки α -гидрокси- ёки α -аминокислоталар ҳосил бўлади.

Агар α -гидроксикислоталар суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида қиздирилса, улар парчаланиб чумоли кислотаси ва альдегид ёки кетон ҳосил бўлади:

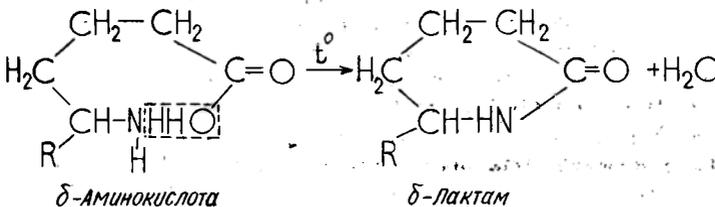
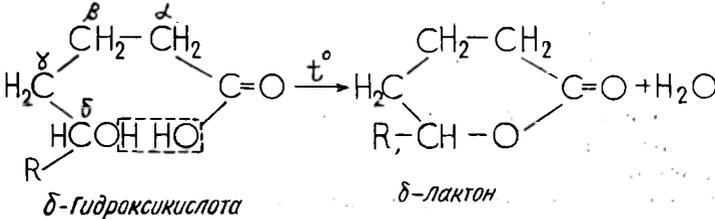
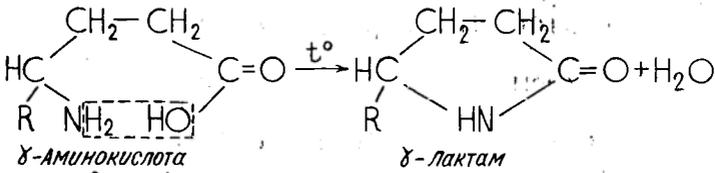
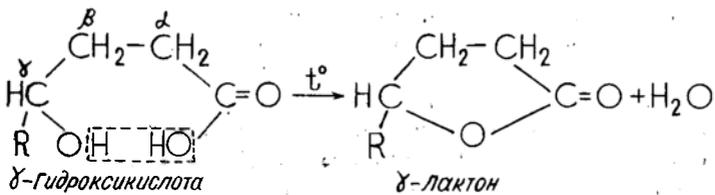


2. β -Гидрокси- ва β -аминокислоталар қиздирилганда сув ёки аммиак чиқади ва α , β -тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади.



Бу элиминацияланиш реакцияларининг осон бориши карбоксил гуруҳга нисбатан α -ҳолатда жойлашган метилен гуруҳ водород атомлари СН-кислоталигининг юқорилиги билан тушунтирилади.

3. γ -ва β -Гидрокси- ва γ , δ -аминокислоталар қиздирилганда ички молекуляр дегидратланиш содир бўлиб, γ - ва δ -гидрокси-кислоталардан **лактонлар**, γ - ва δ -аминокислоталардан эса **лактамл**ар ҳосил бўлади:



Лактонлар халқали мураккаб эфирлар бўлса, лактамлар ички халқали амидлардир. Улар кислотали ёки ишқорий шароитда гидролизланиб дастлабки гидроксид ёки аминокислоталарга айланади.

Шундай қилиб, ҳосил бўлган моддаларнинг хилига қараб α -, β -, γ -, δ -гидроксид ва аминокислоталарни фарқ қилиш мумкин.

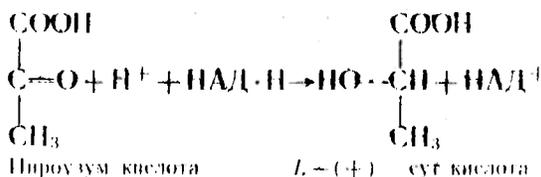
АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Гликол кислота $\text{HOCH}_2 - \text{COOH}$ гидроксикислоталарнинг энг оддий намояндаси. У кўпчилик ўсимликларда, жумладан, лавлаги ва узумда учрайди.

Сут кислота. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$ табиатда кенг тарқалган муҳим гидроксикислоталардан биридир. У организмда сут таркибидаги лактоза, шунингдек, сабзавот ва мевалар таркибидаги бошқа углеводларнинг сут кислотали бижғиши натижасида ҳосил бўлади. Сут кислота қатик, кефир, тузланган қарам, бодринг, помидорлар

таркибида бўлади. Сут кислота саноатда глюкозани микроорга-
низмлар иштирокида бижғитиш усули билан олинади.

Сут кислота молекуласида асимметрик углерод атоми бўлгани
учун у иккита энантиомер шаклида мавжуд бўлади. Инсон
организмида L-(+) - сут кислота, яъни гўшт-сут кислота глюкоза-
нинг биокимёвий ўзгаришларида ҳам ҳосил бўлади. Инсон жадал
инлаганда мушакларда сут кислота йиғилади ва мушакларда ўзига
хос огрикнинг пайдо бўлишига олиб келади. Сут кислота йиғилиб
қолишининг сабаби кислород етишмаслиги бўлиб, бунинг оқибатида
пироузум кислота НАД·Н таъсирида сут кислотагача қайтариллади:



Дам олиш жараёнида инсон организмидаги кислород запаси
қайта тикланади ва сут кислота яна пироузум кислотагача
оксидланади.

Сут кислота кучли гигроскопик модда, таркибида донмо сув
бўлади. Унинг таркибидаги сув чиқариб юборилганда 15° С да
суюқланидиган кристаллга айланади. Сут кислота 80% ни сироп
(*Acidum lacticum*) кўринишида куйдириш учун ишлатилади. Ховирга
вақтида унинг икки валентли темир билан ҳосил қилган тузи
($\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{COO}$)·Fe·3H₂O ҳам ишлатиламоқда. Сут кислотада
тўқимачилик ва тери саноатида ҳам фойдаланилади.

γ-Гидроксимой кислота HOCH₂-CH₂-CH₂-COOH боғи
катуви таъсирига эга, заҳарли эмас. У натрийли тузи ҳолида
HOCH₂-CH₂-CH₂-COONa уйку келтирувчи, шунингдек баъзи
операцияларда огрик кодирувчи модда сифатида қўлланади.

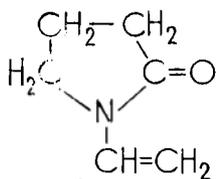
α-Алаини CH₃-CH(NH₂)-COOH 295°С суюқланидиган кри-
стал модда, табиатда учрайди, кутланган нур сатҳини ўнгга
буради. У шак оксиди гидролизланганда кўп микдорда, бошқа оксид
моддалар гидролизланганда эса оз микдорда ҳосил бўлади.

β-Алаини H₂NCH₂-CH₂-COOH биринчи марта В. С. Пудович
томонида мушакларда дисентид ҳолида тошилган. β-Алаини ко-
фермент А нинг таркибий қисми бўлган пантотен кислота таркибига
киради.

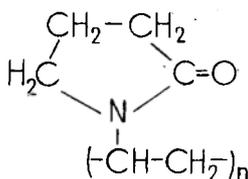
γ-Аминимой кислота H₂NCH₂-CH₂-CH₂-COOH бош мияда
модда алмашинувида иштирок этади. У тиббиётда **гиммалон** ски
аминолор номи билан асаб касалликларини даволашда ишлатилади.
γ-Аминимой кислотанинг ҳосиласи γ-амино-β-фенилмой кислота
гидрохлорид тузи ҳолида HCl·H₂NCH₂-CH₂-CH₂-COOH
тиббиётда фенибут номи билан транквилизатор сифатида
ишлатилади.

Маълумки, γ-аминокислоталар қиздирилганда γ-лактам ҳосил

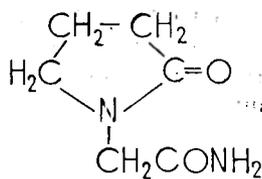
килади (юқоридаги реакцияга қаранг). γ -Аминомой кислота лактами γ -бутиролактан ёки пирролидон-2 деб аталади. Пирролидон-2 ҳосилалари тиббиётда кенг ишлатилади. Чунончи, 1-винилпирролидон-2 нинг полимери — поливинилпирролидон-2 нинг полимери — поливинилпирролидон қон плазмаси ўрнида қўлланади.



1-Винилпирролидон-2



Поливинилпирролидон



Пирацетам

(1 — Пирролидон — 2-ил) — сирка кислота амиди тиббиётда пирацетам ёки ноотропил номи билан ишлатилади. У фикр юритишга таъсир қиладиган моддалар — «ноотроп» моддаларнинг биринчи намояндаси ҳисобланади.

ϵ -Аминокапрон кислота $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ қон тўхтатувчи таъсирга эга бўлган моддадир.

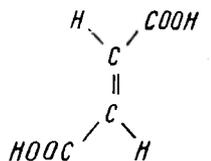
Апельсин шарбатда α -аминокислоталардан лизин, валин, глицин ва фенилаланин бўлади. Хурмо таркибида эса эркин аминокислоталар, шу жумладан етти та аминокислоталар: валин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан ва фенилаланин борлиги аниқланган. Бундан ташқари, хурмо мевасининг таркибида 15—25 % шакар, асосан глюкоза ва фруктоза, С дармондориси ва темир моддаси бўлади.

ИККИ ВА УЧ АСОСЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР

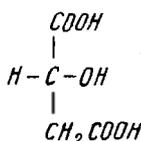
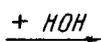
Табиатда кўп асосли оксикислоталар кенг тарқалган бўлиб, улар организмдаги биокимёвий жараёнларда муҳим роль ўйнайди. Қуйида биз улардан олма, вино ва лимон кислоталар билан таншамиз.

Олма кислота (моногидроксикахрабо кислота) $\text{HOOCCH}_2-\text{CH}-$

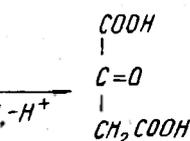
OH
— COOH табиатда олмада, четан мевасида, гўза баргида соф ҳолда ёки туз ҳолида бўлади. Олма кислота трикарбон кислоталар даврасида фумар кислотанинг гидратланишидан ҳосил бўлади, сўнгра эса у НАД^+ билан оксидланиб оксалат сирка кислотага айланади:



Фумар кислота



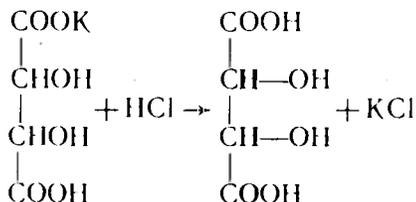
Олма кислота



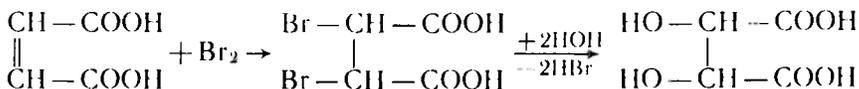
Оксалат сирка кислота

Олма кислота асимметрик углерод атоми сақлагани учун ўннга ва чапга бурувчи изомерлар кўринишида ҳамда рацемик шаклда мавжуд бўла олади. Табиатда олма кислота чапга бурувчи изомер холида учрайди. Табиий олма кислота 100°C да суюкланадиган кристалл моддадир. У кислота ва спиртларнинг кимёвий хоссаларини қайтаради.

Вино кислоталар (дигидроксикаҳрабо кислоталар) $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$ нинг тўртта кўриниши мавжуд бўлиб, улар *D*-(+)-вино кислота, *L*-(-)-вино кислота, узум кислота ва мезовино кислоталар деб аталади. *D*-(+)-вино кислота узум виноси тайёрлаш вақтида бочкаларда чўкиб қоладиган чўкма — «вино тоши» дан минерал кислоталар таъсир эттириб ажратиб олинади:



Ундан ташқари, вино кислотани синтез йўли билан малеин кислотадан олиш мумкин. Бунда дастлаб малеин кислотага бром таъсир эттирилиб, дибромкаҳрабо кислота ҳосил қилинади. Сўнгра эса дибромкаҳрабо кислотани гидролизлаб вино кислота олинади:



D-(+) вино кислота 170° С да суюкланадиган кристалл модда, сувда ва спиртда яхши, эфирда ёмон эрийди.

L-(-)-вино кислота хоссалари жихатдан *D*-(+)-вино кислотадан фарқ қилмайди.

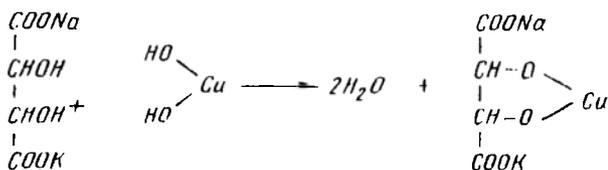
Узум кислота сув билан 204°C да суюкланадиган кристаллогидрат ($2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ҳосил қилади, рацемат, сувда оптик фаол вино кислоталарга нисбатан ёмон эрийди.

Соф мезовино кислота 140° С да суюкланадиган кристалл модда, у ҳам узум кислота каби сув билан кристаллогидрат ҳосил қилади ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Вино кислота кимёвий хоссалари жихатдан икки асосли кислоталарнинг, кўп атомли спиртларнинг ҳамда оксикислоталарнинг хоссаларини қайтаради. Вино кислотанинг калий-натрийли тузи тўрт молекула сув билан кристаллогидрат $\text{NaOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ҳосил қилади ва сегнет тузи деб аталади.

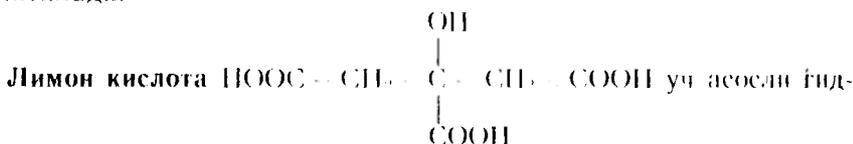
Агар ҳосил бўлган сегнет тузи эритмасига мис гидроксид таъсир

этирилса, мис гидроксиднинг чўкмаси эриб кетди ва тўқ кўк рангдаги эритма ҳосил бўлади. Бу реакцияни соддалантирган ҳолда куйдагича ифодалани мумкин:

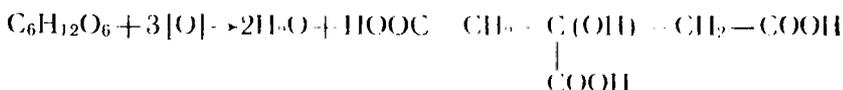


Ҳосил бўлган эритма **фелинг суюқлиги** деб юритилади ва қайтарувчи моддалар — альдегидлар, шакарлар каби моддаларни аниқлашда ҳамда уларнинг миқдорини белгилашда реактив сифатида қўлланади.

Вино кислота тиббиётда «виниллайдинг кукуни» (вино кислотанинг сода билан аралашмаси) ҳолида кучсиз сурғи дори сифатида, ишқорлар билан захарлашганда эса захарни кесувчи модда сифатида, озик-овқат саноатида лимонадларга таъм берувчи модда сифатида ишлатилади.

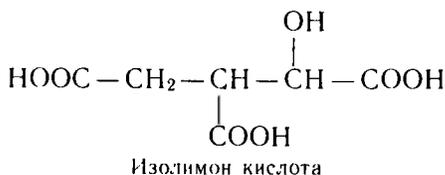
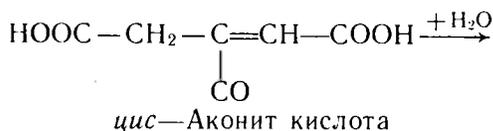
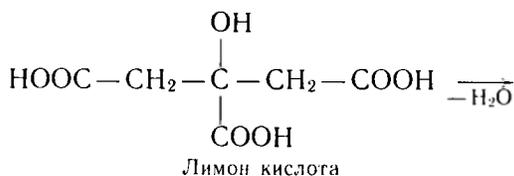


роксикислоталарнинг намоянаси бўлиб, лимон анемьсини, лавлагни, хўжағат (малина), узум, олча каби меваларда, шунингдек, тамаки ҳамда гўза баргларида бўлади. Совет олим А. А. Шмук саноатда тамаки баргларидан лимон кислота олинган технологиясини ишлаб чиқди. Лимон кислотани, шунингдек, биокимёвий усул билан, яъни глюкозани баъзи бир микроорганизмлар ёрдамида бижигини йўли билан олинмоқда.



Трикарбон кислоталар даврасида лимон кислотанинг биосинтези оксалатсирка кислота ва ацетилкофермент А дан альдол конденсатланиш типигаги реакция бўйича боради (283 бетга қ.).

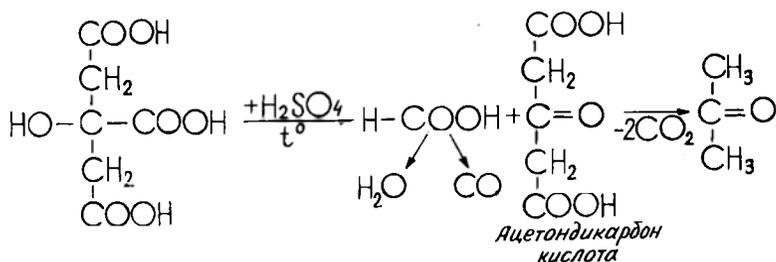
Кейинчалик лимон кислота β-гидроксикарбон кислота сифатида дегидратланиб **цис** — аконит кислотага айланади, у ўз навбатида гидратланиб изолимон кислотага ўтади;



Лимон кислота — кристалл модда. У бир молекула сув билан кристалланади. Ҳосил бўлган моногидрат 70—75° С да, сувсиз лимон кислота эса 153°С да суюқланади. Сувда ва спиртда яхши эрийди.

Лимон кислота кимёвий хоссаи жиҳатдан кўп асосли кислоталарнинг, α-ҳамда β-гидроксикислоталарнинг хоссаларини қайтаради. Масалан, лимон кислота натрий асоси билан реакцияга киришиб ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилади. Унинг ўрта тузи натрий цитрат, нордон тузлари эса натрий гидроцитрат деб аталади.

Агар лимон кислота сульфат кислота билан қиздирилса, лимон кислота α-гидроксикислота каби парчаланиб чумоли кислотаси ва ацетондикарбон кислотага айланади. Кейинги босқичда эса чумоли кислотаси сув ва углерод (II)-оксидга, ацетондикарбон кислота эса декарбоксилланиб ацетонга ўтади:



Лимон кислота тиббиётда қонни узок вақт сақлашда ҳамда шкорлар билан захарланганда захарни кесувчи модда сифатида ишлатилади.

Лимон мевасининг таркибида органик кислоталар, турли глико-

зидлар, эфир мойи, фитонцидлар, шакар моддалари, дармондорилар, минерал моддалар бор. Халк табобатида лимон меваси кадрланади, у турли хил хасталикларни даволашда яхши натижалар беради. Лимон меваси меъда касаллигида, жигар (сарик, сурункали гепатит), ўт йўллари (ўткир ва сурункали холецистит), буйрак хасталикларига кенг қўлланади. Лимон меваси шунингдек, бўғин ва мускуллар оғриганда (подагра, бод, радикулит) ҳамда кон тўхта-тувчи омил сифатида ишлатилади. Лимон шамоллаганда, дармон куриганда, томок оғриганда, юкумли хасталикларда малҳам бўлади.

Лимон меваси ҳомиладор аёлларнинг кон томирлари кенгайиши-нинг олдини олади. Лимонда кон босимини пасайтириш хосияти бор. Диабет хасталигида ҳам лимон дори сифатида ишлатилади. Лимон замонавий табобатда дармондорилар етишмаганда, паришон-хотирликда, ички касалликларни даволашда, капиллярларнинг турғун-лигини оширишда ишлатилади. Лимон танага дармон бўлиш билан бирга инсон умрини узайтиради ҳам.

ОКСОКИСЛОТАЛАР. АЛЬДЕГИДО- ВА КЕТОНОКИСЛОТАЛАР

Молекуласида альдегид ва карбоксил гуруҳи бўлган органик бирикмалар **альдегидокислоталар**, кетон ва карбоксил гуруҳи бўлган бирикмалар эса **кетонокислоталар** деб аталади. Альдегидокислоталарнинг энг оддий намояндаси **глиоксил** HOOC-CHO кислота бўлса, кетонокислоталарники — **пироузум** $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$ кислотадир.



Номлар мажмуи. Оксокислоталар кўпинча эмпирик ном билан аталади. Масалан, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$ пироузум кислота,



$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ кислота эса **левулин** кислота деб юритила-
ди. O OH

Оксокислоталарни рационал номлар мажмуида номлаш учун, оксокислоталардаги каби, тегишли кислотанинг карбоксил билан бевосита боғланган углерод атоми α , кейингилари эса β , γ ва ҳоказо грек харфлари билан белгиланади. Сўнгра альдегид ёки кетон гуруҳининг ўрни кўрсатилиб, кислота номи олдига «кето» сўзи қўшиб

аталади. Шунга кўра пироузум кислота $\text{CH}_3-\overset{\beta}{\text{C}}-\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{COOH}$ α -кетопро-



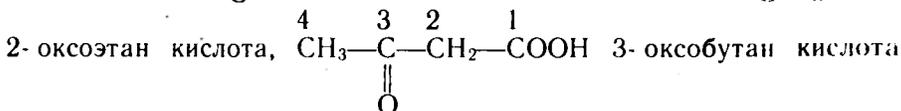
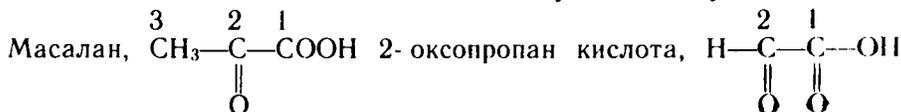
пион кислота, $\text{CH}_3-\overset{\gamma}{\text{C}}-\overset{\beta}{\text{C}}-\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ β -кетомой кислота деб



аталади.

Оксокислоталарни халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра аташда кетон гуруҳининг ҳолати рақамлар билан ифодаланади ҳамда

тегишли кислота номи олдига «оксо» олд қўшимчаси қўшиб аталади.



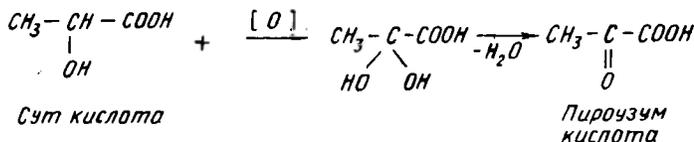
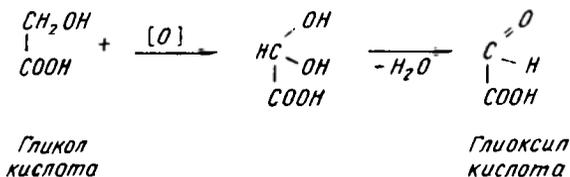
деб аталади ва ҳоказо.

ТАБИАТДА УЧРАШИ ВА ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

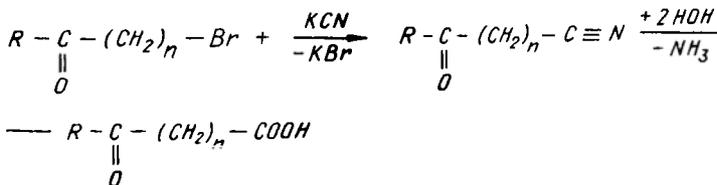
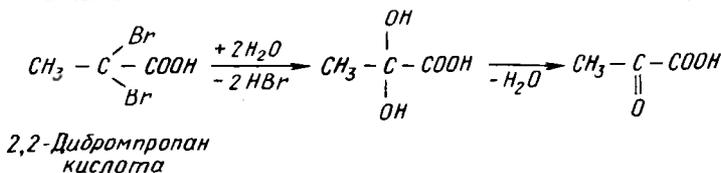
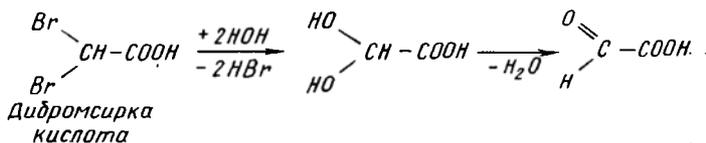
Баъзи бир оксокислоталар, масалан, глиоксил ва пирозум кислоталар табиатда кенг тарқалгандир.

Қовунда 60 га яқин хушбўй ҳид таратувчи таркибий қисмлар: альдегидлар, кетонлар, спиртлар, оддий ва мураккаб эфирлар, альдегидкислоталар, кетонкислоталар ва бошқалар бор. Улар, асосан, синтетик усуллар билан олинади. Бу усулларда ё карбоксил сақлаган бирикмаларга карбонил гуруҳ киритилади, ёки аксинча, оксобирикмаларга карбоксил гуруҳ киритилади. Қуйида шу усуллардан баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. Оксикислоталарни оксидлаб олиш. Оксикислоталар оксидланганда уларнинг табиатига қараб альдегидо- ёки кетонкислоталар ҳосил бўлади. Масалан:



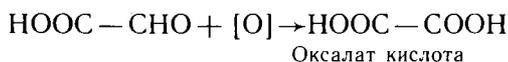
2. Дигалогенли кислоталарни гидролизлаб олиш.



Кимёвий реакцияларда альдегидокислоталар альдегид ва кислоталарнинг хоссаларини, кетоникислоталар — кетон ва кислоталарнинг хоссаларини намоён қилади.

Глиоксил кислота $\text{HOOC}-\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидрат ҳолида олинган. У табиатда пишиб этилмаган мевалар таркибида учрайди, мева пишиб этилган сари унинг микдори камайиб боради. Глиоксил кислотанинг кристаллогидрат ҳолида турғун бўлиши электроноакцептор карбоксил гуруҳнинг таъсири билан тушунтирилади. Карбоксил гуруҳ таъсирида альдегид гуруҳ углеродида электрон зичлик яна ҳам камаяди ва шу туфайли у гидроксил гуруҳларни мустаҳкам ушлаб

туради: $\text{HOOC}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Глиоксил кислотанинг жуда осон оксидланиб оксалат кислотага айланишини ҳам ана шу таъсир билан тушунтирилади:



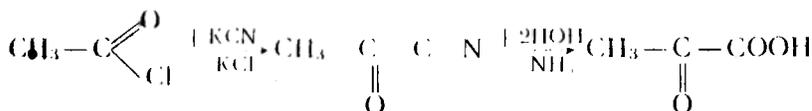
Ўз навбатида альдегид гуруҳ ҳам карбоксил гуруҳга таъсир қилади. Бу таъсир туфайли глиоксил кислота тегишли сирка кислотага нисбатан кучли бўлади.

Организмда содир бўладиган биокимёвий жараёнларда оксо-кислоталардан пирозум, ацетосирка, оксалатсирка ва α -кетоглутар кислоталар муҳим роль ўйнайди. Шунинг учун куйида биз улар билан танишиб чиқамиз.

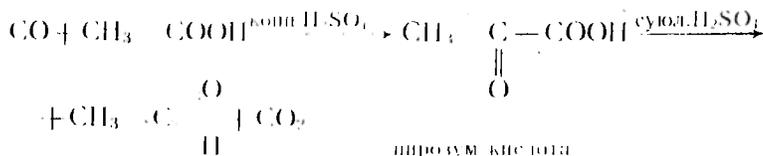
Пирозум кислота $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ биринчи марта узум кислота-

ни киздириб олингани учун (*ugros* ҳарорат, олов) шундай деб аталган. У 14°C да суюқланадиган, 165°C да қайнайдиган модда бўлиб, трикарбон кислоталар даврасидаги марказий бирикмаларнинг биридир. У, шунингдек, углеводларнинг сут кислотали ва спиртли бижгишида ҳосил бўладиган оралик маҳсулотлардан биридир.

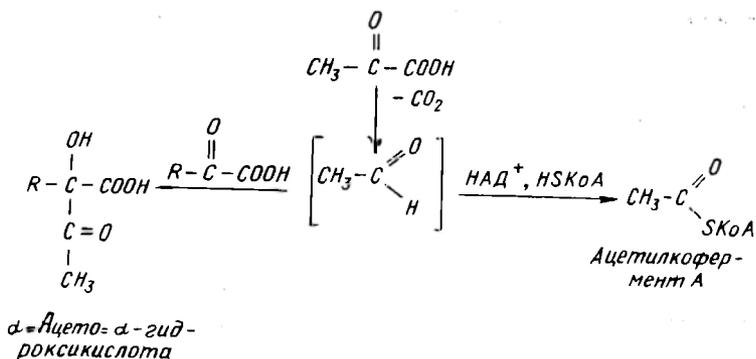
Пирозум кислотани, юқорида кўриб ўтилганидек, сут кислотани оксидлаб олинн мумкин. Уни, шунингдек, ацетилхлорид ва калий шаниддан куйидаги усул бўйича олинн мумкин:



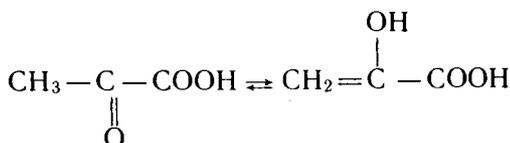
Пирозум кислотанинг тузлари пируватлар деб аталади. Пирозум кислота α кетокислоталар учун хос реакцияларга киришади. Чунинчи, у суюлтирилан сульфат кислота иштирокида кучсиз киздирилганда декарбоксилланса, концентрланган сульфат кислота билан киздирилганда декарбоксилланиш реакциясига киришади:



Пирозум кислотанинг *in vivo* декарбоксилланиши декарбок-силлаза ферменти ва тегинли кофермент иштирокида боради. Бунда ҳосил бўладиган ацетальдегид кофермент билан боғланган ҳолда α -кетокислоталарга бирикиб α -ацето- α -гидрокси кислоталар ҳосил қилини ёки кофермент А иштирокида ацетилкофермент А гача оксидланиши мумкин:

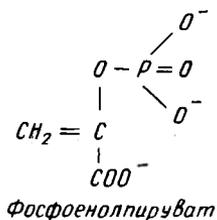
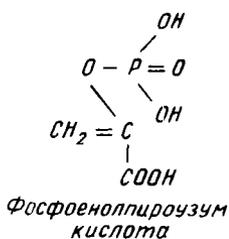


Пируозум кислота ксирка кислотадан кучли ва енолланиш хоссасига эга:



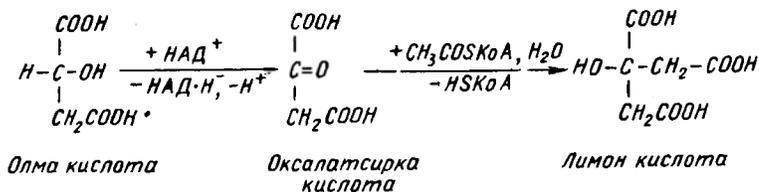
Пируозум кислотанинг енол шакли

Пируозум кислота енол шаклининг фосфат эфири фосфоенолпируозум кислота деб аталади. Шу кислотанинг аниони фосфоенолпируват деб аталади ва у организмда гликолиз жараёнида ҳосил бўлади. Кейинчалик фосфоенолпируват пируватларга айланади.

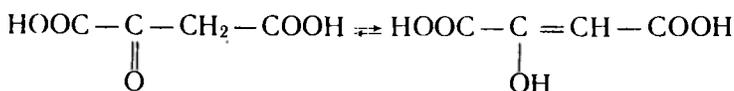


Оксалатсирка кислота $\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ икки асосли

кетону кислоталарнинг намояндасидир. У нормал модда алмашинуви маҳсулоти бўлиб, углеводларнинг парчаланишида муҳим роль ўйнайди. У организмда трикарбон кислоталар даврасида олма кислотанинг оксидланишидан ҳосил бўлади.



Сўнгра ҳосил бўлган оксалатсирка кислота ацетилкофермент А билан конденсатланиб лимон кислотага айланади (...-бетга қ.). Оксалатсирка кислота, асосан, енол шаклда бўлиши аниқланган.

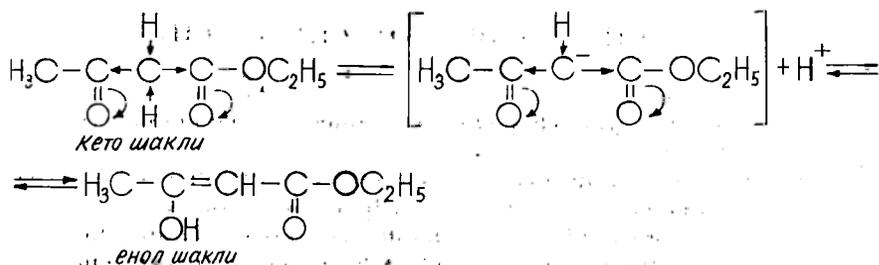


У кимёвий реакцияларда ҳар иккала шаклида ҳам иштирок этади. γ -кетоглутар кислота $\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 110°C да

суюқланадиган қаттик модда бўлиб, бир вақтнинг ўзида ҳам α -, ҳам γ -кетокислота ҳисобланади. У трикарбон кислоталар даврасида иштирок этади ва кейинчалик муҳим аминокислоталар — глутамин ва γ -аминомой кислоталарга айланади.

Ацетосирка кислота ва ацетосирка эфир. Ацетосирка кислота $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ киёмга ўхшаш суюқликдир. Ацетосирка

кислота бошқа β -оксокислоталар каби беқарор бирикма бўлиб, с киздирилганда ацетон ва карбонат ангидридга парчланади:

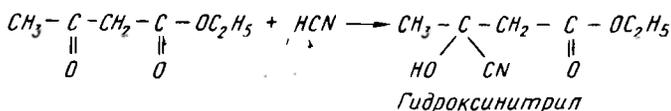
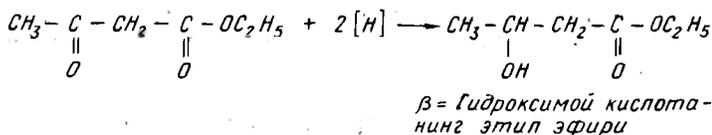


Молекуласида кетон ёки енол гуруҳнинг мавжудлигига қараб ацетосирка эфирнинг икки шаклини — *кето*- ва *енол*-шакллари деб юритилади. *Енол*-шаклининг ҳосил бўлиш реакцияси қайтардир, яъни ўз-ўзидан *енол* — шаклидан яна *кето*-шакли ҳосил бўлади.

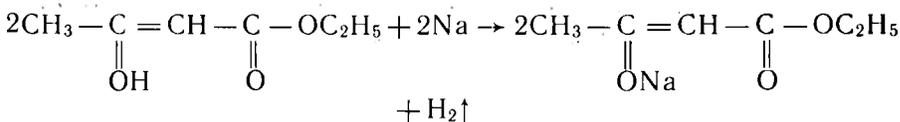
Бир иккинчисига ўзаро ўтиб турадиган изомерлар таутомер шакллар ёки таутомерлар деб аталади. Биз юқорида кўрган кетон ва енол гуруҳларни бир-бирига ўтиб туриш ходисаси кетоенол таутомерия деб аталади.

Ацетосирка эфирининг иккала шакли ҳам олим Кнорр томонидан тоза ҳолда ажратиб олинган. У ёки бу таутомер шаклнинг таутомерлар аралашмасидаги миқдори уларнинг кимёвий табиатига, ҳароратга ҳамда эритувчининг кутблаңганлигига боғлиқ. Уй ҳароратида ацетосирка эфир таутомер шакллари аралашмасидаги *кето*-шаклининг миқдори 93 фоизини, *енол*-шаклиники эса 7 фоизни ташкил этади.

Ацетосирка эфир икки таутомер шаклда бўлгани учун кетон ҳамда енолларга хос бўлган кимёвий реакцияларга киришади. Масалан, у бошқа кетонлар қоби водородни, цианид кислотани бириктириб олади:

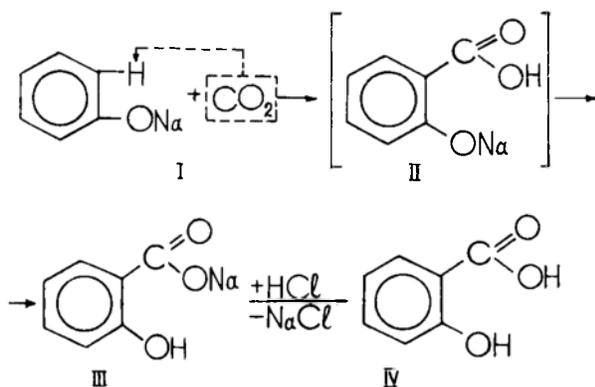


Ацетосирка эфир *енол*-шакли ҳисобига натрий метали, бром, ацетол хлорид ҳамда темир (III)-хлорид эритмаси билан реакцияга киришади:



β-гидроксикетон кислотанинг этил эфири Натрий ацетосирка эфир

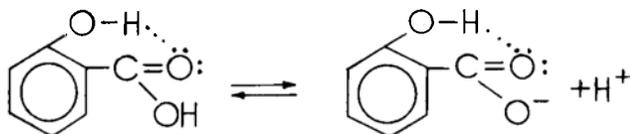
кислота саноатда Кольбе усули билан ҳосил қилинади. Бу усулда натрий фенолятнинг курук кукуни карбонат ангидрид билан автоклавда босим остида (4—5 атм) +125°С гача киздирилади.



Бунда карбонат ангидрид молекуласи натрий фенолят (I) молекуласидаги фенол гуруҳга нисбатан *o*-ҳолатга киради ва салицил кислотанинг феноляти (II) ҳосил бўлади. Бу бирикма дарҳол салицил кислотанинг натрийли тузига (III) изомерланади, чунки карбоксил гуруҳ фенол гидрокселига нисбатан бирмунча кучли кислотали хоссага эга. Салицил кислота тузи хлорид кислота билан парчаланади ва салицил кислотани (IV) ҳосил қилинади.

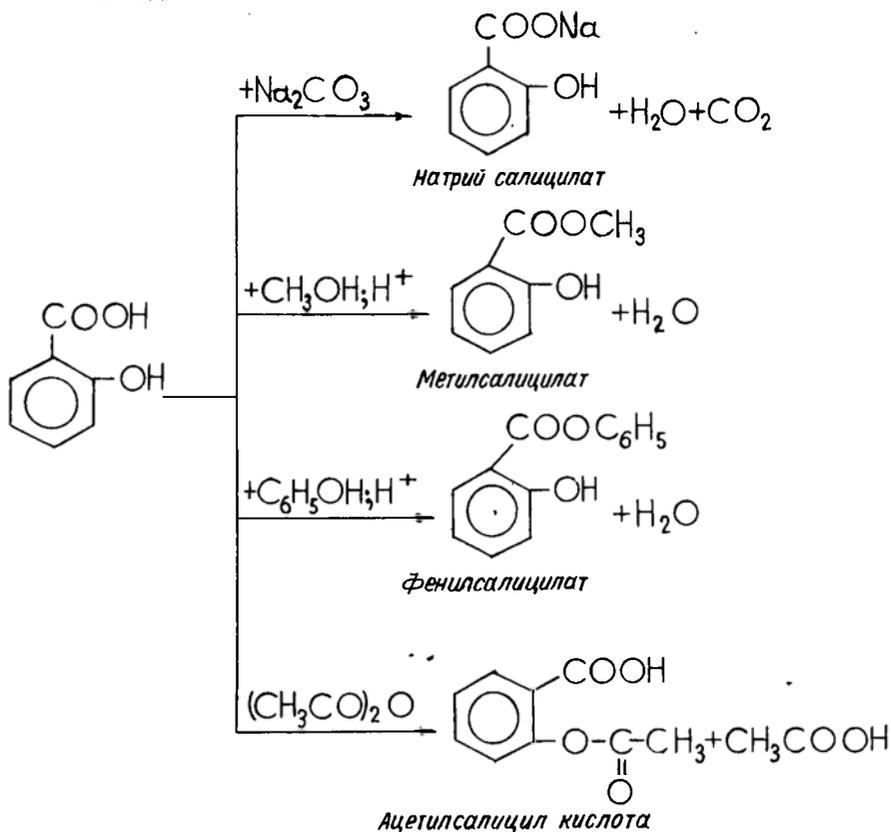
Аслида салицил кислотани фенолни карбонат ангидрид билан тўғридан-тўғри карбоксиллаб олса бўладику, аммо бунда реакция унуми кам бўлади. Бунинг сабаби карбонат ангидриднинг кучсиз электрофил реагент эканлигидадир. Реакцияни яхши ўтказиш учун субстрат, яъни фенолнинг нуклеофил хоссаларини кучайтириш лозим. Шу мақсадда реакцияда фенол эмас, балки натрий фенолят олинади, чунки феноксид -- ион фенолга нисбатан кучлироқ нуклеофилдир.

Салицил кислота секинроқ киздирилса, сублиматланиб ҳайдалади, каттик киздирилганда эса фенол ва карбонат ангидридга ажралади. Салицил кислота темир (III)-хлорид таъсирида бинафша ранг ҳосил қилади (фенол гидрокселига сифат реакция). Салицил кислотанинг кислотали хоссаси (pK_a 2,98) бензой (pK_a 4,20) ва *p*-гидроксибензой (pK_a 4,58) кислоталарнинг кислотали хоссасига нисбатан кучлидир. Бунинг сабаби салицил кислота молекуласида карбоксил гуруҳнинг кислороди билан фенол гидроксели водороди орасида водород боғланишнинг мавжудлигидадир. Бу водород боғланиш туфайли диссоциланганда ҳосил бўладиган карбоксилат-ион стабиллашади, оқибатда протонланиш осон кечади.



Салицил кислота антисептик хоссага эга, шунинг учун у мевалар, озик-овкат махсулотлари, оксиллар, винолар ва шу сингариларни консервалашда ишлатилади. У, шунингдек, ревматизмни даволаш ва иситмани тушириш хоссасига эга, аммо у ичилмайди, чунки овкат хазм килиш канали шиллик пардасига кучли таъсир килади. Ревматизмни даволаш ва иситмани тушириш мақсадида салицил кислотанинг тузлари ва эфирлари ишлатилади.

Салицил кислота ҳам ароматик кислоталарнинг, ҳам фенолларнинг хоссаларини такрорлайди. Салицил кислота ароматик кислота сифатида тузлар (натрий салицилат), мураккаб эфирлар (метилсалицилат, фенолсалицилат) ҳосил килади. У мураккаб эфирлар (ацетилсалицил кислота) ни фенол гидроксиди ҳисобига ҳам ҳосил килади:



Натрий салицилат тиббиётда иситмани туширадиган ҳамда яллигланишга қарши восита сифатида ишлатилади. У сувда яхши эрийди, шиллик пардаларга кучли таъсир этмайди, шунинг учун у эритмалар ҳолида ёки қўш тузлар (кофеин-натрий салицилат) таркибида ичишга берилади.

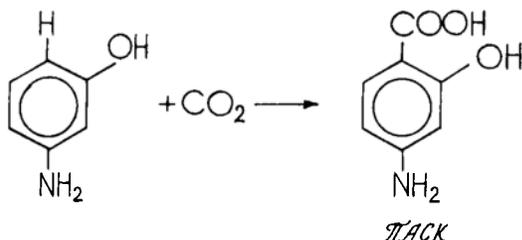
Метилсалицилат баъзи бир ўсимликлар эфир мойлари таркибида учрайди. Асосан, сунъий усул билан салицил кислотани метиллаб олинади. У мойсимон суюклик бўлиб, кучли ўзига хос хидга эга. Метилсалицилат соф ҳолда ҳамда суртма мойлар таркибида ревматизмни даволашда ишлатилади.

Ацетилсалицил кислота ёки **аспирин** мураккаб эфир бўлиб, унинг юқоридаги реакцияда кўрсатилганидек салицил кислотага сирка ангидрид таъсир эттириб олинади. Ацетилсалицил кислота сувда ёмон эрийдиган, нордонрок таъмга эга бўлган кристалл модда. У тиббиётда, кўпинча ревматизмни даволовчи, иситмани туширувчи ва оғрикни қолдирувчи восита сифатида ишлатилади.

Фенилсалицилат ёки **салол** ҳам кимёвий жиҳатдан мураккаб эфир бўлиб, сувда ёмон эрийдиган кристалл модда. Салол эркин ҳолдаги фенол гидроксигига эга бўлгани учун унинг спиртли эритмаси темир (III)-хлорид билан бинафша рангга бўялади.

Салол тиббиётда айрим ичак касалликларини даволашда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади. Унинг дезинфекцияловчи таъсири гидролизланиш натижасида ҳосил бўладиган салицил кислота ва фенол билан боғлиқ. Салол меъданинг кислотали суюклиғи таъсирида жуда секин гидролизланади, гидролиз асосан ичакда содир бўлади. Шу туйғайли меъданинг кислотали суюклигига турғун бўлмаган дори моддаларнинг юзаси салол билан қопланади. Бундай дори шакллари меъдадан ўзгаришсиз ўтиб, ўз таъсирини ичакда кўрсатади.

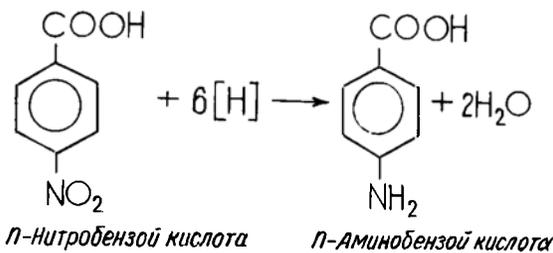
Салицил кислотанинг тиббиётда қўлланидиган ҳосилаларидан яна бири ***p*-аминосалицил кислота** (ПАСК) дир. У *m*-аминофенолга углевод диоксидини таъсир эттириб олинади:



ПАСК тиббиётда сил касаллигини даволашда кенг ишлатилади. ПАСК нинг сил касаллигини даволовчи таъсири унинг микроорганизмларнинг нормал яшashi учун зарур бўлган *p*-аминобензой кислотанинг антагонисти эканлиги билан тушунтирилади.

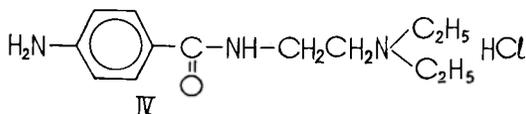
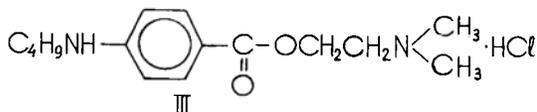
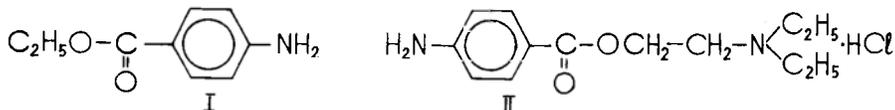
п-АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТА ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

p-Аминобензой кислота оксиллар таркибига кирмайдиган ароматик аминокислота бўлиб, рангсиз кристалл модда. У *p*-нитробензой кислотани қайтариш орқали олинади:



Ароматик аминокислоталарнинг эфирлари огрикни колдирувчи таъсир кўрсатади. Бу таъсир айниқса *para*-хосилаларда кенг намоён бўлади. Тиббиётда *p*-аминобензой кислота этил эфири (I) а несте-зин, β -диэтиламиноэтил эфири (II) эса новокаин номи билан огрикни колдирувчи восита сифатида кенг ишлатилади. Бу эфирлар хлоргидрат тузи ҳолида ишлатилади, чунки туз ҳолида улар сувда яхши эрийди.

Шунингдек, *p*-бутиламинобензой кислота диметиламиноэтил эфирининг хлоргидрат тузи (III) дикаин номи билан кўз, кулок, томок, бурун касалликларини даволашда огрик колдирувчи восита сифатида қўлланади. *p*-Аминобензой кислота диэтиламиноэтила-мидининг хлоргидрат тузи (IV) эса новокаинамид номи билан аритмияга қарши восита сифатида ишлатилади:



Анестезин ва новокаиннинг огрикни колдирувчи восита таъсири илгари тиббиёт амалиётида қўлланган кокаиннинг шундай таъсирдан кам. Аммо ҳозир кокаиннинг ишлатилиши чеклаб қўйилган, чунки кокаин сурункали қўлланганда организм унга ўрганиб қолади.

p-Аминобензой кислота колдиги яна дармондори модда — фоли кислота молекуласининг таркибига киради:

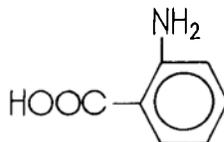


ФОЛИ КИСЛОТА

Кислотанинг номи унинг исмалок баргидан (латинча folium — барг) олинганлиги билан боғлиқ.

Фоли кислота — сариқ ёки сарғиш-зарғалдоқ гигроскопик кристалл модда. Сувда ва спиртта деярли эримайди, ишқор эритмаларида яхши эрийди. Фоли кислота янги узилган сабзавотларда (ловия, помидор, исмалок), яшил баргларда, шунингдек ҳайвонлар жигари ва буйрагида учрайди. Бу бирикма нуклеин кислоталар ва оксиллар метаболизмида муҳим роль ўйнайди, организмнинг ўсишини бошқаради. Тиббиётда жигар касалликларини, камқонликнинг баъзи бир турларини даволашда қўлланади.

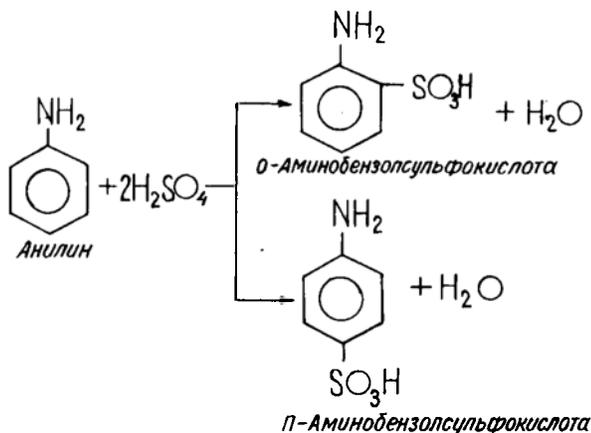
o-Аминобензой ёки антранил кислота



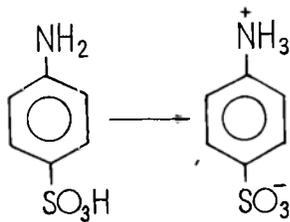
кристалл модда бўлиб, уни *o* — нитробензой кислотани водород билан қайтариб олиш мумкин. Антранил кислота бўёқ ва доривор моддалар синтезида ҳамда озик-овқат саноатида кенг ишлатилади.

СУЛЬФАНИЛ КИСЛОТА ВА УНИНГ АМИДИ. СУЛЬФАНИЛАМИД ДОРИВОР МОДДАЛАРИ

Сульфанил кислота ёки *p*-аминобензолсульфо кислота анилинни сульфолаб олинади:



У ўз молекуласида асосли хоссага эга бўлган — NH₂ гуруҳ, кислотали хоссага эга бўлган — SO₃H гуруҳ сақлагани учун амфотер хоссага эга ва бииоляр ион ҳолида бўлади:



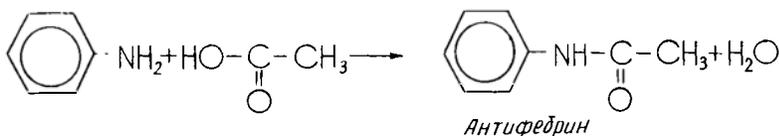
тиббийда стрептоцид номи билан қўлланади. Стрептоцид сульфаниламидлар деб аталадиган антибактериал таъсирга эга бўлган дори моддаларнинг асоси ҳисобланади. Сульфаниламид 1908 йили синтезланган бўлиб, унинг антибактериал таъсирга эга эканлиги 1935 йили аниқланган. У турли стрептококк ва пневмококк микробларини йўқотишда, унинг ҳосилалари эса юқумли касалликларни даволашда ишлатилади.

Норсульфазол, этазол, сульфапиридазин, сульфазин, сульфади-метоксин, сульфодемезин сульфаниламид ҳосилалари бўлиб, улар

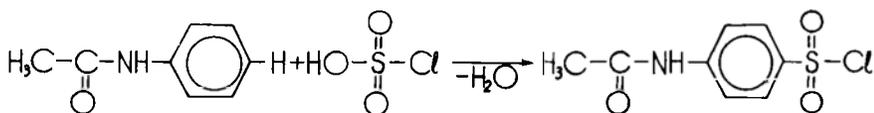
молекуласи учун $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}-\text{NH}_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ сульфамид гуруҳ хосдир.

Стрептоцид доришунослик саноатида кўп микдорда синтез қилинади. Бу синтез бир неча босқичда амалга оширилади:

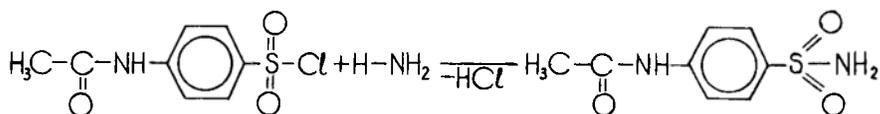
1) анилин молекуласидаги аминогуруҳни «ҳимоя қилиш» мақсадида анилин ацетилланиб антифебринга ўтказилади:



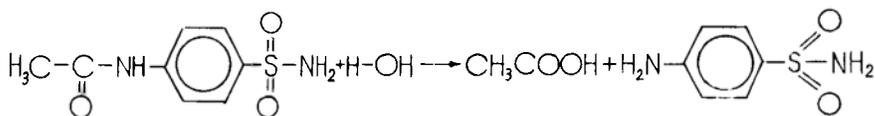
2) антифебринга хлорсульфон кислота таъсир эттирилади. Бунда п-ҳолатдаги водород хлорсульфон кислотанинг колдигига ўрин алмашинади.



3) ҳосил қилинган бирикмага аммиак таъсир эттирилса, хлорсульфон кислота колдигидаги галоген аминогурӯҳга алмашинади ва сульфамид ҳосил бўлади.

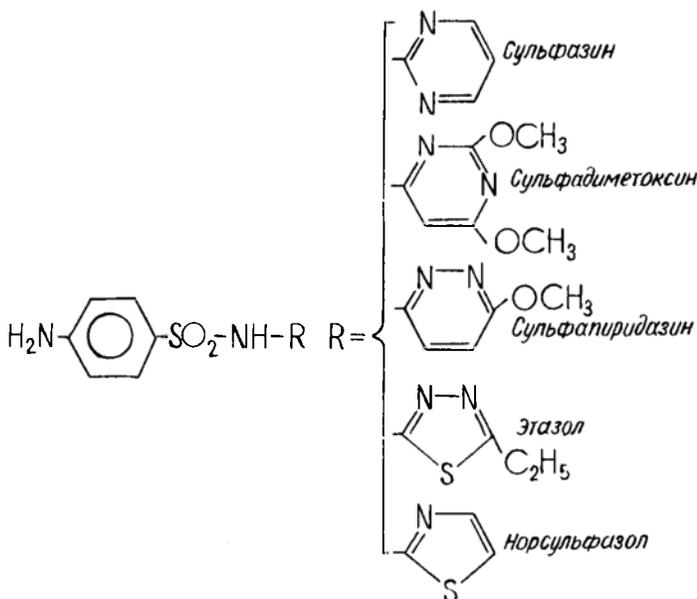


4) олинган амид суюлтирилган кислоталар иштирокида гидролизланса, стрептоцид ва сирка кислота ҳосил бўлади.

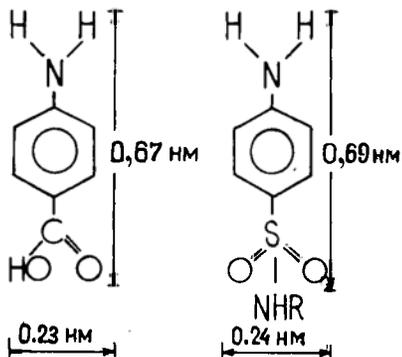


Агар стрептоцидни эмас, балки бошқа сульфаниламид моддаларни синтез қилиш лозим бўлса, у ҳолда реакциянинг 3- боскичида п-ацетаминобензолсульфохлоридга аммиак эмас, балки тегишли амин $\text{R}-\text{NH}_2$ таъсир эттирилади.

Стрептоциднинг қўшимча зарарли таъсир қилиш хусусияти мавжудлиги сабабли кейинги йилларда стрептоцид ўрнида унинг ҳосилалари кенг қўлланилмоқда. Бу ҳосилалар ичида гетеро ҳалқали бирикмалар колдигини сақлаган сульфаниламид моддалари энг катта фаолликни намоён қилади. Масалан:

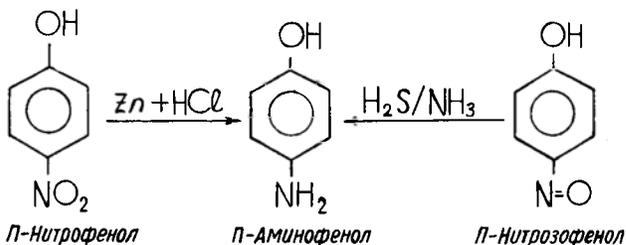


Сульфаниламид моддаларнинг антибактериал таъсири уларнинг *p*-аминобензой кислотага нисбатан **антиметаболит** эканлигига асосланган. Бунинг сабаби, *p*-аминобензой кислота микроорганизмларда фоли кислотанинг биосинтезида иштирок этади. Сульфанил кислота амиди тузилиши жиҳатдан *p*-аминобензой кислотага жуда ўхшаш, шунинг учун инсонга сульфаниламид моддаси берилганда сульфаниламид қисми *p*-аминобензой кислота ўрнига кириб, фоли кислота биосинтезини тўхтатиб қўяди. Фоли кислотасиз микроорганизмлар яшай олмайди ва улар ўлимга маҳкум бўлади.



***p*-АМИНОФЕНОЛ ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ**

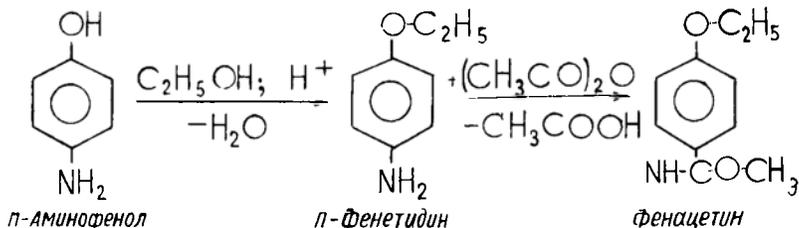
Анилин молекуласи халқасидаги водород атомлари гидроксилга алмаштирилса, турли аминофеноллар ҳосил бўлади. Уларнинг ичида энг аҳамиятлиси *p*-аминофенолдир. *p*-аминофенол *p*-нитрофенол ёки *p*-нитрозофенолни кайтариб олинади:



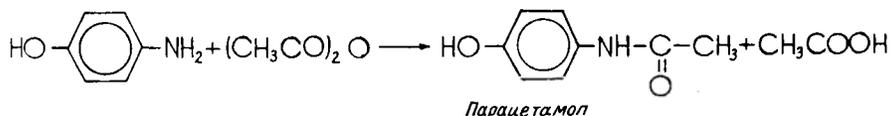
p-Аминофенол амфотер бирикма, у кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам тузлар ҳосил қилади, сувда яхши эрийди. $+M$ — таъсир туфайли гидроксил ва аминогруҳлар халқадаги электрон зичликни кўпайтириб *p*-аминофенолнинг реакция қобилиятини оширади. *p*-Аминофенол жуда осон оксидланадиган модда, шунинг учун ҳам у фотографияда очилтиргич сифатида кенг ишлатилади. *p*-аминофенол ҳам аминогруҳ, ҳам фенол гидроксيلي ҳисобига турли-туман реакцияларга киришиб, ҳар хил бирикмалар

ҳосил қилади. Улар ичида энг аҳамиятлиси *n*-фенетидин, фенацетин ва парацетамолдир.

n-Аминофенол этил спирт билан этерификация қилинса, *n*-аминофенолнинг этил эфири, яъни *n*-фенетидин ҳосил бўлади. *n*-Фенетидин ацетилланганда иситма туширадиган ва оғрикни қолдирадиган модда фенацетин олинади.



Парацетамол *n*-аминофенолнинг *N*-ацетилли ҳосиласидир. Уни олиш учун *n*-аминофенол сирка ангидрид билан ацетилланади:



Парацетамол тиббиётда оғрикни қолдирувчи ва иситмани туширувчи модда сифатида кенг ишлатилади.

ХIII б о б

БИОЛОГИК МУҲИМ ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ ТАСНИФИ ВА УМУМИЙ ТАЪРИФИ

Молекуласида углерод атомларидан ташқари бир ёки бир неча бошқа элемент атомлари бўлган ёпиқ занжирли бирикмалар гетероҳалқали бирикмалар дейилади. Ҳалқадаги углероддан бошқа элемент атомлари гетероатомлар (грекча гетерос — ҳар хил, турли демақдир) дейилади. Гетероҳалқанинг ҳосил бўлишида икки ва ундан ортик валентли ҳар бир элемент иштирок этиши мумкин деб айта оламиз. Лекин гетероҳалқали бирикмалардан энг барқарори, кенг тарқалгани, яхши ўрганилгани ва аҳамиятлиси таркибида азот, кислород ва олтингугурт сақлаган гетероҳалқали бирикмалардир. Гетероҳалқали бирикмаларнинг ҳалқалари уч-, тўрт-, беш-, олти- ва ҳоказо аъзоли бўлиши мумкин. Гетероҳалқали бирикмаларнинг беш ва олти аъзоли ҳалқадан ташқил топганлари кенг тарқалган. Бунинг сабаби шуки, беш ва олти аъзоли ҳалқалардан иборат моддалар барқарор бўлади, чунки беш ва олти аъзоли ҳалқаларда Байер назариясига биноан кучланганлик энг кам бўлади.

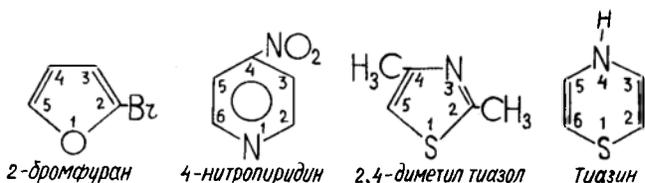
Бундан ташқари, гетероҳалка ҳосил бўлишида иштирок этган гетероатом ёки гетероатомларнинг сонига кўра, гетероҳалқалар бир-, икки-, уч- ва ҳоказо гетероатомли бўлиши мумкин. Гетероҳалқали бирикмаларнинг ҳалқалари яна тўйинган ва тўйинмаган, оддий ёки конденсатланган бўлади.

Ушбу курсда биз беш ва олти аъзоли бир ва икки гетероатомли гетероҳалқали бирикмалар ҳамда уларнинг бензол ҳалқаси билан конденсирланишидан ҳосил бўлган системалар билан танишамиз.

Гетероҳалқали бирикмаларнинг аҳамияти ниҳоятда катта. Қонгеми, яшил ўсимликларнинг хлорофилли, нуклеин кислоталар, кўпгина дармондорилар, антибиотиклар, алкалондлар ва бир қатор дорилар, бўёқлар, инсектицидлар молекуласида гетероҳалқалар сақланади.

Гетероҳалқали бирикмалар ҳам очик занжирли бирикмалар, ароматик бирикмалар каби галогенли ҳосилалар, спиртлар, альдегидлар, кислоталар ва ҳоказо ҳосилаларга бўлинади.

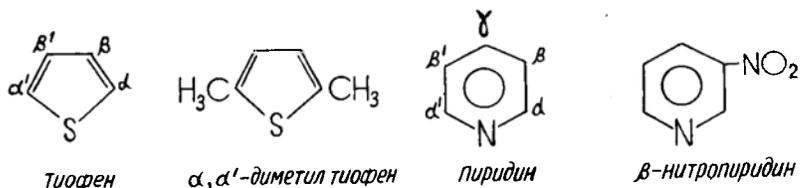
Одатда, гетероҳалқали бирикмаларнинг эмпирик номлари — пиррол, тиофен, пиридин ва бошқалар кенг ишлатилади. Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра номлашда ҳам гетероҳалқанинг эмпирик номи асос қилиб олинади, ҳалқадаги ўринбосарларнинг ҳолати эса рақам билан кўрсатилади. Конденсатланмаган гетероҳалқали бирикмаларда ҳалқадаги атомларни тартибли рақамлаш гетероатомдан бошланиб, гетероатом бир рақами билан белгиланади. Масалан:



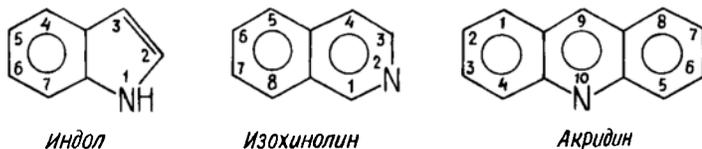
Агар ҳалқада бир неча ҳар хил гетероатомлар бўлса, унда аввал O га 1, кейин S га 2, сўнгра N га 3 рақамлар қўйиб чиқилади, яъни уларни тартибли рақамлаш кислороддан бошланиб, охири азотда тамом бўлади.

Гетероҳалқада иккиламчи ва учламчи азот атомлари бўлса, иккиламчи азот I рақами билан белгиланади. Демак, икки ва ундан ортик гетероатомли гетероҳалқалар O, S, NH, N- тартибига риоя қилинган ҳолда тартибли рақамланади (юқоридаги формулаларга қаранг).

Бир гетероатомли гетероҳалқали бирикмаларни рационал номлар мажмуига кўра номлашда ҳам эмпирик номлар асос қилиб олинади. Беш аъзоли гетероҳалқалардаги 2- ва 5- ҳолатлар α , α' - билан, 3- ва 4- ҳолатлар β , β' - билан, олти аъзоли гетероҳалқалардаги 2- ва 6- ҳолатлар α , α' - билан, 3- ва 5- ҳолатлар β , β' - билан, 4- ҳолат эса γ - билан белгиланади:

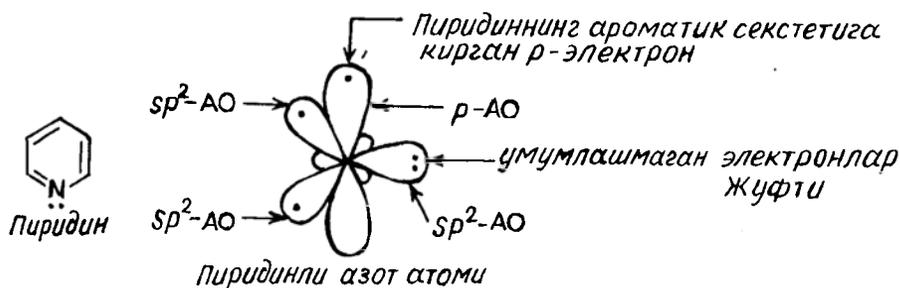


Конденсатланган системада гетероатом ҳалқалар туташган жойда турмаган бўлса, тартибли рақамлаш ҳалқалар туташган жойнинг яқинида турган атомлардан бошланади ва бунда гетероатомга энг кичик рақам тўғри келиши керак:



Агар гетероатом икки томондан карбоҳалқали ҳалқалар билан туташган бўлса, энг катта рақам гетероатомга тўғри келадиган қилиб номерланади (акридин молекуласига қаранг).

Тўйинган гетероҳалқали бирикмалар кимёвий хоссалари жиҳатдан ўзига тўғри келувчи очик занжирли бирикмалардан деярли фарк қилмайди. Беш ва олти аъзоли O, N, S-гетероатомлари сақлаган тўйинмаган гетероҳалқали бирикмалар ароматикликнинг мезонига мос келади. Бирок, молекулада гетероатомнинг мавжудлиги электрон зичлиқнинг нотекис тақсимланишига олиб келади. Гетероатомнинг, масалан, азотнинг, ҳалқага таъсири унинг ароматик секстет ҳосил бўлишида битта ёки иккита p-электрон қўшиганига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Чунончи, пиридин молекуласида азот атоми sp^2 -гибридланган ҳолда бўлиб, унинг учта sp^2 -гибридланган орбиталларидан иккитаси σ -боғларни ҳосил қилади. У ароматик секстет ҳосил бўлишида битта p-электрон билан иштирок этади (35-расм).

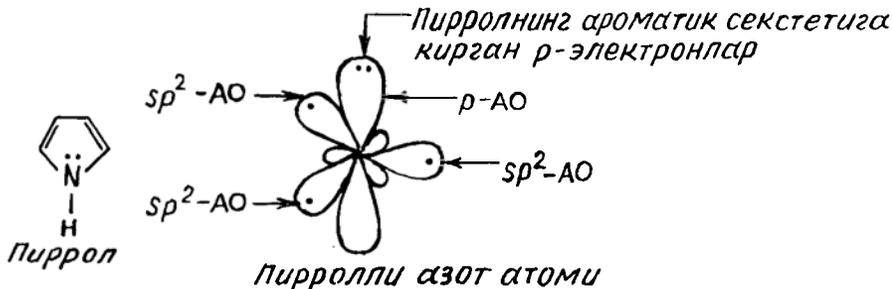


35-расм. Изохи матнда берилган

Ўз-ўзидан тушунарлики, sp^2 -гибридланган орбиталдаги умумлашмаган эркин электронлар жуфти пиридиннинг асос хоссасини белгилайди. Юқорида келтирилган электрон тузилишга эга бўлган азот атоми пиридинли азот атоми деб аташ қабул қилинган. Пиридинли азот атоми углерод атомларига нисбатан кўпроқ электроманфийликка эга бўлгани учун ароматик ҳалқа углерод атомларининг электрон булути зичлигини анчагина камайтиради. Шунинг учун пиридинли азот атоми сақлаган системалар π -етишмовчи системалар дейилади.

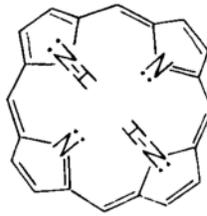
Пиррол молекуласида ароматик секстет ҳосил бўлиши учун азотнинг гибридлашмаган p -орбиталида жойлашган умумлашмаган электронлар жуфти қатнашади. sp^2 -гибридланган орбиталларда жойлашган учта электрон учта σ -боғларни ҳосил бўлишида иштирок этади.

Мана шундай электрон тузилишга эга бўлган азот атоми пирролли азот атоми деб аталади (36-расм). Пиррол молекуласида олти электронли π -булут ҳалқанинг бешта атомида тақсимланган, шунинг учун пиррол π -ортиқча системага киради. π -Ортиқча системаларга яга фуран ва тиофен ҳам киради.



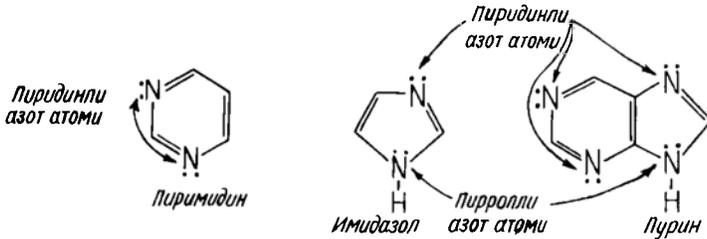
36- расм. Изохи матнда берилган

Пиррол ва унинг қайтарилиш маҳсулотлари ҳар хил табиий бирикмалар таркибига киради. Улар ичида энг аҳамиятлиги порфириинлар бўлиб, порфириинлар хлорофили ва қон гемининг асосини ташкил этади. Порфириинлар асосида, ўз навбатида, ароматик табиатли гетероҳалқали система — порфин ётади. Порфиннинг ясси макроҳалқаси 26 та π -электрондан ташкил топган ўзаро таъсирлашган системадир (11 та қўш боғ ва 2 та пирролли азот атомларининг умумлашмаган электронлар жуфти). Мезомер энергиянинг катта қиймати (840 кДж/моль) порфиннинг юқори даражада турғунлигини кўрсатади.



Порфин

Биз шу бобда ўрганадиган пиримидин, имидазол ва гетеро халкалардан ташкил топган конденсатланган система — пурин ҳам ароматик хоссага эга бўлган бирикмалардир:

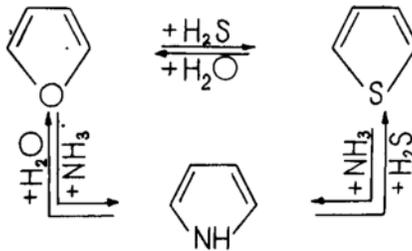


Бу гетероҳалқали ароматик бирикмалар юқори термодинамик тургунликка эга, шунинг учун ҳам уларнинг муҳим биологик полимерлар — нуклеин кислоталарнинг тузилиш бирликлари сифатида иштирок этишининг ажабланарли жойи йўқ.

БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРО ҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР.

БИР ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРО ҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

Бир гетероатомли беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларнинг энг муҳим намояндалари фуран, тиофен ва пирролдир. Ҳар учала гетероҳалқа бир-бири билан узвий боғланган. Россия кимёгари Ю. К. Юрьев пиррол, фуран ва тиофен осон бир-бирига айланишини кўрсатади, бунинг учун бу моддаларни сув, водород сульфид ёки аммиак билан 400--450°C да катализатор Al_2O_3 иштирокида қиздириш лозим:

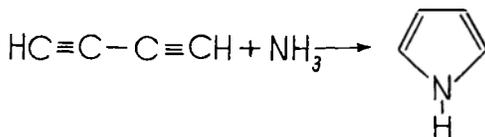


Бу бирикмаларнинг электрон тузилиши ва ароматик хоссаси юқорида кўриб ўтилган эди. Фуран, тиофен ва пирролларнинг тақсимланиш (делокалланиш) энергияси (ДЭ) ҳар хил бўлиб, у фуран учун 67,2 кДж/моль, тиофен учун 117,6 кДж/моль ва, ниҳоят, пиррол учун 88,2 кДж/моль қийматга тенг. Демак, бу беш аъзоли гетероҳалқалардан энг барқарори тиофен бўлиб, у ўз хоссалари билан бензолга энг яқин туради. Аксинча, фураннинг тақсимланиш энергияси энг кичик қийматга эга. Шунинг учун ҳам у баъзи реакцияларда ароматик бирикмалардан кўра очик занжирли диен хоссаларини кўпроқ намоён қилади.

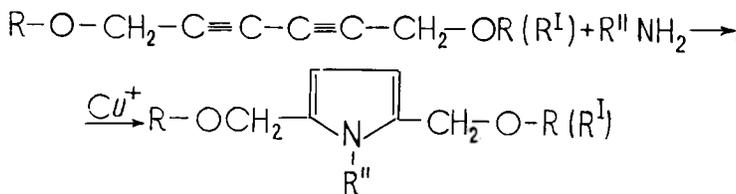
Пиррол, фуран ва тиофен «л- ортиқча» гетероҳалқаларга кириди, яъни уларнинг ҳалқасида электрон зичлик катта, шунинг учун ҳам, бу бирикмалар электрофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан осон киришади.

Пиррол. Беш аъзоли бир гетероатомли гетероҳалқалар ичида пиррол энг муҳим аҳамиятга эга. У ёғсизлантирилган суякларни курук ҳайдаш билан ҳосил қилинади. Пиррол, шунингдек, суяк мойидан ҳам ажратиб олиниши мумкин. Саноатда пиррол Юрьев усули билан фуранга аммиак таъсир эттириб олинади.

Ҳозирги кунда пиррол диацетиленга аммиак таъсир эттириб олинмоқда:



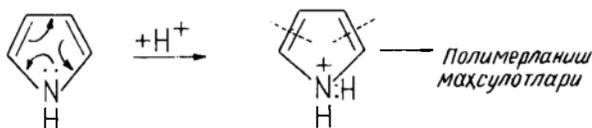
Пирролнинг алмашинган 1, 2, 5-учҳосилалари эса қуйидаги дипропаргил эфирларга бирламчи аминлар таъсир эттириб олинади:



Пиррол — 130°C да қайнайдиган, сувда эримайдиغان рангсиз суюқлик, ҳавода қўнғир тусга кириди (оксидланади). Пирролнинг хиди хлороформ хидини эслатади.

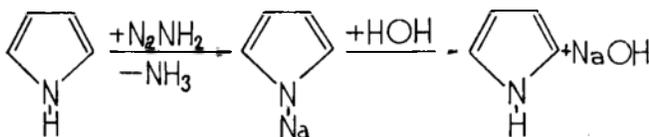
Пиррол бир вақтнинг ўзида ҳам кучсиз асосли, ҳам кучсиз кислотали хоссага эга. Пирролнинг жуда кучсиз ифодаланган асосли хоссасини азот атомидаги эркин электронлар жуфтнинг ҳалқадаги иккита конъюгирланган қўш боғларнинг л- электронлари билан ўзаро таъсирлашуви билан тушунтириш мумкин. Бундай таъсирлашув натижасида ҳалқа «ароматик табиатга» эга бўлиб қолади ва оқибатда протоннинг азот атомига бирикиши қийинлашади.

Кучли кислоталар пирролни жуда тез смолага айлантиради, бунда пиррол полимерланади. Бу ходисани ацидофоблик дейлиб, кучли кислоталар таъсирида полимерланадиган моддалар эса ацидофоб моддалар дейлади. Кучли кислоталар пирролга таъсир қилганда кислота протони гетероатомнинг электронлар жуфтига бирикади, натижада электронларнинг «ароматик секстетиги» бузилади, ароматик хосса йўқолади ва пиррол худди конъюгирланган диен бирикмалар каби полимерланади:

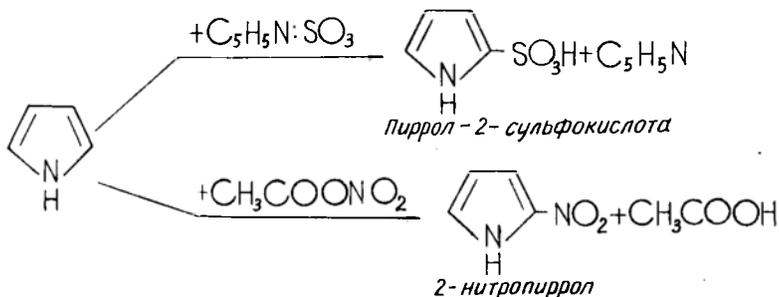


Пиррол ва унинг ҳосилалари ароматик хоссаларни яққол намоён қилади: осон галогенланади, нитроланади ва сульфоланади.

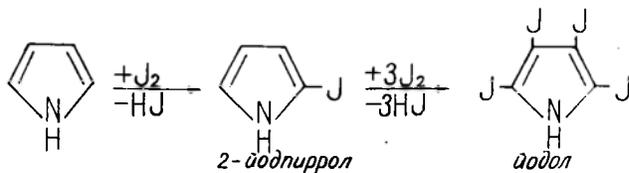
Юқорида айтиб ўтилганидек, пиррол «ацидофоб» бўлгани учун сульфолаш ва нитролашда N-пиридинсульфотриоксид ва ацетилнитрат ишлатилади:



Пирролнинг кучсиз кислотали хоссаси унинг натрий, калий, натрий амид, кучли KOH эритмаси таъсирида имин гуруҳидаги (-NH) водородни металлга алмашишида намоён бўлади. Бунда ҳосил бўладиган пирролнатрий ёки пирролкалий сув билан осон парчаланиб, яна дастлабки пиррол ва ишқорий металл гидроксидига айланади:

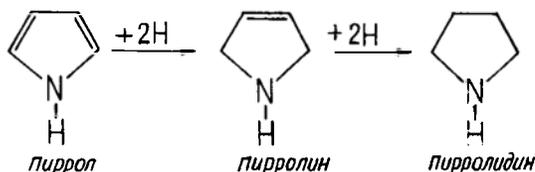


Галогенланганда, масалан, йодланганда, дастлаб 2-йодпиррол, сўнгра эса 2, 3, 4, 5-тетрайодпиррол ҳосил бўлади:



2, 3, 4, 5- тетраiodпиррол тиббиётда йодол номи билан антисептик модда сифатида ишлатилади.

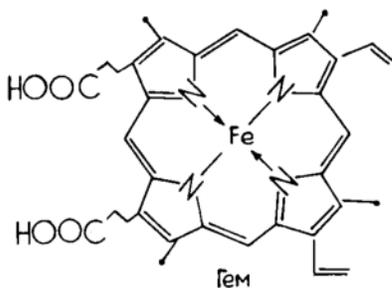
Пиррол юмшоқ шароитда ($Zn + HCl$) қайтарилганда молекулага иккита водород атоми бирикиб пирролин ёки дигидропиррол ҳосил бўлади. Кучлироқ қайтарилиш шароитида (масалан, HJ таъсир эттирилганда) тўлиқ гидрогенланиш кетиб пирролидин ёки тетра-дигидропиррол ҳосил бўлади:



Иккита водород атоми бирикиши натижасидаёк, яъни пирролин ҳосил бўлгандаёк, гетероҳалқанинг хоссаларида кескин ўзгариш содир бўлади: пирролнинг ароматик хоссаси, шунингдек унинг кучсиз асосли хоссаси йўқолади, ҳосил бўлган пирролин тўйинмаган ёғ қатори аминларига ўхшаш кучли асосли хоссага эга. Пирролидин эса тўйинган аминларнинг хоссаларига эга бўлган кучли асосдир. Пирролидин $88^\circ C$ да қайнайди, сувда эрийдиган суюқлик. Пирролидин ҳалқаси никотин, атропин, кокаин каби алкалоидлар молекуласида, шунингдек оксилларнинг тузилишида иштирок этадиган баъзи бир аминокислоталар молекуласида сақланади. Илгари айтиб ўтилганидек, пиррол ва унинг қайтарилиш маҳсулотлари табиий бирикмалар бўлган порфиринлар таркибига кириди. Порфиринлар асосида ароматик табиатли гетероҳалқали система — порфин ётади (373- бет). Порфиринлар — порфин ҳосилалари бўлиб, уларда пиррол ҳалқасидаги водородлар турли гуруҳлар ($-CH_3$, $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH_2-COOH$) га қисман ёки тўлиқ алмашинган бўлади. Порфиринлар табиатда металлар билан комплекс бирикмалар ҳолида учрайди. Порфириннинг магний метали билан ҳосил қилган комплекси хлорофилл молекуласининг асосида ётади. Порфиринларнинг темир метали билан ҳосил қилган комплекслари гемопроteidларнинг простетик гуруҳи вазифасини ўтайди. Гемопроteidларга кислород ташувчи оксиллар, жумладан гемоглобин, цитохромлар ва каталаза, пероксидаза каби баъзи бир ферментлар кириди.

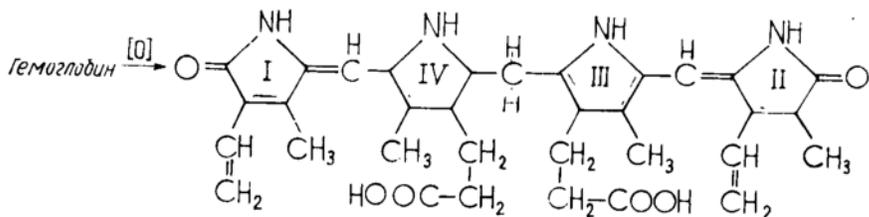
Икки валентли темир иони сақловчи порфирин ҳосилалари гемлар деб аталади. Гемоглобиннинг оксил бўлмаган қисми гем гемларга

мисол бўлиши мумкин. Гем молекуласида пиррол ҳалқаларининг тўртта азот атоми ясси квадрат ҳосил қилиб, унинг ўртасида темир жойлашган бўлади:



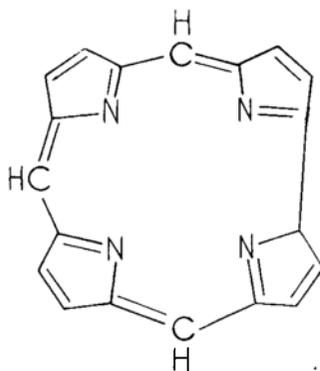
Цитохромлар организмда электронларни оксидланаётган субстратдан кислородга ташиydi.

Пиррол ядроси ўт суюқлиги пигментлари таркибига ҳам киради. Ўт суюқлиги пигментлари ўз навбатида организмда гемоглобиннинг биологик оксидланиши натижасида ҳосил бўлади. Бунда пиррол ҳалқалари ёпиқ ҳалқа тарзида бириккан тетрапиррол система узилиб, чизикли тарзда боғланган тетрапиррол системага ўтади. Ўт суюқлиги пигментларининг намояндаси бил и рубин д и р :



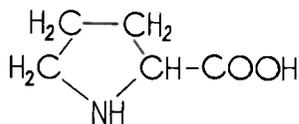
Билирубин - зарғалдоқ рангли модда, сувда эримайди, аммо ишқорларда осон эрийди. Сарик касаллигида гем сақловчи оксилларнинг ҳаддан ташқари кўп парчаланиши натижасида қонда ўт суюқлиги пигментлари, жумладан, билирубин кўпайиб кетади, бу эса терининг сарғайиб кетишига олиб келади.

Коррин ҳалқаси порфин ҳалқаси каби ёпиқ тетрапирролли системани сақлайди, бироқ порфиндан фарқли равишда иккита пиррол ҳалқалари ўзаро углерод атоми билан эмас, балки бевосита бириккандир:



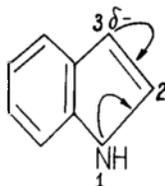
Коррин ҳалқаси V_{12} дармондори молекуласининг таркибига кириб, унинг тўртта азот атоми кобальт билан боғланган бўлади. Кобальт эса ўз навбатида цианид гуруҳ билан боғланган, шунга кўра V_{12} дармондори яна цианкоболамин деб ҳам аталади. V_{12} дармондори таркибида яна рибофураноза, бензимидазол ҳалқаси, фосфат кислота қолдиғи ва баъзи бир бошқа қолдиклар сақланади. V_{12} дармондори организмда нормал қон ишлаб чиқариш учун зарур. У, шунингдек, кичик миқдорда хавфли консизликни даволашда ҳам қўлланилади.

Пролин ёки α -пирролидинкарбон кислота — оксил моддаларнинг гидролизидида ҳосил бўладиган аминокислотадир:



Пролин, шунингдек, ҳар хил усуллар билан синтез қилинган. Табиий пролин $220-222^{\circ}C$ да суюқланади, қутбланган нур текислигини чапга буради. Пролин қолдиғи қимматбаҳо антибиотик модда — С грамицидини молекуласининг таркибига киради.

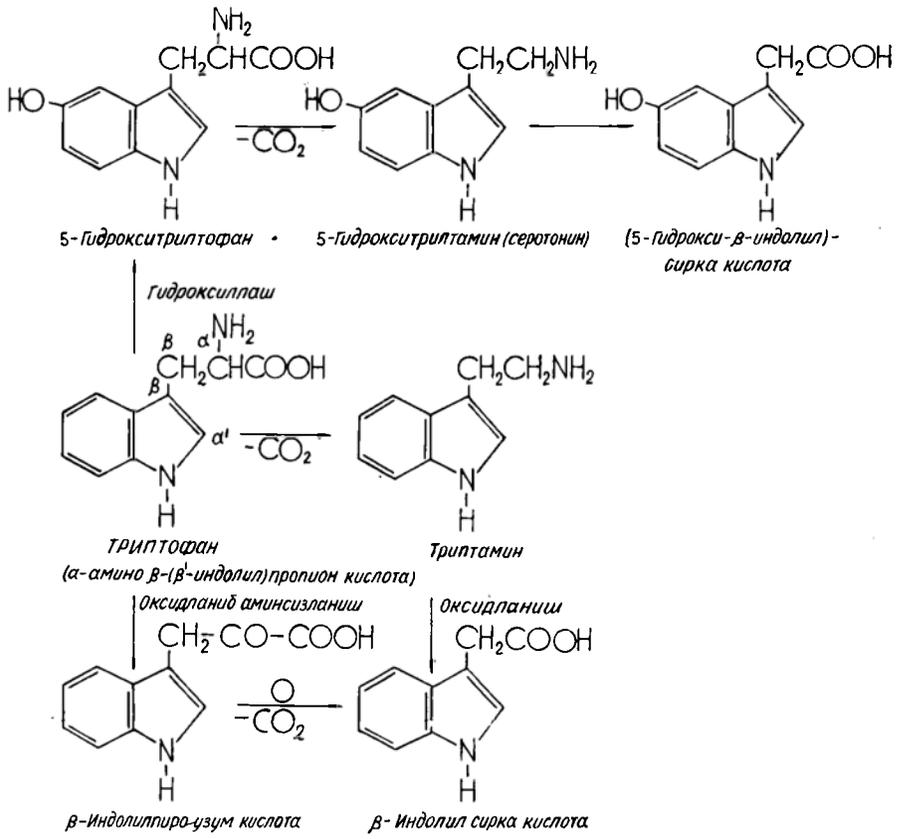
Индол. Қатор муҳим бирикмаларда пиррол ҳалқаси бензол ҳалқаси билан конденсирланган ҳолда учрайди. Бундай конденсатланган система индол ёки бензпиррол деб аталади:



Индол 52°C да суюкланадиган рангсиз кристалл модда, у тошкўмир смоласида ва жасмин, апельсин, оқ акация гулларининг эфир мойлари таркибида учрайди. Индол ароматик хоссага эга. Унинг умумлашган π-системаси 10 та π-электрондан (4n+2, n=2) ташкил топган. Кимёвий хоссалари бўйича индол пирролга жуда ўхшаш. У амалда асосли хоссага эга эмас, ацидофоб, кучсиз кислотали хоссага эга, ҳавода оксидланиши туфайли қораяди. Индол электрофил ўрин олиш реакцияларига фаол киришади, бунда биринчи навбатда пиррол ҳалқасининг β-ҳолатдаги водород ўрин алмашинади.

Индол ҳалқаси катор биологик фаол бирикмалар молекуласида учрайди.

Триптофан — α-амино-β-(β'-индолил) — пропион кислота ўсимлик ва ҳайвон организмдаги полипептидлар таркибига кирувчи аминокислота. У энг муҳим алмашинмайдиган аминокислота бўлиб, инсон овқатининг зарурий қисмидир. Триптофан метаболизмининг



37- расм. Триптофан метаболизмининг йўналишлари

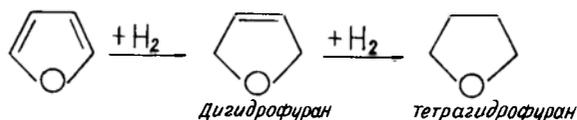
муҳим йўналишида (37- расм) триптофан дастлаб гидроксиланиб 5- гидрокситриптофанга ўтади. Кейин 5- гидрокситриптофан декарбоксилланиб 5- гидрокситриптамин (серотонин) га айланади. Серотонин ҳаётий жараёнларда сезиларли роль ўйнайди. У бош мия нейромедиаторларидан бири деб тахмин қилинади. Организмда серотонин алмашинувининг бузилиши шизофрения касаллигининг келиб чиқишига сабаб бўлади. Нормал ҳолатда серотонин (5- гидроксиг-β- индолил) — сирка кислотাগача оксидланади ва сийдик билан организмдан чиқариб юборилади.

Триптофан метаболизмининг бошқа йўналишида у β- индолилсирка кислота (гетероауксин) га айланади. Бу эса ўз навбатида қуйидаги икки усул билан амалга оширилади. Биринчи ва асосий усул бўйича триптофан дастлаб оксидланиб аминсизланади. Бунда β- индолилпироузум кислота ҳосил бўлади. Бир вақтнинг ўзида β- индолилпироузум кислота шу шароитда декарбоксилланиб β- индолилсирка кислотага айланади. Иккинчи усулда триптофан аввал триптаминга айланиб, сўнгра триптаминдан β- индолилсирка кислота ҳосил бўлади.

Гетероауксин ўсимликлар дунёсида ўсимликлар гормони вазифасини бажаради. Гетероауксин ўсимликлар ўсишини тезлаштирувчи табиий моддалар гуруҳига киради ва қишлоқ хўжалигида кенг қўлланилади.

Фуран. Фуран ва унинг ҳосилалари пиррол ва унинг ҳосилаларини эслатади. Фуран хлороформ ҳидли, рангсиз, ҳаракатчан суюқлик, 32°C да қайнайди, сувда эримайди, ҳавода оксидланиб қораяди. Фуран электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади. У ҳам ацидофоб бирикма, шунинг учун нитролаш ва сульфолаш реакцияларида минерал кислоталар эмас, балки N- пиридинсульфотриоксид ва ацетилнитрат қўлланилади. Бунда ўринбосарлар пирролдаги каби α- ҳолатга боради.

Фуран никель катализатори иштирокида гидрогенланиб тетрагидрофуранга айланади:

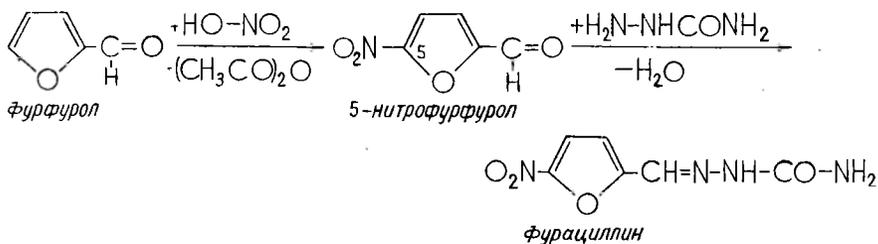


Тетрагидрофуран очик занжирли оддий эфир хоссаларига эга бўлиб, инерт эритувчи сифатида кенг ишлатилади. У ароматик хоссага эга эмас.

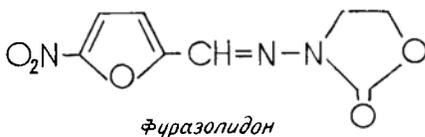
Фурфурол — фураннинг муҳим ҳосиласидир. У пентозаларни кислоталар билан қиздирилганда ҳосил бўлади (348- бетга қаранг). Фурфурол мойсимон суюқлик, сувда ёмон эрийди, 162°C да қайнайди, ҳавода осон оксидланиб, қора смолага айланади.

Фуфурол кимёвий хоссалари жиҳатдан бензальдегидга ўхшаш. У альдегидларга хос бўлган ҳамма реакцияларга киришади. Фурфуролдан кучли бактерицид хоссаларга эга бўлган фуран қатори

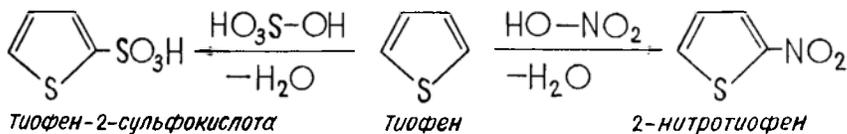
5- нитроҳосилалари синтезланади. Шундай моддалардан тиббиётда фурациллин ва фуразолидон ишлатилади. Фурациллинни синтезлаш учун фурфузол сирка ангидриди иштирокида нитрат кислота билан нитроланиб 5- нитрофурфузолга ўтказилади. Сўнгра 5- нитрофурфузол семикарбазид билан реакцияга киритилиб, фурациллинни ҳосил қилинади.



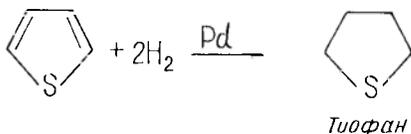
Фуразолидон ҳам фурациллин каби синтезланади, у қуйидаги тузилишга эга:



Тиофен. Тиофен — рангсиз суюқлик. У тошқўмир қатронидан олинади. Тиофен физикавий ва кимёвий хоссалари бўйича бензолга жуда яқиндир. Гетероҳалкали бирикмалар орасида «ароматик» хосса энг кучли намоён бўладигани тиофендир. Чунончи, тиофен молекуласида икки валентли олтингугурт бўлишига қарамай, оксидловчилар таъсирига чидамли, бириктириб олиш реакцияларига қийин, электрофил ўрин олиш реакцияларига эса осон қиришади. У минерал кислоталар таъсирига тургун. Тиоженни тўғридан-тўғри сульфат кислота билан сульфолаш, нитрат кислота билан нитролаш мумкин. Бунда тегишли равишда тиофен-2-сульфокислота ва 2- нитротиофен ҳосил бўлади:



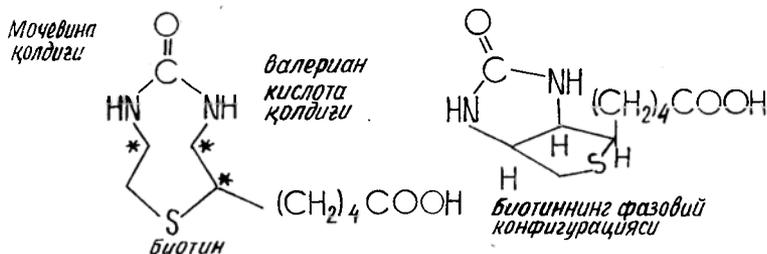
Тиофен палладий иштирокида 2—4-атм босим остида водород бириктириб олиб, тетрагидротиофен — тиофанга айланади:



Тиофан тиббий модда ихтиол таркибида учрайди. Ихтиол яллигланишга қарши, антисептик таъсирга эга. У баъзи бир тери касалликларини, жумладан, сарамасни даволашда ишлатилади.

Тиофан хосилаларига яна биотин (H дармондори) киради. Овқатда биотин етишмаса, организмда оксил ва ёғларнинг алмаши-нуви бузилади ва турли тери касалликлари пайдо бўлади.

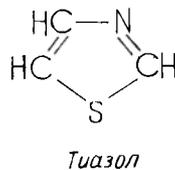
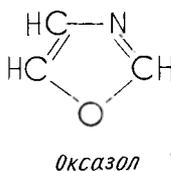
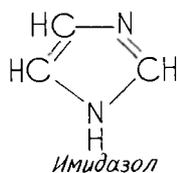
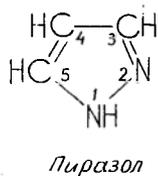
Биотин молекуласи икки ҳалқали система бўлиб, унда α - ҳолатда валериан кислота қолдиги сақлаган тиофан ҳалқаси мочевина билан конденсирлангандир:



Биотин молекуласида учта хираллик маркази бор, шунинг учун унинг саккизта фазовий изомери бўлиши мумкин. Бу изомерлардан фақат табиатда топилган ўнгга бурувчи (+)-биотин биологик фаолликни намоен қилади. (+)-Биотинда хираллик марказлари билан боғланган учала водород атомлари ҳам бир-бирига нисбатан *цис*-конфигурация ҳолатида жойлашган.

ИККИ ВА УНДАН ОРТИК ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОҲАЛҚАЛАР

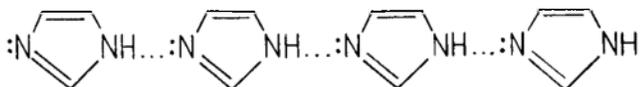
Оралатма кўш боғ тутган беш аъзоли ҳалқада бир неча гетероатом бўлса, бундай ҳалқада электрон зичлик нотекис тақсимланган бўлади. Бу эса ушбу бирикмаларнинг кимёвий хоссаларида акс этади ҳамда электрофил ва нуклеофил ҳужумнинг йўналишини белгилайди. Бу бирикмалар ичида азоллар катта аҳамиятга эга. Энг муҳим азолларга имидазол, пиразол, тиазол ва оксазол киради:



Имидазол ва унинг ҳосилалари. Имидазол 90°C да суюқланадиган, сувда яхши, кутбсиз органик эритувчиларда ёмон эрийдиган каттик модда. Унинг молекуласида иккита азот атоми бўлиб, улардан

бири пирролли азот атоми, иккинчиси — пиридинли азот атомидир (374- бетга қаранг). Пирролли азот атоми имидазолнинг кучсиз кислотали хоссасини белгиласа, пиридинли азот атоми унинг кучсиз асосли хоссаларини белгилайди. Шундай қилиб, имидазол амфотер бирикма бўлиб, у кучли кислоталар билан ҳам, ишқорий металллар билан ҳам туз ҳосил қилади.

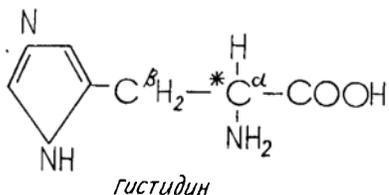
Текширишлар имидазол молекулалари ассоциаланган ҳолда бўлиб, улар орасида молекулалараро водород боғланишлар мавжудлигини кўрсатди. Молекулалараро водород боғланишлар 3- ҳолатдаги азот атомининг эркин электрон жуфти ва 1- ҳолатдаги азот атомининг водороди орасида ҳосил бўлади:



Имидазол ароматик хоссага эга. У электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади осон галогенланади, нитроланади ва сульфоланади. Бунда ўринбосарлар 4- углерод атомига келиб жойлашади.

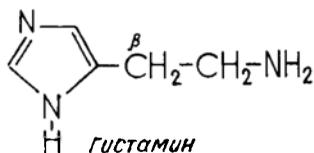
Табиатда имидазолнинг катта биологик аҳамиятга эга бўлган кўпгина ҳосилалари учрайди. α - Аминокислота гистидин ва унинг декарбоксилланиш маҳсулоти гистамин уларнинг энг муҳимларидир.

Гистидин ёки β - имидазолил - α - аланин гетероҳалқали аминокислота бўлиб, оксил моддаларнинг гидролизиди ҳосил бўлади. Гемоглобиннинг оксил қисми — глобинда анчагина миқдорда сақланади. Гемоглобин молекуласида глобин оксили гистидиндаги имидазол қисмининг пиридинли азот атоми ҳисобига гемнинг темир атоми билан боғланади.



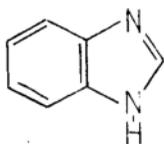
Имидазол ҳалқасининг тузилишидаги ўзига ҳослик гистидиннинг баъзи бир ферментатив реакциялардаги муҳим ролини, жумладан, унинг кислотали (пирролли азот атоми ҳисобига) ва асосли (пиридинли азот атоми ҳисобига) катализни амалга оширишдаги ролини тушунтириб беради.

Гистамин ёки β - имидазолиэтиламин гистидин ферментатив парчаланганда ёки минерал кислоталар билан қиздирилганда ҳосил бўлади:

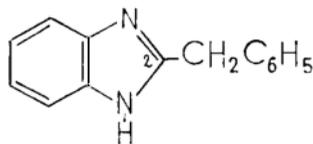


Кучли заҳарли модда, кам концентрацияда кон босимини пасайтириш, кон томирларни кенгайтириш, силлик мускулларни фаоллаш хусусиятига эга.

Бензимидазол — гетероҳалка бўлиб, имидазолнинг бензол билан конденсирланишидан ҳосил бўлган. Бензимидазол ҳалқаси V_{12} дори таркибига, шунингдек, синтетик препарат дибазол таркибига киради. Дибазол кимёвий жиҳатдан 2-бензилбензимидазол бўлиб, кон босимини тушириш таъсирига эга:



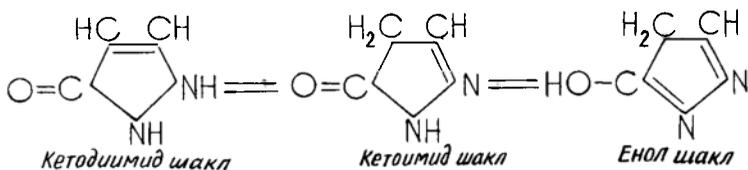
Бензимидазол



2-Бензилбенз-имидазол, дибазол

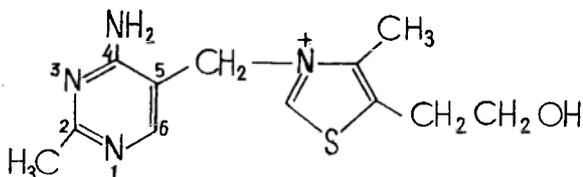
Пиразол ва унинг ҳосилалари. Пиразол — имидазолнинг изомери-дир. У 69°C да суюқланадиган, сувда, спиртда, эфирда ва бензолда яхши эрийдиган пиридин хидли кристалл модда. Кимёвий хоссалари жиҳатдан пиразол имидазолга яқин. Имидазол каби пиразол ҳам амфотер модда, ассоциатлар ҳосил қилади. Пиразол ароматик табиатга эга. У электрофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади. Пиразол тегишли кислоталар таъсирида нитроланади ва сульфоланади, галогенлар таъсирида галогенланиш реакциясига киришади. Бунда ўринбосарлар 4-углерод атомига келиб жойлашади.

Пиразол ҳосилалари табиатда учрамайди, бироқ унинг асосида муҳим доривор воситалар синтезланган. Бу доривор воситаларни пиразолон-5 ҳосилалари деб ҳам юритилади. Тахмин қилинишича, пиразолон-5 қуйидаги таутомер шаклларда бўлиши мумкин:



Пиразолон-5 ҳосилаларидан тиббиётда антипирин, амидопирин ва аналгин ишлатилади. Уларни синтезлаш учун дастлабки модда сифатида ацетосирка эфир олинади. Бунда ацетосирка эфирга

Тиазол ва оксазол — иккита ҳар хил гетероатом сақлаган беш аъзоли гетероҳалқаларнинг намояндалари. Уларни NH гуруҳи олтингурутга ёки кислородга алмашинган имидазол ҳосиласи деб қараши мумкин.



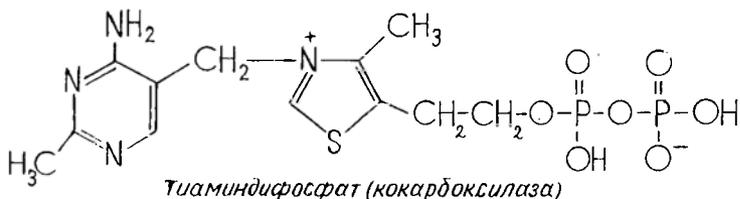
Тиазол ҳалқаси V_1 дармондори (тиамин), кофермент кокарбоксилаза ва доривор модда норсульфазол таркибига киради.

V_1 дармондори — энг муҳим дармондорилар бўлиб, молекуласида метилен гуруҳ оркали бириккан пиримидин ва тиазол ҳалқаларини сақлайди:

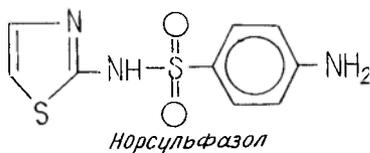
Тиазолдаги азот атоми мусбат зарядланган бўлади (аммонийли азот). Шунинг учун ҳам табиий манбалардан олинган ёки синтезланган V_1 дармондори одатда тўртламчи аммонийли туз (тиаминхлорид ёки тиамин бромид) ҳолида бўлади.

Овқатда V_1 дармондори етишмаслиги Шарқда «бери-бери» деб аталадиган касалликнинг келиб чиқишига олиб келган. Ўтган асрда бу касаллик билан япон балиқчилари кўп оғриганлар, чунки уларнинг овқатланиш рақioni асосан тозаланган гуручдан тайёрланар эди. Кейинчалик V_1 дармондори гуруч донининг қобиғида кўп микдорда сақланши аниқланди.

Организмнинг V_1 дармондорига бўлган эҳтиёжи унинг кофермент кокарбоксилазанинг таркибига кириши билан боғлиқлиги энди бизга маълум. Кокарбоксилаза организмда α -кетоникислоталарнинг декарбоксилланишида ва ацетилкофермент А нинг синтезида иштирок этади. Кокарбоксилаза кимёвий жиҳатдан тиамин билан пирофосфат кислотанинг мураккаб эфиридир, яъни тиаминдифосфатдир:

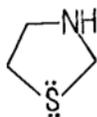


Норсульфазол, бошқа ҳамма сульфаниламид моддалар каби, стрептоцидиннинг ҳосиласидир:

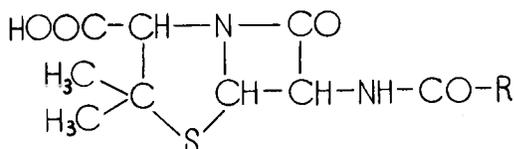


Норсульфазол тиббиётда зотилжам, сўзак, менингит ҳамда стрептококкли сепсис касалликларини даволашда ишлатилади.

Тўлиқ гидрогенланган тиазол — тиазолидин ҳалқаси эса пенициллин молекуласида сақланади:



Пенициллин биринчи марта антибиотик модда сифатида В. А. Манассеин ва Н. Г. Полотебнов томонидан аниқланган. Улар *Penicillium notatum* могорининг йирингли яраларининг битишига ижобий таъсир қилишини кўрсатиб бердилар. Иккинчи жаҳон уруши вақтида инглиз олимлари (Флеминг ва бошқалар) пенициллинни ажратиб олишга ва унинг тузилишини аниқлашга муяссар бўлдилар. Аниқланишича, умумий тузилишга эга бўлган бир неча пенициллин мавжуд бўлиб, улар факат радикал (R) билан фарқланар экан:



Пенициллин К да R = —CH₂—(CH₂)₅—CH₃

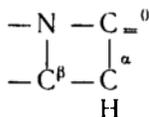
Пенициллин G да R = —CH₂—C₆H₅

Пенициллин F да R = —CH₂—CH=CH—CH₂—CH₃

Пенициллин V да R = —CH₂—OC₆H₅

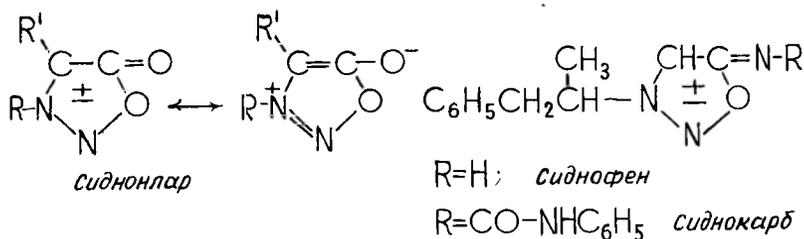
Пенициллин X да R = —CH₂—C₆H₄—OH

Пенициллинлар молекулаларининг асосида ниҳоятда турғун бўлмаган тўрт аъзоли β-лактам ҳалқаси билан конденсирланган тиазолидин ҳалқаси ётади:



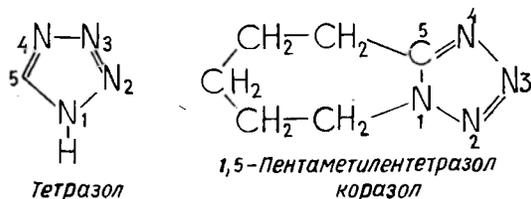
Шунинг учун пенициллин кислоталар таъсирида осон гидролизланади. Феноксиметилпенициллин, яъни радикали —CH₂—OC₆H₅ бўлган пенициллин гоаят муҳимдир, чунки у кислоталарга анчагина турғун ва шу туфайли оғиз орқали қўлланилиши мумкин.

Учта гетероатомли беш аъзоли гетероҳалқаларнинг алоҳида гуруҳига 1, 2, 3-оксадиазол ҳосилалари — сиднонлар кирди. Сиднонлар мезоионли бирикмалар қаторига қиради. Мезоионли бирикмаларнинг тузилишини оддий валент боғлар ёрдамида қониқарли ифодалаш мумкин эмас. Уларнинг тузилиши одатда бир неча ионли формулаларнинг ўртачаси тарзида ифодаланади, масалан:



Баъзи бир сиднонлар тиббиёт амалиётида рухий ҳолатни даволовчи воситалар сифатида қўлланилади. Ана шундай воситаларга сиднонимин ҳосилалари — сиднофен ва сиднокарб киради.

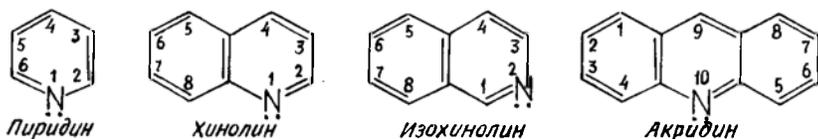
Тўрт гетероатомли беш аъзоли гетероҳалқаларнинг намояндаси тетразолдир. Унинг ҳосиласи — 1,5-пентаметилентетразол, яъни коразол тиббиёт амалиётида марказий нерв системанинг қўзғатувчиси сифатида қўлланилади:



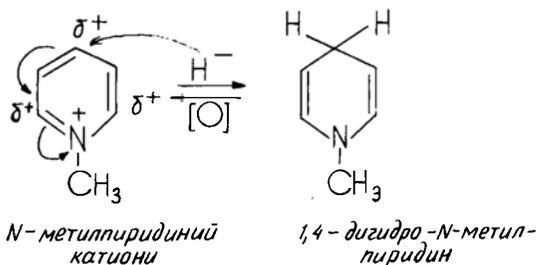
ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

ОЛТИ АЪЗОЛИ АЗОТ АТОМИ САКЛАГАН ГЕТЕРОҲАЛҚАЛАР

Энг муҳим олти аъзоли битта азот гетероатоми сақлаган бирикмалардан бири пиридиндир. Пиридин билан бир қаторда унинг битта ёки иккита бензол ҳалқаси билан конденсирланган системалари ҳам катта аҳамиятга эга. Бундай конденсирланган системалар хинолин, изохинолин ва акридин деб аталади.



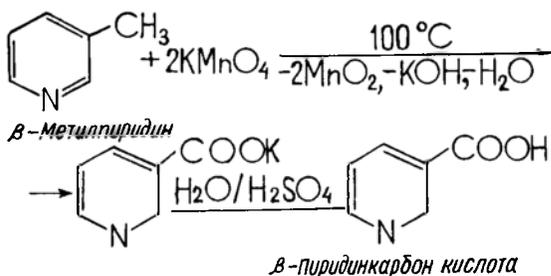
Пиридин ва унинг ҳосилалари. Пиридин C_5H_5N — кучли ёқимсиз хидга эга бўлган, $115^\circ C$ да қайнайдиган рангсиз суюқлик. Пиридин ўзининг гомологлари билан бирга тошқумир катронида сақланади ва ундан ажратиб олинади. У сув билан, шунингдек бир қатор органик эритувчилар билан хоҳлаган нисбатда аралашади. Пиридин захарли модда, унинг буглари инсоннинг нерв системасини оғир жароҳатлайди.



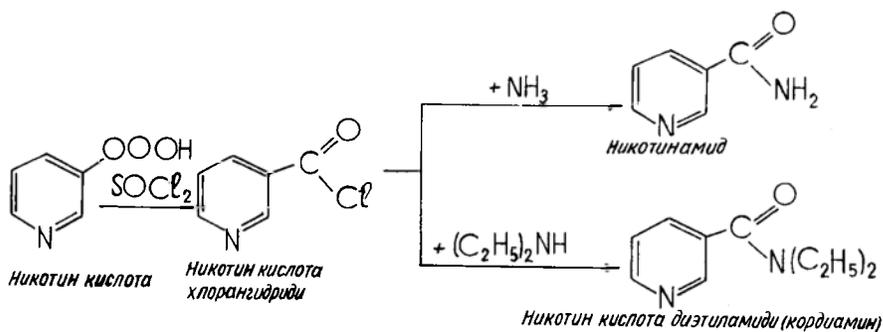
1, 4- Дигидро- *N*- метилпиридинда ароматиклик бузилган, шунинг учун унинг молекуласи турғун эмас ва у қайтар реакция — оксидланиш ҳисобига яна ароматик ҳолатга ўтишга ҳаракат қилади. Натижада оксидланиш-қайтарилиш реакциялари содир бўлади. Бу оксидланиш-қайтарилиш реакциялари таркибига алмашинган пиридиний катиони кирган муҳим кофермент НАД⁺ таъсирининг андозасидир.

Азот углеродга нисбатан кучлироқ электроманфий элемент бўлгани учун ҳалқанинг электрон зичлигини ўзига тортади, натижада углерод атомларидаги электрон булутларининг зичлиги бензол молекуласидаги тегишли электронлар булути зичлигидан камаяди. Шунинг учун ҳам пиридин электрофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан кийин киришади, аммо осон гидрогенланади.

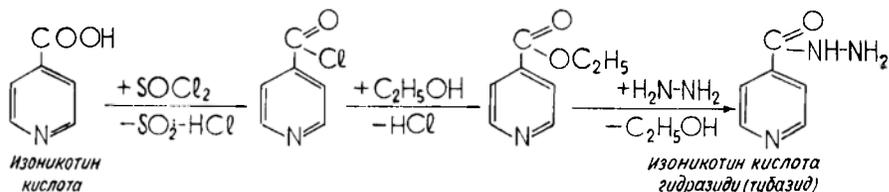
Пиридин ҳалқаси бензол ҳалқаси каби оксидланишга турғун, аммо унинг гомологлари осон оксидланади. Бунда тегишли пиридинкарбон кислоталар ҳосил бўлади. Масалан, β- метилпиридин (β- пиколин) оксидланганда β- пиридинкарбон (никотин) кислотага айланади:



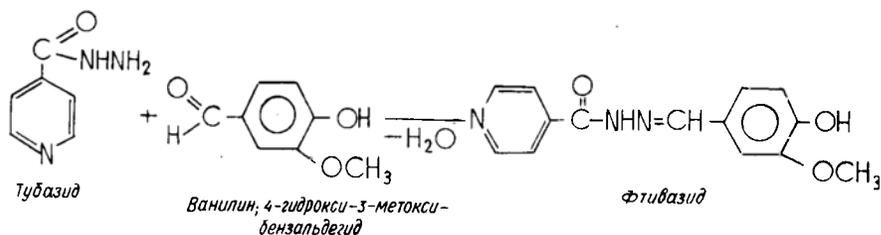
Никотин кислота ва унинг амиди никотинамид тиббиётда пеллагра касаллигини даволашда қўлланиладиган РР дармондорининг иккита шакли сифатида маълум. Никотинамид организмда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини бошқарадиган фермент системалар таркибига кириди. Никотин кислотанинг диэтиламиди — кордиамин эса марказий нерв системасининг фаолиятини уйғунлаштиради. Никотинамид ва кордиамин никотин кислотадан қуйидагича синтезланиши мумкин:



Юқорида β -пиколин оксидланганда никотин кислота ҳосил бўлишини кўрган эдик. Худди шунга ўхшаш γ -пиколин, яъни γ -метилпиридин оксидланса γ -пиридинкарбон кислота, яъни изоникотин кислота ҳосил бўлади. Кейинги вақтда изоникотин кислота ҳосилалари — изоникотиноилгидразидлар катта аҳамият кашф этди. Ана шундай ҳодисаларга мисол қилиб сил касаллигини даволовчи модда тубазид (изониазид) ни кўрсатиш мумкин. Тубазид ёки изоникотин кислота гидразиди қуйидагича синтез қилинади. Бунинг учун изоникотин кислота олиб, унга дастлаб тионил хлорид, сўнгра этил спирт ва нихоят, гидразин таъсир эттирилади:



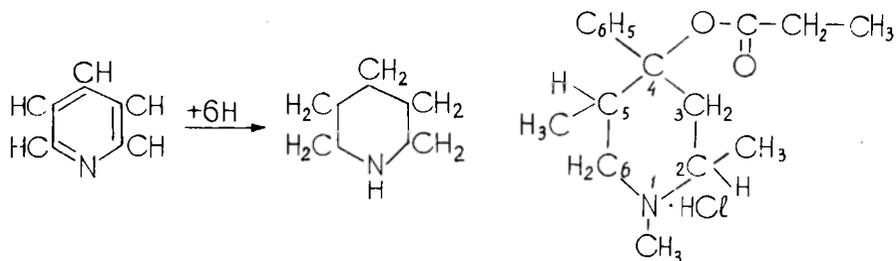
Тубазид анчагина заҳарли. Тубазиднинг заҳарлигини камайтириш учун унга ароматик альдегид ванилин таъсир эттирилади. Бунда ҳосил бўлган гидразон фтивазид деб аталади:



Фтивазиднинг силни даволаш фаоллиги ПАСК ва стрептомициннинг фаоллигидан ҳам юқоридир.

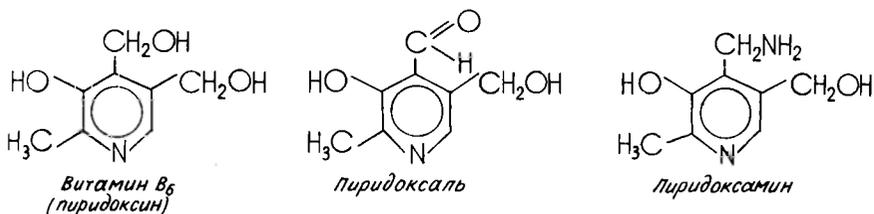
Пиридин каталитик қайтарилганда аста-секин водороднинг бирикиши содир бўлиб, пировардида олтига водород атомларининг

бирикиши натижасида пиперидин ҳосил бўлади. Пиперидин ҳалқаси энг муҳим оғриқ қолдирувчи модда — промедол молекуласининг асосини ташкил қилади:



Промедол кимёвий жиҳатдан 1, 2, 5- триметил-4- фенил-4- пропио-нилоксипиперидин гидрохлориддир.

Пиридин ҳалқаси яна кўпчилик алкалоидларнинг ҳамда В₆ дармондорининг асосида ётади. В₆ дармондори қуйидаги уч турли шаклда бўлади:

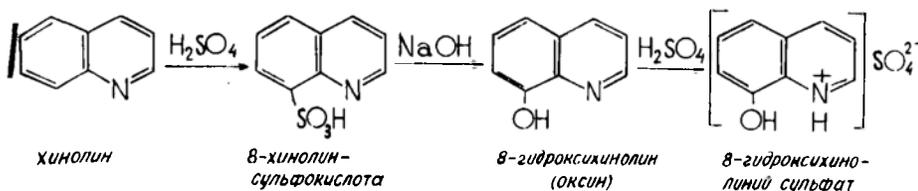


Организмда пиридоксин осон оксидланиб пиридоксалга айланади. Пиридоксаль аминлар билан реакцияга киришиб пиридоксамин ҳосил қилади. Инсон ва ҳайвон организмда оксил алмашинувининг нормал боришида В₆ дармондорининг роли катта.

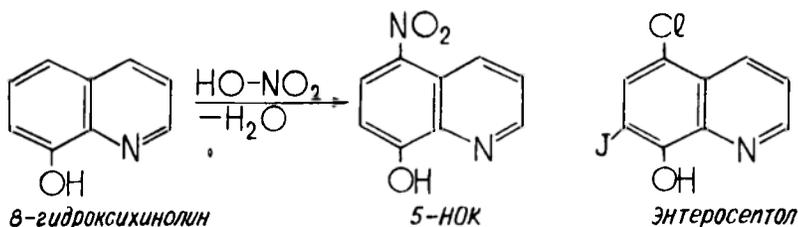
Ниҳоят, пиридиннинг қўйида келтирилган ҳосилалари I — IV ни кўрсатиб ўтамиз. Улардан I ва II эриган кофе ҳидига эга бўлса, III хитой жасмини ҳидига эга. IV модда антибактериал таъсирга эга бўлиб, шампунларга қазғоққа қарши модда сифатида қўшилади:

Хинолин молекуласининг бензол ҳалқасида электрон булутнинг янги пиридин ҳалқасидагига нисбатан юкори. Шунга кўра электрофил ўрин олиш реакцияларида электрофил реагентнинг жуми молекуланинг бензол кисмига, биринчи навбатда 5- ва 8- ҳолатларга йўналади.

Хинолин ҳалқаси баъзи бир алкалоидларнинг ва доривор воситаларнинг таркибига киради. 8- оксихинолин ва унинг ҳосилалари ана шундай доривор воситалардандир. 8- оксихинолинни олиш учун хинолин сульфоланиб 8- хинолинсульфоқислотга ўтказилади. 8- хинолин сулфоқислота ишқор билан қиздирилса, 8- оксихинолин (оксин) ҳосил бўлади. Оксин сульфат тузи ҳолида антисептик восита сифатида қўлланилади:

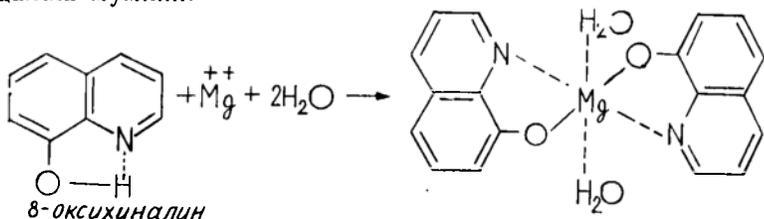


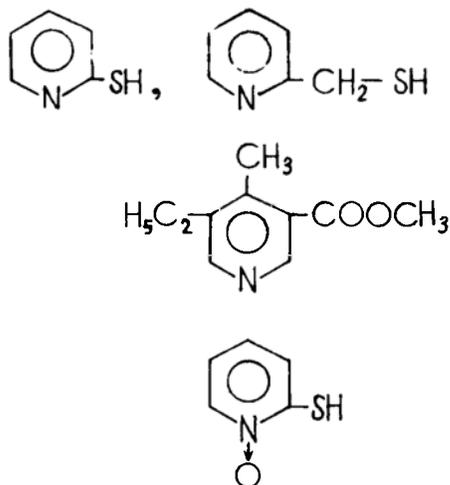
8- Гидроқсихинолинни нитролаш билан олинадиган 8- гидроқсин-5- нитрохинолин (5- НОК) ҳам кучли бактерицид таъсирга эга.



Баъзи бир ичак касалликларини даволашда 8- гидроқсихинолиннинг яна бир ҳосиласи — 8- гидроқсин-7- йод-5- хлорхинолин (энтеросептол) ишлатилади.

8- гидроқсихинолин катори моддаларнинг биологик таъсири асосида бу моддаларнинг баъзи бир металл ионлари билан ички комплекс тузлар (хелатлар) ҳосил қилиш қобилияти ётади. Ана шу усул билан касал кўзгатувчи ичак бактерияларининг яшashi учун зарур бўлган микроэлементларни «боғлаб олинади». 8- гидроқсихинолиннинг магний катиони билан хелат ҳосил қилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

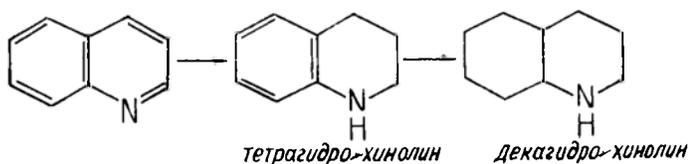




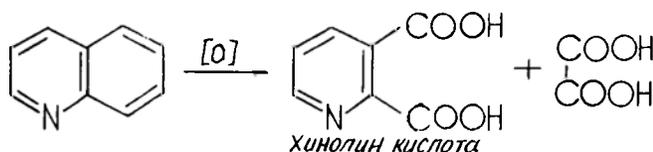
Хинолин. Хинолин тошқўмир катронини ёки суяк мойи фракциялаш орқали олинади. Синтетик хинолин эса Скраун усули билан ҳосил қилинади. Хинолин 238°C да қайнайди, ўзига ҳидли рангсиз мойсимон суюқлик, сувда кам эрийди.

Кимёвий хоссалари жиҳатидан хинолин пиридинга ўхшади. У пиридин каби кучсиз асосли хоссага эга, кучли кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. алкил галогенидлар билан реакцияга киришиб, тўртламчи хинолиний тузларига айланади.

Хинолин қайтарилганда водород атомлари биринчи навбатда пиридин ҳалқасига бирикиб тетрагидрохинолин ҳосил бўлади. Кучли қайтарувчилар, масалан, водород йодид кислота таъсир эттирилганда бензол ҳалқаси ҳам гидрогениланади ва декагидрохинолин ҳосил бўлади. Декагидрохинолин кучли асосли хоссага эга.



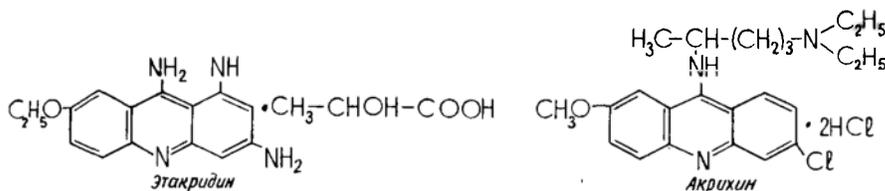
Хинолин гомологлари оксидланганда одатда ён занжирлар оксидланади. Шиддатлироқ оксидланганда эса бензол ҳалқаси ҳам узилади ва икки асосли хинолин кислота ҳосил бўлади:



Изохинолин. Изохинолин хинолин билан бирга тошқўмир қатронида оз микдорда сақланади. У бензальдегид ҳидига ўхшаш хидли қаттик модда, 24°C да суюқланади. Хоссалари жиҳатдан хинолиндан кам фаркланади. Изохинолин ҳалқаси қатор алкалоидлар, масалан, морфин, папаверин ва бошқалар молекуласида мавжуддир.

Акридинни ўрта ҳалқасидаги СН гуруҳи уч валентли азотга алмашинган антрацен деб қараш мумкин. Уни тошқўмир қатронидан ажратиб олинади, ҳам синтетик йўл билан ҳосил қилинади. Акридин-рангсиз кристалл модда, 107°C да суюқланади, кучсиз асосли ҳоссага эга. Унинг асосли ҳоссаси пиридин ва хинолинникидан ҳам кучсиз. Шунга қарамай, у кучли минерал кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Акридин тузлари сарик рангга бўялган бўлади.

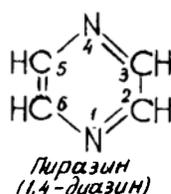
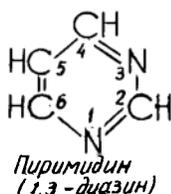
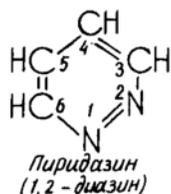
Акридиннинг баъзи бир ҳосилалари кучли бактерицид таъсирга эга. Ана шундай моддаларга мисол қилиб *э т а к р и д и н н и* кўрсатиш мумкин. Этакридин (риванол) кимёвий тузилиши жиҳатдан 2-этоксн-6, 9-диаминоакридиндир. У Россияда сут кислота билан ҳосил қилган туз ҳолида ишлаб чиқарилади. Этакридин — сарик кристалл модда, сувда яхши эрийди. Тиббиётда йирингли яралар, ангина ва бошқа касалликларни даволашда кучли бактерицид модда сифатида ишлатилади:



Акридин ҳосилаларидан яна бири — *акрихин* дигидрохлорид тузи ҳолида безгакни даволашда қўлланилган.

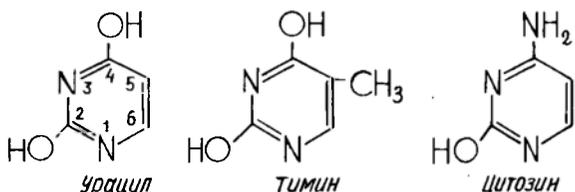
ОЛТИ АЪЗОЛИ ИККИТА АЗОТ АТОМИ САКЛАГАН ГЕТЕРОҲАЛҚАЛАР

Олти аъзоли иккита азот атоми сақлаган гетероҳалқалар диазинлар деб аталади. Диазинларда гетероатомлар қўшни ҳолатда жойлашиши, ёки битта ёҳуд иккита СН гуруҳи билан ажралиб туриши мумкин. Бундай изомер моддалар *пиридазин*, *пиримидин* ва *пиразин* деб юритилади:

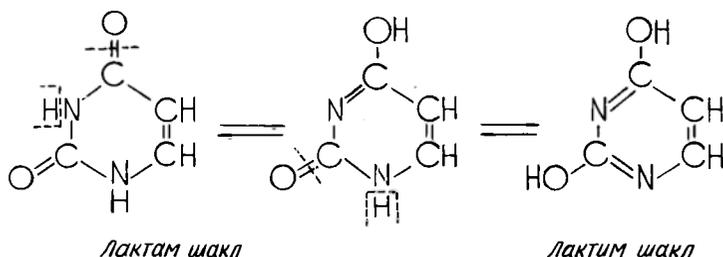


Кўпинча бу моддалар ҳаётий жараёнларда муҳим аҳамиятга эга бўлган кимёвий бирикмалар таркибига киради.

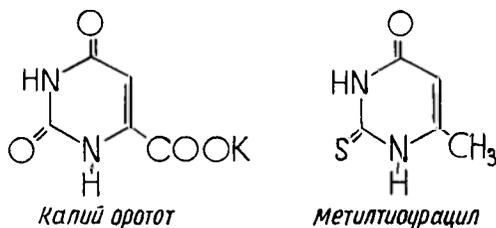
Пиримидин ва унинг ҳосилалари. Пиримидин — кристалл модда бўлиб, кучсиз асосли хоссага эга. Пиримидин дармондорилар, нуклеин кислоталар, синтетик доривор моддалар таркибига киради. Пиримидин нуклеин кислоталар таркибига урацил, тимин ва цитозин ҳолида киради:



Урацил, тимин ва цитозин — юқори ҳароратда суюқланадиган, сувда эрийдиган, кутбсиз органик эритувчиларда эримайдиган каттик моддалардир. Бу бирикмалар учун лактим-лактам таутомерия хосдир. Масалан, урацил таутомер шакллариининг бир-бирига ўтиб туришини куйидагича кўрсатиш мумкин:

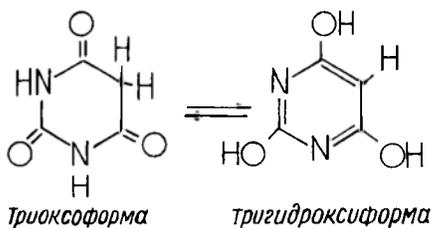


Пиримидиннинг кўп сонли гидрокси-, амина-, ва тиохосилалари медицинада доривор воситалар сифатида қўлланилади. Чунончи, урацил-6- карбон кислотанинг калийли тузи — калий оротат модда алмашинувининг стимулятори сифатида, метилтиоурацил эса қалқонсимон без фаолиятининг бузилиши билан боғлиқ бўлган касалликларни даволашда қўлланилади:

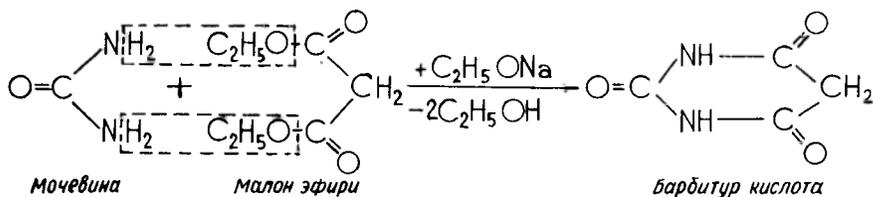


Пиримидиннинг гидроксиллик ҳосилалари кислотали хоссага эга. 2, 4, 6- тригидроксибарбитурин, яъни барбитур кислота айниқса кучли кислотали хоссани намоён қилади.

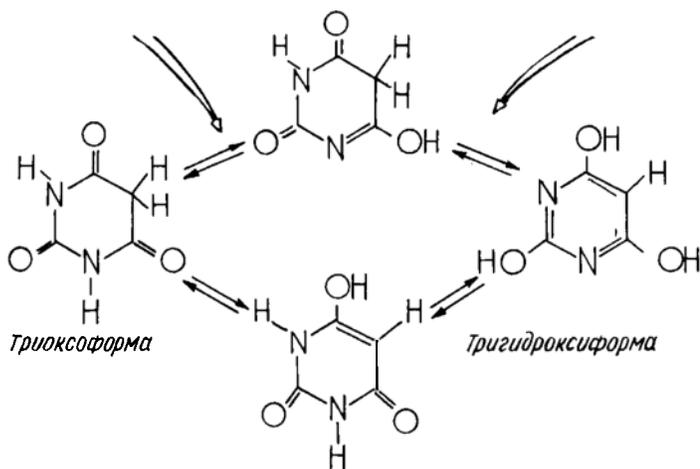
Барбитур кислота. Барбитур кислота — кристалл модда бўлиб,



совук сувда ёмон, иссиқ сувда эса осон эрийди. Барбитур кислотани мочевина ва икки асосли малон кислота қолдикларидан ташкил топган халқали уреид деб қараш мумкин:

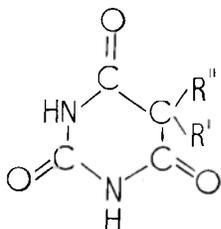


Барбитур кислота учун таутомериянинг икки тури — лактим-лактан ва кето-еноль таутомериялар хосдир:

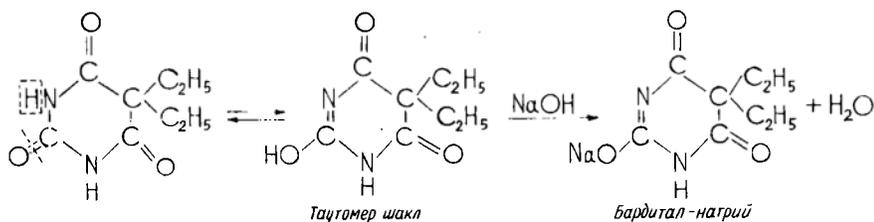


Тиббиётда барбитур кислота молекуласининг бешинчи углеродидаги водородларнинг радикалларга алмашиниши ҳисобига олинган ҳосилалар катта аҳамиятга эга. Бундай ҳосилалар барбитурат

лар деб юритилади ва улар, асосан, уйқу келтирувчи воситалар сифатида қўлланилади. Барбитуратларнинг умумий формуласи



каби ифодаланади. Агар $R=R'=C_2H_5$ бўлса, бундай модда барбитал деб юритилади. Барбитал ҳам лактим шакли ҳисобига кучсиз ифодаланган кислотали хоссага эга ва осон гидролизланадиган тузлар ҳосил қилади. Барбиталнинг натрийли тузи тиббиётда барбитал-натрий ёки мединал номи билан ишлатилади:



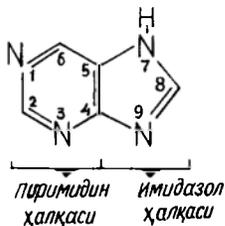
Барбитал сувда ёмон эриса, мединал жуда осон эрийди.

Уйқу келтирувчи восита фенобарбитал (люминал) молекуласида эса $R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5$ га тенг.

ГЕТЕРОХАЛҚАЛАРДАН ТАШКИЛ ТОПГАН КОНДЕНСИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР

Гетероҳалқалардан ташкил топган конденсирланган система-лардан энг кўп аҳамиятга эга бўлганлари пурин, птеридин ва уларнинг ҳосилаларини кўриб чиқамиз.

Пурин ва унинг ҳосилалари. Пурин пиримидин ва имидазол ҳалқаларининг конденсирланишидан ҳосил бўлган мураккаб гетеро-ҳалқали системадир:



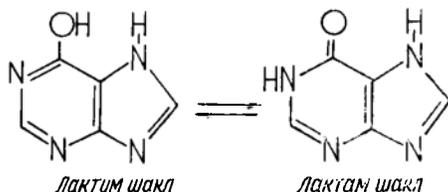
Пурин молекуласи ароматик хоссага эга. Унда кўш боғларнинг саккизта π - электронлари ва иккиламчи азот атомининг умумлашмаган электронлар жуфти ароматик децет ($4\pi+2, \pi=2$) ҳосил қилади.

Пурин табиатда учрамайди, у биринчи маротаба Э. Фишер томонидан синтезланган. Пурин — 217°C да суюқланадиган кристалл модда, сувда яхши эрийди, унинг сувли эритмаси нейтрал табиатга эга, аммо пурин кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам тузлар ҳосил қилади. Пурин оксидловчилар таъсирига чидамли.

Пурин ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Улар нуклеин кислоталар ва нуклеопротеидлар таркибига киради. Қуйида биз пурин ҳосилаларидан биринчи навбатда унинг гидроксигосилаларини: гипоксантин, ксантин ва сийдик кислотани кўриб чиқамиз.

Гипоксантин ёки 6-гидроксипурин ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган. Гипоксантин, шунингдек, нуклеин кислоталарнинг гидролизиди ҳам ҳосил бўлади. Сувда кам эрийди.

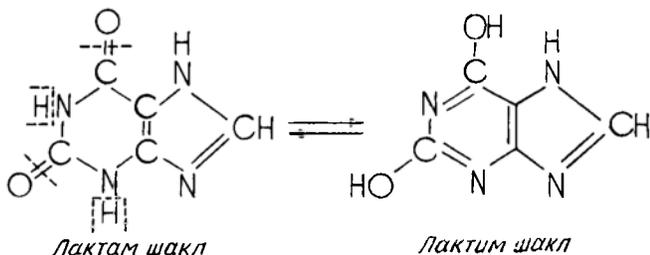
Гидроксипурилар, жумладан, гипоксантин учун, лактим-лактама таутомерия ҳосилдир:



Гипоксантин

Гипоксантин кучсиз ифодаланган кислотали ва асосли хоссага эга, лекин у амфотер моддadir.

Ксантин ёки 2, 6-дигидроксипурин ўсимликлар (чай) да ва ҳайвон организмлари (кон, жигар, сийдик) ва учрайди. Ксантин — кристалл модда, сувда ёмон эрийди. Унинг ишқорда осон эриши ксантиннинг лактам ва лактим шаклларда бўлишини кўрсатади. Лактим шаклдаги гидроксиллар, фенол гидроксиллари каби, кислотали хоссага эга:



Кучсиз ифодаланган кислотали хосса билан бир қаторда ксантин кучсиз асосли хоссага ҳам эга, у кучли минерал кислоталар билан тузлар ҳосил қилади.

Сийдик кислота ёки 2, 6, 8- тригидроксипурин инсон ва хайвон организмида пурин ҳосилалари метаболизмининг охири маҳсулоти бўлиб, пешоб орқали кеча-кундузи чамаси 0,5—1 г миқдорда ташқарига чиқарилади.

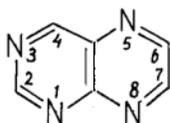
Сийдик кислота — кристалл модда бўлиб, сувда жуда ёмон эрийди, спирт ва эфирда эримайди. У ишқор эритмаларида эриб, ишқорнинг бир ёки икки қиймати билан тузлар ҳосил қилади:



Бу одатдаги шароитда молекуладаги учта карбонил гуруҳдан фақат иккитасигина (2- ва 8- ҳолатлардагиси) енолланишини кўрсатади. Сийдик кислота тузлари уратлар деб аталади. Баъзи бир касалликларда бу тузлар бўғимларда йиғилиб қолади (подагра касаллиги) ёки «сийдик тоши» ҳолида буйракда ва сийдик йўлларида тўпланади.

Ксантиннинг N- метилҳосилалари ҳам тиббиётда катта аҳамиятга эга, биз улар билан «Алкалоидлар» мавзусида танишамиз.

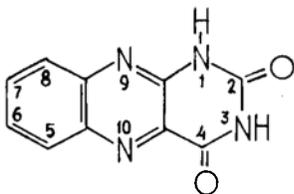
Птеридин ва унинг ҳосилалари. Птеридин — пиримидин ва пиазирин ҳалқаларининг жипслашувидан ташкил топган икки ҳалқали гетероҳалқадир:



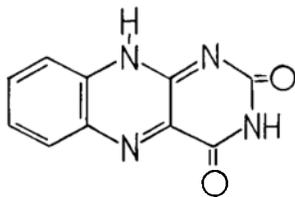
Птеридин молекуласи ароматик хоссага эга, оксидловчилар таъсирига турғун, асосли хоссага эга. Птеридин капалакларнинг канотида топилган ва ундан ажратиб олинган. Птеридин ҳалқаси дармондори модда — ф о л и кислота молекуласининг асосида ётади (260- бетга қ.).

Птеридиннинг бензол ҳалқаси билан жипслашувидан бензоптеридинлар ҳосил бўлади. Кўйида биз ана шундай системалардан аллоказин ва изоаллоказинлар билан танишамиз.

А л л о к с а з и н молекуласида бензол, пиазирин ва гидрогенланган пиримидин ҳалқалари ўзаро жипслашади:



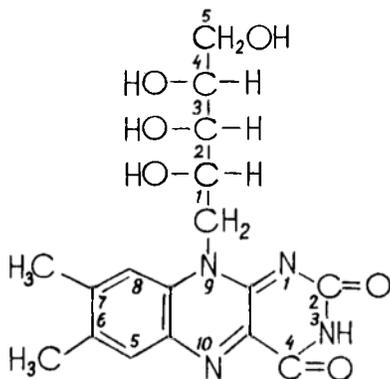
Аллоксазин



Изоаллоксазин

Изоаллоксазин аллоксазиндан битта водород атомининг ва битта кўш боғнинг бирмунча бошқача жойлашиши билан фарқланади. Изоаллоксазин ёрқин сарик рангга эга, шунинг учун у флавин деб ҳам аталади. Изоаллоксазиннинг тиббиётда ишлатиладиган ҳосилаларидан бири лактофлавиндир.

Лактофлавин ёки рибофлавин ёки В₂ дармондори кимёвий тузилиши жиҳатдан 6, 7- диметил-9- рибитилизоаллоксазиндир:



Рибофлавин сарик рангдаги модда бўлиб, биринчи марта сутдан ажратиб олинган. Лактофлавин номи ана шундан келиб чиққан. Лактофлавиннинг тузилишида қайтарилган рибоза қолдиги иштирок этиши аниқлангандан кейин рибофлавин деб аталди.

Рибофлавин — аччиқ таъмли саргиш-заргалдоқ кристалл модда, ўзига хос кучсиз ҳидга эга. Сувда ва спиртда кам эрийди. Рибофлавин ўсимлик ва ҳайвотот дунёсида кенг тарқалган. У сут зардобини, тухум оксиди, гўшт, балиқ, жигар ва нўҳат таркибида бўлади. Озиқ-овқатда рибофлавиннинг йўқлиги ёки етарли миқдорда бўлмаслиги ўсишни тўхтатади ва бир қатор касаллик аломатларининг пайдо бўлишига олиб келади.

Рибофлавин тиббиётда дармондори сифатида ҳамда кўз касалликларини даволашда қўлланади.

АЛКАЛОИДЛАР

Айрим ўсимликларда учрайдиган, физиологик таъсирга эга бўлган азот сакловчи гетероҳалқали асослар алкалоидлар дейилади. Алкалоидлар каттароқ микдорда захарли моддалардир, кичик микдорда эса қимматбаҳо доривор моддалар ҳисобланади. Алкалоид сўзи арабча — *alkali* — ишқор, грекча *oides* — симон сўзларидан ҳосил қилинган бўлиб, «ишқорсимон» деб таржима қилинади.

Ўсимликларда алкалоидларнинг микдори турлича бўлади. Хинна дарахтининг пўстлоғида, қоридалис, барбарис ўсимликларида алкалоидларнинг микдори 10—15 % га етади. Лекин бундай ўсимликлар жуда кам. Умуман, таркибиде 1—2 % алкалоид бўлган ўсимликлар алкалоидга бой ўсимлик ҳисобланади. Алкалоидлар ўсимликларда олма, лимон, оксалат, қаҳрабо, сирка, пропион, сут, сульфат, фосфат кислоталарнинг тузлари ҳолида учрайди. Ўз тузларидан ҳосил қилинган эркин алкалоидлар асосли хоссага эга бўлганлиги учун алкалоид-асослар деб юритилади.

Алкалоидлар ўсимликлардан туз ёки эркин асослар ҳолида экстракциялаш йўли билан ажратиб олинади. Бунда алкалоидларнинг тузлари сувда ва спиртда яхши эриб, бошқа органик эритувчиларда эримаслиги, алкалоидларнинг ўзи эса сувда ёмон эриб, органик эритувчиларда яхши эришидан фойдаланилади. Шундай қилиб, ўсимликлардан бири печка алкалоидларнинг аралашмаси — «алкалоидлар йиғиндиси» ажратиб олинади. Сўнгра бу аралашма махсус усуллар ёрдамида алоҳида-алоҳида соф ҳолдаги алкалоидларга ажратилади.

Алкалоидларнинг кўпчилиги осон кристалланидиган рангсиз моддалардир, улардан баъзиларигина (коннин, никотин, анабазин) суюқ ҳолда бўлади. Кўпчилик алкалоидлар оптик фаолиятга эга.

Мамлакатимизда алкалоидлар қимёсини ривожлантиришда В. М. Родионов, Н. А. Преображенский, А. П. Орехов, А. Г. Меньшиков, Р. А. Коновалова, С. И. Каневская, С. Ю. Юнусов, О. С. Содиков, Х. А. Аслонов сингари олимларнинг хизмати катта. Россияда алкалоидлар қимёсининг асосчиси А. П. Ореховдир. Республика-мизда Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси ўсимлик моддалари қимёси институтининг алкалоидлар қимёси лабораториясида, биоорганик қимё институтида ҳамда В. И. Ленин номи Тошкент Давлат дорилфунунининг табиий бирикмалар қимёси лабораториясида алкалоидлар соҳасида катта илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Алкалоидларни ўрганиш осон бўлсин учун уларни гуруҳларга бўлинади. Алкалоидларнинг қимёвий тузилиши хали етарли даражада ўрганилмаган бир даврда, уларни қайси ўсимликдан олинишига қараб гуруҳларга бўлинган. Масалан, хин пўстлоғи алкалоидлари, кўкнори алкалоидлари ва ҳоказо. Ҳозирги вақтда алкалоидлар улар молекуласига қирадиган гетероҳалқа табиатига қараб тасниф қилинади. Масалан:

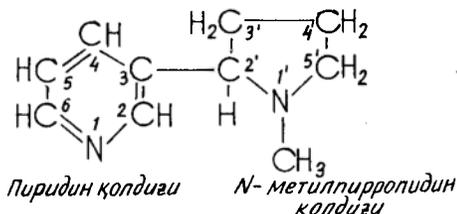
1. Пиридин ва пиперидин гуруҳи алкалоидлари (никотин, коннин, анабазин).

2. Хиолин гуруҳи алкалоидлари (хинин, цинхонин).
3. Фенантрен-изохиолин алкалоидлари (морфин, кодеин).
4. Пурин гуруҳи алкалоидлари (теофиллин, теобромин, кофеин).
5. Тропан гуруҳи алкалоидлари (атропин, кокаин).
6. Изохиолин гуруҳи алкалоидлари (папаверин).
7. Индол гуруҳи алкалоидлари (резерпин, лизергин кислота) ва хоказо.

Қуйида биз алкалоидларнинг айрим вакиллари устида қисқача тўхталамиз:

Никотин ёки 3 — [2¹ — (N — метилпирролидин)] — пиридин тамаки ўсимлигидан олинади. Умуман тамаки ўсимлигида ўндан ортик алкалоид борлиги аниқланган. Никотин мойсимон суюқлик бўлиб, ҳавода тезда оксидланиши сабабли қўнғир тусга киради, оптик фаол модда, унинг сувдаги эритмаси қутбланган нур текислигини чапга буради.

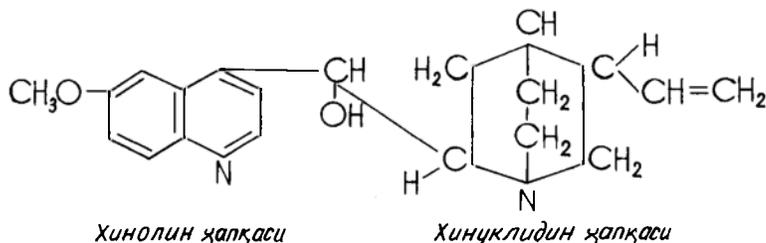
Никотинни 1828 йилда Поссельт ва Рейманлар соф ҳолда ажратиб олганлар. Никотин молекуласи пиридин халқаси ва азотда метилланган пирролидиндан ташкил топган:



Никотин энг заҳарли алкалоидлардан биридир. Унинг бир неча миллиграмми оғир заҳарланишга олиб келади: бунда бош оғрийди, қайт қилинади, ҳушдан кетилади. Никотин юрак учун кучли заҳар ҳисобланади, унинг кишини ўлимга олиб келадиган дозаси 40 мг атрофида. Организм аста-секин бу заҳарга ўрганади, бироқ кашандаларда бора-бора никотин билан узок давом этадиган заҳарланиш содир бўлади.

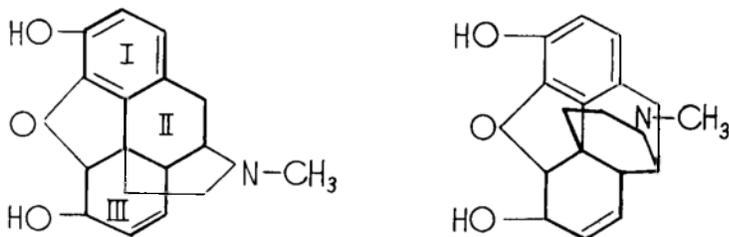
Никотин кишлоқ хўжалигида зараркунандаларга қарши инсектицид сифатида кенг ишлатилади.

Хинин 1820 йилда хинна дарахтининг пўстлоғидан олинган. Хинна дарахти пўстлоғидан ҳозиргача йигирмага яқин алкалоид ажратиб олинган. Хинин сувда оз, спирт ва эфирда яхши эрийдиган, 177°С да суюқланадиган рангсиз кристалл модда. У қутбланган нур текислигини чапга буради. Унинг тузлари аччиқ таъмага эга:



Хининнинг тузилиши турли реакциялар ва синтез орқали исботланган. Хинин молекуласи хинолин ва хинуклидин халқаларидан ташкил топган. Хинин тиббиётда безгак касаллигини даволашда ишлатилган.

Морфин бошқа бир канча алкалоидлар билан бирга 8—12 % микдорда кўкнори таркибида учрайди. Морфин молекуласининг тузилиши асосида изохинолин ҳалқаси билан жипслашган фенантрен ҳалқаси ётади. Морфиннинг куйида келтирилган иккита бир хил формуласининг чапдагисида йўгонрок чизиклар билан қисман гидрогенланган фенантрен ҳалқаси, ўнгдагисида эса деярли тўлиқ гидрогенланган изохинолин ҳалқаси кўрсатилган:

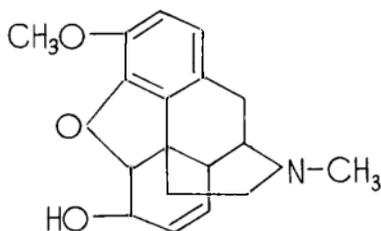


Морфин молекуласида турли хоссага эга бўлган иккита гидроксил гуруҳ мавжуд. Улардан бири бензол ҳалқасида жойлашганлиги учун фенол хоссасига, иккинчи гидроксил фенантреннинг деярли тўлиқ гидрогенланган ҳалқасида жойлашгани учун спирт хоссасига эга.

Морфин — кристалл модда, сувда кам эрийди, эфир ва бензолда яна кам эрийди. Ўювчи ишқорларда яхши эрийди. У хлорид кислота билан сувда яхши эрийдиган туз ҳосил қилади.

Морфин хлорид кислотали туз ҳолида оғриқни қолдирувчи ва уйку келтирувчи восита сифатида қўлланади. Морфиннинг кенг қўлланилишига унга ўрганиб қолиш хавфи — морфинизм халақит беради. Морфинизмда эса аста-секин оғир сурункали заҳарланиш рўй беради.

Кодеин — морфиннинг метил эфиридир:



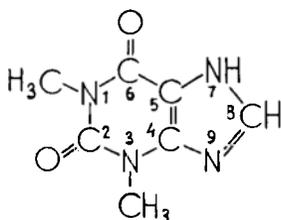
Кодеин оз микдорда 0,5—0,8 % кўкнори таркибида бўлади ва ундан олинади. Кодеиннинг асосий қисми морфинни метиллаш йўли билан олинади. Кодеин — кристалл модда, сувда ёмон эрийди,

эфирда эса яхши эрийди, оптик фаол, унинг эритмаси кутбланиш текислигини чапга буради.

Кодеин йўтал марказининг сезувчанлигини камайтириш хоссасига эга. У тиббиётда кодеин — асоси ҳолида ёки фосфат кислотали туз ҳолида йўтал дориси сифатида ишлатилади.

Пурин гуруҳи алкалоидларига азот бўйича метилланган ксантин ҳосилалари — теofilлин, теобромин ва кофеин киради.

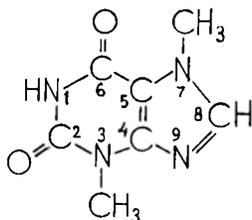
Теofilлин ёки 1,3- диметилксантин чой баргларида сакланади:



Теofilлин

У совук сувда кийин, иссиқ сувда эса осон эрийдиган кристалл модда. Кучли сийдик ҳайдаш хоссасига эга.

Теобромин ёки 3,7- диметилксантин биринчи марта А. А. Воскресенский томонидан топилган. У какао мевасида кўп миқдорда бўлади ва саноатда ундан ажратиб олинади. Теобромин бирмунча миқдорда чойда ҳам бўлади:



Теобромин

Теобромин фақат иссиқ сувда эрийдиган қаттиқ модда. У кучли сийдик ҳайдовчи таъсирга эга, шунингдек марказий нерв системасини кўзгатувчи омил ҳисобланади. Теобромин сувда жуда кам эриши туфайли тиббиётда одатда унинг сувда яхши эрийдиган кўш тузлари ишлатилади. Ана шундай кўш тузлардан диуретин кенг миқёсда қўлланади. Диуретин теобромин билан салицил кислота натрийли тузининг аралашмасидан иборат.

Кофеин ёки 1,3,7- триметилксантин кофеда ва, айниқса, чойда анчагина миқдорда бўлади. Уни саноатда чой ишлаб чиқариш саноатининг чикиндиларидан олинади. Кофеин олишнинг синтетик усуллари

IV ҚИСМ

БИОПОЛИМЕРЛАР ВА УЛАР ТУЗИЛИШИНING ТАРҚИБИЙ ҚИСМЛАРИ, ЛИПИДЛАР

БИОПОЛИМЕРЛАР

Юқори молекуляр бирикмалар (полимерлар) — органик моддаларнинг энг муҳим гуруҳи бўлиб, уларнинг молекуляр массаси бир неча ўн минглар ва ҳатто миллион дальтонлар билан ўлчанади. Юқори молекуляр бирикмалар полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари билан олинади. Бу реакциялар жараёнида жуда кўп сонли кичик молекуляр бирикмалар (мономерлар) ўзаро бирикади.

Ҳозирги замон саноати халқ хўжалигида кенг қўлланиладиган турли полимерлар (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, капрон, найлон ва ҳоказо) ишлаб чиқарилмоқда. Бундай полимерлар сунъий полимерлар дейилади. Сунъий полимерлар тиббиётда томир, бўғим, юрак клапанлари, кўз гавҳари, ҳар хил тўқималар протезларини тайёрлаш учун кенг қўлланилади. Сунъий толалар жарроҳликда тикиш материали сифатида ишлатилмоқда. Шундай махсус полимерлар яратилганки, улардан ҳозирги вақтда қон қуюдиган аппаратлар, турли катетерлар ва тиббий найчалар тайёрланмоқда. Шундай қилиб, сунъий юқори молекуляр бирикмалар кимёсида янги йўналиш — тиббиёт полимерлари кимёси вужудга келди ва у тез суръатлар билан ривожланмоқда.

Сунъий юқори молекуляр бирикмалардан фарқли равишда тирик табиатнинг юқори молекуляр бирикмалар биологик юқори молекуляр бирикмалар ёки биополимерлар деб аталади. Уларга оксиллар, углеводлар ва нуклеин кислоталар кирadi. Биополимерлар хужайраларда борадиган биосинтез жараёнида ҳосил бўлади ва ҳамма тирик организмларнинг муҳим таркибий қисми ҳисобланади.

Биополимерларнинг биологик функцияси тиббий биологик мутахассислигидаги катор фанлар ва, айниқса, биокимё фани томонидан ўрганлади. Биз эса қўйида биополимерларнинг тузилиши ва кимёвий хоссаларини ўрганамиз.

ПЕПТИДЛАР ВА ОКСИЛЛАР

Ҳамма тирик мавжудотнинг асоси сифатида оксиллар аллақачондан бери тадқиқотчилар эътиборининг марказида бўлиб келди. Оксиллар кимёсининг икки юз йилдан ортиқроқ тарихи тажриба усулларининг тинимсиз такомиллашини билан тўла ва ҳар хил назарий тушунчаларга бойдир. Оксиллар кимёсининг ривожланишига ватанимиз олимлари — А. Я. Данилевский, Н. Д. Зелинский, В. С. Содиков, Д. Л. Талмуд ва бошқалар, шунингдек, чет эл тадқиқотчилари — Э. Фишер, Т. Курциус, М. Бергман, Ф. Шорм, Ф. Сенжер ва бошқалар катта ҳисса қўшдилар.

Оксиллар ҳужайра кимёвий фаолиятининг моддий асосини ташкил қилади. Табиатда оксилларнинг функцияси ҳар томонламадир. Улар орасида ферментлар (биокатализаторлар), гормонлар, тузувчи оксиллар (кератин, эластин, коллаген), таъшиувчи оксиллар (гемоглобин, миоглобин), қисқарувчи (актин, миозин), химоячи (иммуноглобулинлар), заҳарли (илон захари, дифтерия токсини) оксиллар ва бошқалар бор.

Оксилларнинг молекуляр массаси кенг доирада ўзгариб туради ва кўп миллион дальтонлар билан ўлчаниши мумкин. Молекуляр массанинг кийматига қараб текшириладиган моддани пептидлар ва оксилларга ажратилади. Пептидларнинг молекуляр массаси оксилларшиқидан кичик. Биологик нуктан назардан қараганда пептидлар оксиллардан ўз фаолиятининг чекланганлиги билан фарқ қилади. Пептидлар учун ҳаммадан кўра бошқарувчанлик функция хосдир (гормонлар, антибиотиклар, токсинлар, ферментларнинг ингибиторлари ва фаоллатувчилари ва бошқалар). Узоқ вақт давомида пептидлар организмда оксиллардан ҳосил бўладиган «парчалар» деб қаралиб келинди. Фақатгина XX асрнинг ўрталарида бошлаб, яъни биринчи пептидли гормон — окситоциннинг тузилиши аниқланиб, сўнгра синтезлангандан кейин, пептидлар кимёси мустақил аҳамият кашф этди.

Яқинда аниқланган бош миyaning пептидлари — нейронептидлар катта қизиқиш уйғотди. Бу пептидларнинг ўқиш ва эслаб қолиш жараёнларига таъсир қилиши, уйқуни бошқариши, оғриқни қолдириш таъсирига эга эканлиги аниқланди.

Ҳозирги вақтда оксилларнинг тузилиши билан уларнинг функцияси орасидаги боғлиқликни ўрганиш соҳасида, оксилларнинг организм фаолиятидаги муҳим жараёнларда иштирок этиш механизми аниқлашда, кўп касалликларнинг пайдо бўлиши ва ривожланишининг молекуляр асосларини тушунишда катта муваффақиятларга эришилди. Давримизнинг муҳим масалаларидан бири оксилни кимёвий синтезлаш бўлиб қолди.

Табиий пептидлар ва оксилларнинг аналогларини синтетик йўл билан олиш жуда кўп масалаларни аниқлашга, жумладан, бу бирикмаларнинг ҳужайра даражасида таъсир қилиш механизми

Ўрганишга, пептидлар ва оксиллар фаоллиги билан уларнинг фазовий тузилиши орасидаги боғлиқликни аниқлашга, янги доривор воситалар яратишга имкон беради. Оксилни кимёвий йўл билан олиш, шунингдек, сифатли озик-овқат маҳсулотларини синтезлаш билан ҳам боғлиқ. Бутун жаҳон соғлиқни сақлаш ташкилотининг маълумотларига кўра, планетамиз аҳолиси ярмидан кўпрогининг овқатланишини, шу овқатларда оксил етишмаслиги туфайли, қонқарли деб эътироф қилинмайди. Дунё микёсида озуқа оксилининг камчилиги йилига 15 млн. тоннага тенг. Қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришининг ривожланиш суръатлари инсониятнинг оксилга бўлган эҳтиёжини тўлиқ қондира олмайди. Бу муаммони ҳал қилиш йўллари билан бири — сунъий озуқа оксилни яратишдир. Бизнинг мамлакатимизда бу соҳада кенг тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу тадқиқотлар натижасида нефть углеводородлари ва саноат чиқиндилари асосида озуқа ачитқиларини ишлаб чиқариш вужудга келди ва ривожланмоқда. Олинган оксилли масса чорвачиликда озуқа сифатида ишлатилмоқда. Эндиги вазифа инсон учун сунъий оксилли овқат яратишдир.

α- АМИНОКИСЛОТАЛАР

α- Аминокислоталар кислоталарнинг ҳосилалари бўлиб, умумий $R-CH-COOH$ формулага эга. α- Аминокислоталарда битта амин



ва битта карбоксил (бир асосли миноаминокислота), битта амин ва иккита карбоксил (кислота ҳоссали икки асосли моноаминокислота), битта карбоксил ва иккита амин гуруҳлар (ишқорий ҳоссали бир асосли диаминокислоталар) бўлиши мумкин.

α- Аминокислоталарнинг аҳамияти жуда катта, чунки ҳаёт учун жуда зарур бўлган оксилларнинг молекулалари α- аминокислоталардан тузилгандир. Юқори полисахаридлар (масалан, крахмал) гидролизланганда моносахаридларга парчалангандек, оксиллар гидролизланганда α- аминокислоталарга парчаланadi. Ҳамма оксиллар таркибида доимо бўладиган энг муҳим α- аминокислоталар сони йигирмага тенг. Бу аминокислоталардан баъзилари инсон организмида синтезланса, бошқалари организмда синтезланмайди, балки организмга уларни сақловчи оксиллар билан бирга қабул қилинади. Организмда синтезланиши мумкин бўлган аминокислоталар ал м а ш и н а д и г а н, синтезланмайдиганлари э с а л м а ш и н м а й д и г а н аминокислоталар дейилади. Алмашинмайдиган аминокислоталар инсон организми учун жуда ҳам муҳим аҳамиятга эга. Уларга валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин ва триптофан қиради. Бу аминокислоталарнинг овқат таркибида етарли бўлмаслиги организмда оксил синтезланишининг бузилишига олиб келади. Сут эмизувчи ҳайвонларнинг баъзи бирлари учун аргинин ва гистидин ҳам алмашинмайдиган аминокислоталар ҳисобланади.

Юкоридаги α -аминокислоталардан ҳар бир инсон бир кеча-кундузда 21–31 граммгача истеъмол қилиши керак.

Номлар мажмуи, таснифи ва изомерияси. Кўпчилик α -аминокислоталар эмпирик ном билан аталади. Чунончи, иккита углерод атоми тутган аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ гликокол деб аталади. У ширин таъмга эга бўлиб, биринчи марта «хайвон елими» дан ажратиб олинган (грекча *glukos* — ширин ва *kolla* — клей сўзларидан гликокол номи келиб чиққан).

α -Аминокислоталарни рационал номлар мажмуи бўйича аташда α -аминокислоталар қайси кислоталарнинг ҳосиласи бўлса, шу кислоталар номи олдига а м и н о олд кўшимчаси кўшиб аталади, радикалидаги углерод атомлари эса карбоксилдан кейин α -, β -, γ - ва ҳоказолар билан белгиланади. Масалан, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ аминокислота, $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ α -аминопропион кислота деб



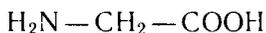
юритилади.

α -Аминокислоталарни х а л қ а р о ў р и н б о с а р л и номлар мажмуи бўйича аташда тегишли кислота номига а м и н о олд кўшимчаси кўшилиб, аминогурӯх NH_2 нинг ҳолати рақам билан кўрсатилади,

масалан: $\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}-\overset{1}{\text{COOH}}$ 2-аминопропан кислота деб аталади.



Шундай қилиб, α -аминокислоталарнинг биринчи иккита намо-яндаси турли номлар мажмуида қуйидагича номланади:



Гликокол ТН
Аминосирка кислота РН
Аминоэтан кислота ХУН

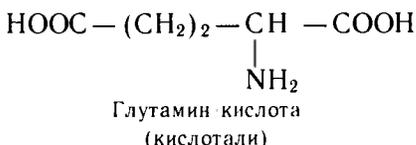
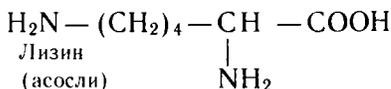
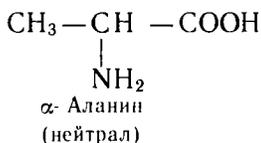


α -Аланин ТН
 α -Аминопропион кислота РН
2-Аминопропан уксилота ХУН

α -Аминокислоталар, уларни гуруҳларга бўлишда асос қилиб, олинган белгиларга қараб, турлича тасниф қилинади.

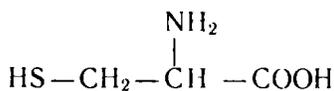
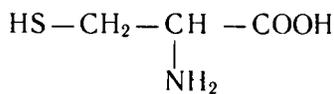
Радикал R нинг кимёвий табиатига қараб α -аминокислоталар очик занжирли, ароматик ва гетерохалкали аминокислоталарга бўлинади. Очик занжирли радикалда карбоксил — COOH гуруҳ, амина — NH_2 гуруҳ, гидрокси — OH гуруҳ ва олтингугурт бўлиши мумкин. Шунга кўра, очик занжирли α -аминокислоталар бир асосли моноаминокислоталарга (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин) икки асосли моноаминокислоталарга (аспарагин ва глутамин кислоталар), бир асосли диаминокислоталарга (лизин, аргинин), гидроксиаминокислоталарга (серин, треонин) ва олтингугурт сакловчи аминокислоталарга (цистеин, цистин, метионин) бўлинади.

Молекуладаги карбоксил ва аминогуруҳларнинг умумий сонига кўра α-аминокислоталар нейтрал (бир асосли моноаминокислоталар), асосли (бир асосли диаминокислоталар) ва кислотали (икки асосли моноаминокислоталар) бўлади. Масалан:



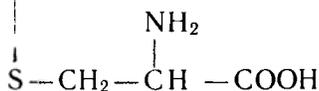
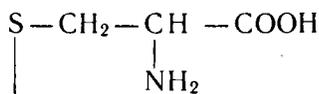
Юқоридаги α-аминокислоталар ичида олтингугурт сакловчи аминокислоталарнинг функцияси кўпроқ ўрганилган. Масалан, метионин ҳамма оксилларда, айниқса, ферментлар ва гормонларда сакланади ҳамда метаболик жараёнларда муҳим роль ўйнайди. Метионин организмда содир бўладиган метилланиш реакцияларида (норадреналин → адреналин, коламин → холин) метил гуруҳининг манбаи бўлиб хизмат қилади.

Цистеин ва цистиннинг ўзаро бир-бирига ўтиб туриши хужайрада борадиган қатор оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг асосида ётади. Цистеин, ҳамма тиоллар каби, осон оксидланиб дисульфид-цистинга айланади. Цистиндаги дисульфид боғи ўз навбатида осон қайтарилиб цистеин ҳосил бўлади:



Цистеин

оксидланиш
← →
қайтарилиш



Цистин

α-Аминокислоталар кимёсида радикалнинг қутбланганлиги, радикалда қандай функционал гуруҳлар мавжудлиги, бу функционал гуруҳларнинг диссоциланишга мойиллиги каби масалалар ҳам муҳим аҳамиятга эга, чунки бу масалалар оксилларнинг фазовий кимёси билан боғлиқдир.

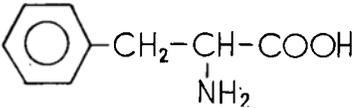
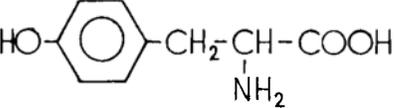
α-Аминокислоталарнинг радикаллари **қутбланган** ёки **қутбланмаган** бўлиши мумкин. Оксилларда α-аминокислоталарнинг қутбланмаган радикаллари одатда макромолекуланинг ичида жойлашади ва гидрофобли таъсирланишни келтириб чиқаради.

Энг мухим α -аминокислоталар

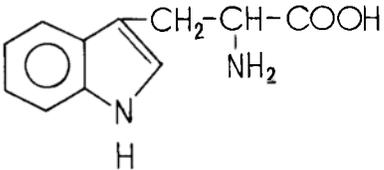
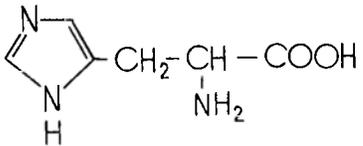
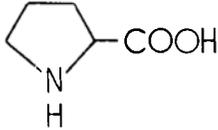
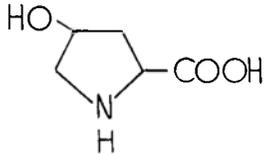
Аминокислотанинг тузилishi	Номи	Кискартирилган номи	Изоэлектрик нукта. рI
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин Гликокол	Гли	5,97
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аланин	Ала	6,00
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Валин	Вал	5,96
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин	Лей	5,98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Изолейцин	Иле	6,02
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Серин	Сер	5,68
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Треонин	Тре	5,60
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагин кислота	Асп	2,77
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глутамин кислота	Глу	3,22
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин	Лиз	9,74
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин	Арг	10,76
$\begin{array}{c} \text{NS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Цистеин	Цис	5,07
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Цистин	Цис — Цис	5,00
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Метионин	Мет	5,74

Аминокислотанинг тузилиши	Номи	Қисқартирилган номи	Изоэлектрик нукта. рI
---------------------------	------	---------------------	-----------------------

Ароматик α-аминокислоталар

	Фенилаланин	Фен	5,66
	Тирозин	Тир	5,48

Гетероҳалқали α-аминокислоталар

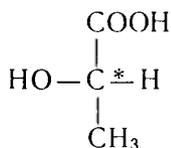
	Триптофан	Три	5,89
	— Гистидин	Гис	7,59
	Пролин	Про	6,30
	Гидрокси-пролин	Про-ОН	5,80

α -Аминокислоталарнинг кутбланган радикаларида ионланмайдиган ёки ионланмайдиган функционал гуруҳлар мавжуд бўлади. Масалан, тирозин ва серин молекулаларининг кутбланган радикалида функционал —ОН гуруҳ мавжуд бўлиб, у тирозин учун ионланадиган гуруҳ ҳисобланади, серин учун ионланмайдиган гуруҳ ҳисобланади. Тирозин молекуласидаги ОН гуруҳнинг ионланишига сабаб унинг фенол гидроксилгида эканлиги ўз-ўзидан тушунарлидир. Радикалида ионланмайдиган функционал гуруҳ сақлаган α -аминокислоталарга аспарагин ва глутамин кислоталар, тирозин, цистеин, лизин, аргинин ва гистидин киради. Оксилларда бу α -аминокислоталарнинг ионланмайдиган функционал гуруҳлари одатда макромолекуланинг юзасида жойлашади ва электростатик (ионли) таъсирланиши юзага келтиради.

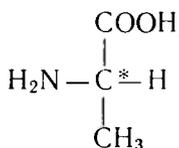
α -Аминокислоталарнинг кутбланган ионланмайдиган радикаларида ёки спирт гидроксил, ёхуд амид гуруҳ сақланади. Бундай радикаллар тутган α -аминокислоталарга мисол қилиб серин, треонин ва гидросипролинни кўрсатиш мумкин.

Табиий манбалардан олинмайдиган қарийб ҳамма α -аминокислоталар оптик фаолликка эга, чунки улар молекуласидаги α -углерод атоми ассиметрик углерод атомидир (хираллик маркази). Гликокол ёки глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ бундан мустаснодир, чунки унинг молекуласида хираллик маркази йўқ.

α -Аминокислоталарнинг нисбий конфигурацияси, худди гидроксикислоталардаги каби, конфигурацион эталон — глицерин альдегиди бўйича аниқланади. Табиий α -аминокислоталар L-сут кислота каби конфигурацияга эга, яъни L-қатор моддаларга киради:



L — сут кислота



L — аланин

Олиниш усуллари. L-қатор α -аминокислоталар олишнинг усуллари кўп ва яхши ўрганилган. Бу усуллардан асосийлари қуйидагилардир.

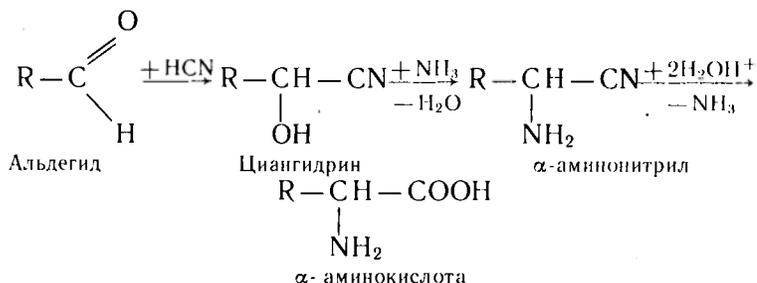
1. **Оксилли моддаларни гидролизлаш.** Маълумки, оксиллар гидролизланганда L — α -аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. ҳозирги вақтда бу аралашмадан алоҳида соф L — α -аминокислоталарни ажратиш олишга имкон берадиган қатор усуллар ишлаб чиқилган. Талайгина аминокислоталар кўп миқдорда ана шу усулда олинади, чунки бу усул аминокислоталарни синтез йўли билан олишга қараганда, иқтисод жиҳатдан фойдалидир.

2. **Синтетик йўл билан α -аминокислоталарни олиш ва уларни энантиомерларга ажратиш.** Бу усулда аввал рацемик α -аминокислоталар синтезланиб, сўнгра улар алоҳида-алоҳида энантиомерларга

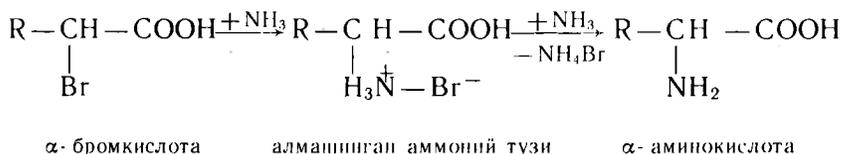
ажратилади. Ҳозирги вақтда рацематни энантиомерларга ажратиш учун кимёвий ёки ферментатив усуллардан фойдаланилмоқда.

Лаборатория шароитида α -аминокислоталар қуйидаги икки усул билан олинади:

а) **Циангидрин усули.** Альдегид ва кетонларга аммоний цианид ($\text{NH}_4\text{CN} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCN}$) таъсир эттирилса, оралик маҳсулоти сифатида циангидрин ҳосил бўлади. Кейин циангидрин α -аминонитрилга, сўнгра эса гидролизланиб α -аминокислотага айланади:



б) **α -Галогенкарбон кислоталарни аммонолизлаш.** α -Галогенкарбон кислоталарга қўн миқдорда аммиак таъсир эттирилса α -аминокислоталар ҳосил бўлади:



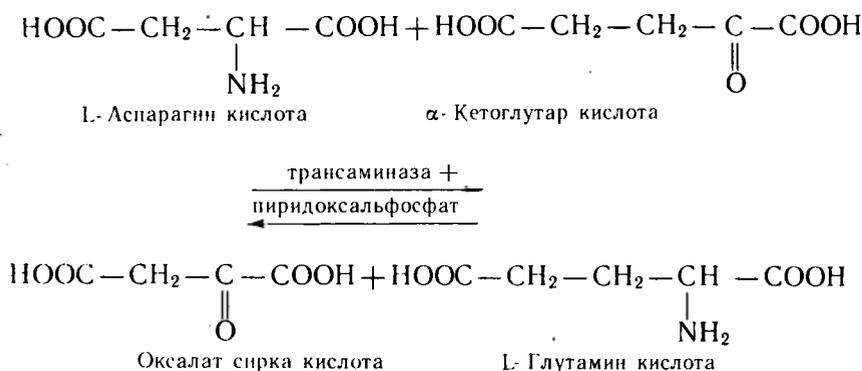
3. Инсон ва ҳайвон организмда α -аминокислоталар α -кетокислоталарни қайтариш ёки аминалмашмаштириш (трансминлаш) усули билан олинади.

а) Организмда кетоникислоталар аммиак иштирокида қайтарувчи агент НАД·Н билан қайтарилиши натижасида α -аминокислоталарга айланади. Масалан, хужайрада карбон сувлар метаболизмининг маҳсулоти α -кетоглутар кислота НАД·Н билан қайтарилиб L-глутамин кислотага айланади:



Бу реакцияда фақат битта фазовий изомер, яъни L- қатор α -аминокислотанинг ҳосил бўлиши ушбу реакциянинг катализатори бўлган ферментнинг фазовий махсус тузилиши билан тушунтирилади.

б) Аминалмаштириш (трансаминлаш) реакцияси α -аминокислоталар биосинтезининг асосий усули ҳисобланади. Бу реакция т р а н с а м и н а з а ферментлари иштирокида боради. Бу ферментларнинг коферменти пиридоксальфосфат ҳисобланади. Реакция жуда мураккаб бўлганлиги учун биз содир бўладиган ҳамма жараёнларни ёзиб ўтирмай, балки унинг моҳияти устида тўхталамиз, холос. Аминалмаштириш реакциясининг моҳияти иккита функционал гуруҳлар — амин ва карбонил гуруҳларнинг ўзаро алмашилишидандир. Организмда L-аспарагин кислота ва α -кетоглутар кислотадан L-глутамин кислотанинг олиниши аминалмаштириш реакциясига мисол бўла олади:

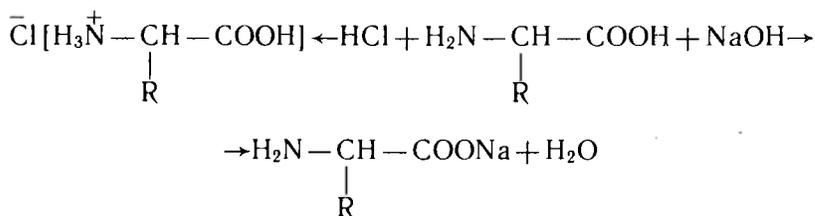


Аминалмаштириш процесси оксиллар (аминокислоталар) ва карбон сувлар (кетокислоталар) метаболизм орасидаги богловчи звенодир. бу жараён ёрдамида баъзи бир аминокислоталарнинг ортиқча миқдори бошқа моддаларга айлантирилади ва шу йўл билан ҳужайралардаги α -аминокислоталарнинг миқдори бошқариб турилади.

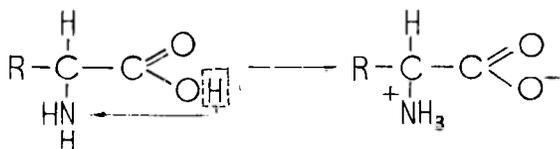
Физикавий хоссалари. α -Аминокислоталар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Қўпчилик табиий аминокислоталар оптик фаол моддалардир. D- қатори α -аминокислоталар аччиқ ёки таъмсиз, L- қатори α -аминокислоталар эса одатда ширин таъмга эга.

Кимёвий хоссалари. α -Аминокислоталар бифункционал бирикмалар бўлиб, молекуласида ҳам амин-, ҳам карбоксил гуруҳлар сақлайди. Шунга қўра улар карбоксил гуруҳ ва аминогуруҳга ҳос реакцияларга киришади, кислота-асосли хоссани намоён қилади.

1. **Кислота-асосли хоссалари.** Молекуласида кислота (COOH) ва асос (NH₂) хоссали функционал гуруҳлар мавжуд бўлгани учун α -аминокислоталар амфотер бирикмалар ҳисобланади. Улар ишқорлар билан ҳам, кислоталар билан ҳам тузлар ҳосил қилади:



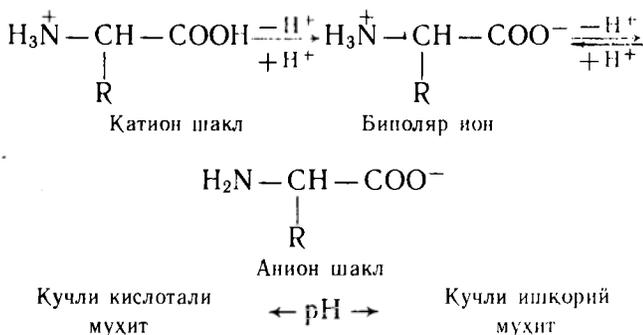
α -Аминокислоталардаги функционал гуруҳлар бир молекуланing ўзида ўзаро таъсирлашади ва ички тузлар ҳосил қилади. Аминокислоталарнинг ички тузлари ҳосил бўлишида карбоксил гуруҳдан ажралиб чиққан водород иони аминогуруҳга бирикади, бунда аминогуруҳ алмашинган аммоний ионига айланади:



Ички туз молекуласининг икки жойида қарама-қарши зарядлар бўлиб, молекула NH_3^+ кўринишидаги мусбат ионга, ва COO^- гуруҳ кўринишидаги манфий ионга эга бўлади. Шунинг учун ҳам аминокислота ички тузи молекуласини биполяр ион, яъни икки қутбга, иккита қарама-қарши зарядга эга бўлган ион деб аталади.

α -Аминокислоталар каттик ҳолатда биполяр ион ҳолида бўлади. α -Аминокислоталарнинг баъзи бир ўзига хос хоссалари: юқори ҳароратда суюқланиши, учувчан эмаслиги, сувда эриши ва қутбсиз органик эритувчиларда эримаслиги уларнинг биполяр ион тузилишига эга эканлиги билан тушунтирилади.

Сувли эритмаларда α -аминокислоталар биполяр ион, катион ва анион шаклларнинг мувозанатдаги аралашмаси ҳолида бўлади. Мувозанатнинг ҳолати муҳит рН га боғлиқ.



Бренстед назарияси нуктаи-назаридан қараганда тўлиқ протонланган α -аминокислота (катион шакл) икки асосли кислота деб қаралади, чунки унинг молекуласида иккита кислота гуруҳи: диссоциаланмаган карбоксил гуруҳ ва протонланган аминогуруҳ бор. Бу функционал гуруҳлар pK_{a1} ва pK_{a2} ларнинг тегишли қийматлари билан ифодаланади. Бундай икки асосли кислота битта протон бергач кучсиз бир асосли кислота — биполяр ионга айланади. Биполяр ионда эса фақатгина битта кислотали NH_3^+ — гуруҳ бор. Биполяр иондан протоннинг ажралиши α -аминокислота анион шаклининг, яъни карбоксилат-ионнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бренстед назарияси бўйича карбоксилат-ион асос ҳисобланади. α -Аминокислоталар карбоксил гуруҳининг кислотали хоссасини ифодалайдиган pK_{a1} нинг қийматлари одатда 1 дан 3 гача ораликда, аммоний гуруҳининг кислоталилигини ифодалайдиган pK_{a2} нинг қийматлари 9 дан 10 гача бўлган ораликда ётади.

Мувозанатнинг ҳолати, яъни сувли эритмада рН нинг маълум қийматларида α -аминокислота турли шаклларининг нисбати, радикалнинг тузилишига, биринчи навбатда, радикалда ионланадиган гуруҳларнинг мавжудлигига анчагина боғлиқ. Кучли кислотали муҳитда (рН 1—2) катион шаклнинг ва кучли ишқорий муҳитда (рН 13—14) анион шаклнинг кўп бўлиши ҳамма α -аминокислоталар учун умумийдир.

α -Аминокислота биполяр ионининг концентрацияси энг кўп, катион ва анион шаклларининг минимал концентрациялари ўзаро тенг бўладиган рН нинг қиймати изоэлектрик нукта (ИЭН, рI) дейилади. рI нинг қиймати қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

$$pI = \frac{1}{2}pK_{a1} + pK_{a2}$$

Изоэлектрик нуктада α -аминокислота молекуласининг зарядлар йиғиндиси 0 га тенг. Биполяр ионларнинг электр майдонида силжиши кузатилмайди. Муҳит рН нинг қийматлари рI қийматидан кичик бўлганда, α -аминокислотанинг катион шакли катодга ҳаракат қилса, рН нинг қийматлари рI қийматидан юқори бўлганда α -аминокислотанинг карбоксилат-иони анодга силжийди. α -Аминокислоталарни ажратишнинг электрофорез усули ана шунга асосланган.

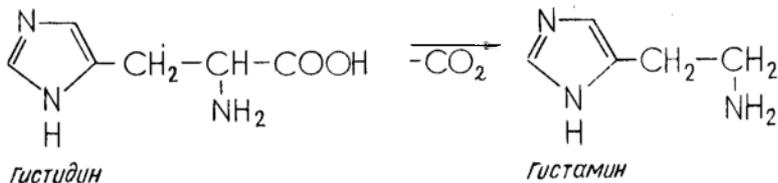
α -Аминокислоталарнинг кислота-асосли хоссаси уларни ажратиш ва аниқлаш учун ионалмашинувчи хроматографияни қўллашга имкон беради.

2. Карбоксил гуруҳнинг реакциялари.

а). Тузларнинг ҳосил бўлиши. α -Аминокислоталар асослар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилишини юқорида кўриб ўтган эдик. α -Аминокислоталар, шунингдек, оғир металлар катионлари билан ҳам реакцияга киришади. Ҳамма α -аминокислоталар янги тайёрланган мис (II)-гидроксиди билан яхши кристалланидиган кўк рангдаги ички комплекс тузлар ҳосил қилади. α -Аминокислоталар мисли тузларининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

Галогенгидридларни олиш α -аминокислота карбоксил гуруҳини фаоллаштириш усулларидан бири бўлиб, полипептидлар синтезида қўлланади.

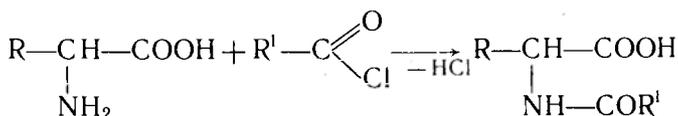
г) α -Аминокислоталарнинг декарбоксилланиши. α -Аминокислоталар молекуласидаги битта углерод атомида иккита ҳар хир хусусиятли гуруҳлар (NH_2 ва COOH) мавжуд бўлгани учун улар осон декарбоксилланади. α -Аминокислоталар лаборатория шароитида CO_2 ни ютувчи моддалар (масалан $\text{Ba}(\text{OH})_2$) иштирокида декарбоксилланади. Организмда бу реакция декарбоксилаза ферменти таъсирида боради, натижада биоаминлар ва био-регулятор ҳосил бўлади. Масалан, гистидин декарбоксилланганда биоамин — гистамин ҳосил бўлади:



Коламин, триптамин, серотонин, кадаверин, норадреналин, дофамин, β -аланин каби биоминлар ва биорегуляторлар тегишли α -аминокислоталарнинг декарбоксилланиши натижасида ҳосил бўлади.

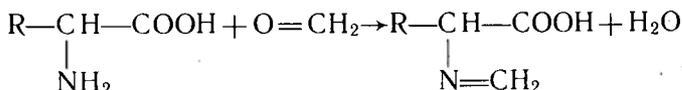
3. Аминогуруҳнинг реакциялари.

а). N-ацилҳосиларларнинг олиниши. α -Аминокислоталар кислота галогенангидридлари ёки ангидридлари билан ацилланганда α -аминокислоталарнинг N-ацилҳосиллари олинади.



Олинган N-ацилҳосилалар осон гидролизланади ва дастлабки α -аминокислота эркин ҳолда ажралиб чиқади. Шунинг учун ҳам α -аминокислоталарни ациллаш реакциясидан улардаги аминогуруҳни муҳофаза қилиш учун фойдаланилади.

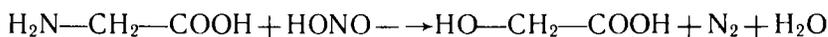
б) α -Аминокислоталарга формальдегиднинг таъсири. α -Аминокислоталарга формальдегид таъсир эттирилганда N-метиленҳосилалар олинади:



Бу реакцияда қўшилган формальдегид аминогуруҳни боғлаши туйфайли карбоксил гуруҳ эркин ҳолда ажралади ва уни ишкор билан

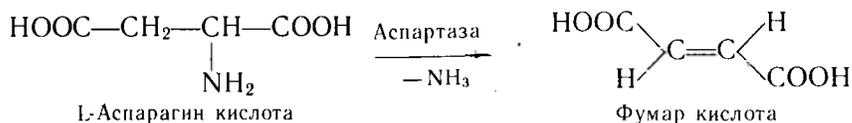
титрлаш мумкин. Шунинг учун формальдегид иштирокида аминокислоталарни титрлаш аминокислоталарнинг микдорини аниқлашда қўлланади (Зёренсен усули).

в) α -Аминокислоталарга нитрит кислотанинг таъсири. α -Аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилганда α -гидрокси-кислоталар ҳосил бўлади:

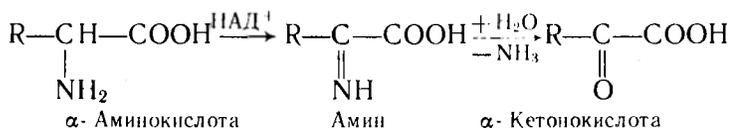


Бу реакцияда ажралиб чиққан азотнинг ҳажмига қараб α -аминокислоталарнинг микдори ҳақида фикр юритиш мумкин (Ван-Слайк усули).

г). Аминсизланиш реакцияси. α -Аминокислоталарнинг биологик муҳим реакцияларидан бири аминсизланиш реакциясидир. Бу реакция ёрдамида организмдаги α -аминокислоталарнинг ортикча микдори органик кислоталарга айланади. Аминсизланиш реакцияси кислород иштирокисиз (а) ёки оксидловчилар таъсирида (б) бориши мумкин. Кислород иштирокисиз аминсизланиш ферментлар таъсирида боради, бунда аммиак ажралиб чиқиб, α , β -тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади. Масалан:



б) Оксидланиб аминсизланиш оксид-аз-а ферментлари иштирокида боради. Бу ферментларнинг коферменти НАД⁺ ҳисобланади. Реакция жараёнида аммиак ажралиб чиқиб, пировардида тегишли α -кетоникислота ҳосил бўлади:



д) Алмашинган иминлар (Шифф асоси) нинг ҳосил бўлиши.

α -Аминокислоталар альдегидлар билан ўзаро таъсирлашганда аввал карбиноламинлар, сўнгра эса алмашинга иминлар ҳосил бўлади:

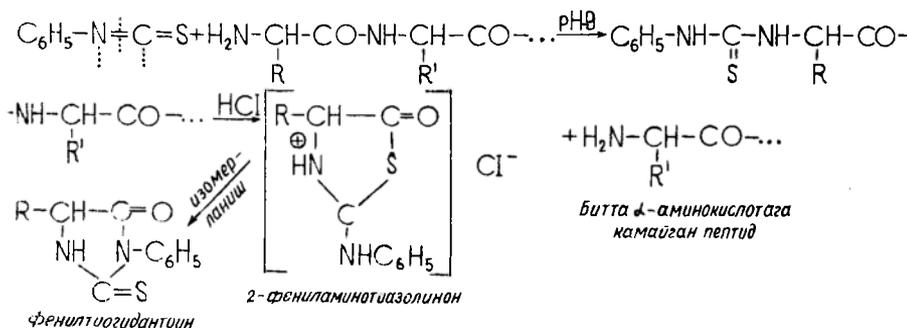
Пептид таркибидаги аминокислоталарни аниклаш учун уни, одатда, суюлтирилган хлорид ёки сульфат кислоталар билан гидролизланади. Бунда ҳамма аминокислоталар туз ҳолида ҳосил бўлади. Триптофан бундан мустасно бўлиб, у гидролиз жараёнида гарчаланиб кетади. Шунинг учун ҳам триптофанни аниклаш учун бошқа усуллар талаб қилинади. Ишқорлар ҳам пептидларни гидролизлайди, ammo ишқорлар таъсирида кўпчилик аминокислоталар рацематланади. Пептидларни гидролизлашни яна ферментлар (пепсин, трипсин, эрепсин, пептидазалар) таъсирида ҳам олиб бориш мумкин.

Пептидларнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлган α -аминокислоталар ҳар хил усуллар билан ажратиб олинади. Бу усулларга Э. Фишер таклиф этган α -аминокислоталар мураккаб эфирларини вакуумда фракциялаб ҳайдаш, газли хроматография, қоғозли хроматография ва бошқа усуллар киради.

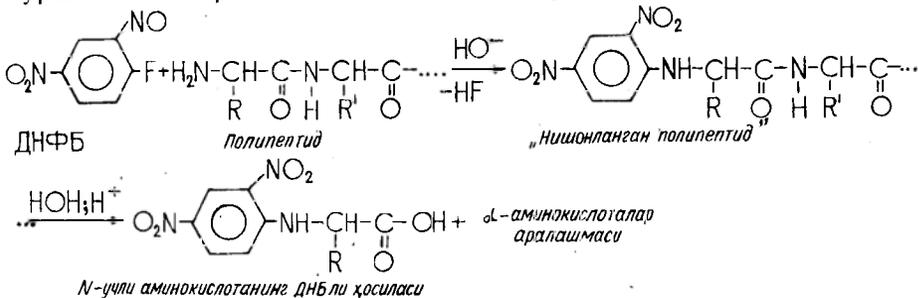
α Аминокислоталарни ажратиб олиш ва аниклашнинг энг қулай усуллари билан бири уларни ионалмашинувчи смолаларда ҳарорат ва pH нинг ҳар хил қийматларида бўлишидир.

Пептид занжирнинг учларидаги гуруҳларни аниклаш. Пептидларнинг тузилишини аниклашда унинг учларидаги гуруҳларни аниклаш муҳим аҳамиятга эга. Бу эса ҳар хил усуллар билан амалга оширилади. Булардан биз Эдман таклиф этган фенилтиогидантоин усулини кўриб чиқамиз. Пептид ва оксиллар молекуласи учларидаги эркин аминогуруҳга фенилизотиоцианат таъсир эттирилса, тиомочевинанинг тегишли ҳосиласи олинади. Хлорид кислота таъсирида бу ҳосиладан N-учидаги аминокислота 2-фениламинотиазолион ҳосиласи кўринишида ажралиб чиқади. Олинган 2-фениламинотиазолион ҳосиласи осонлик билан фенилтиогидантоинга изомерлангач ажратиб олинади ва тузилиши маълум бўлган α -аминокислоталар билан таққосланади.

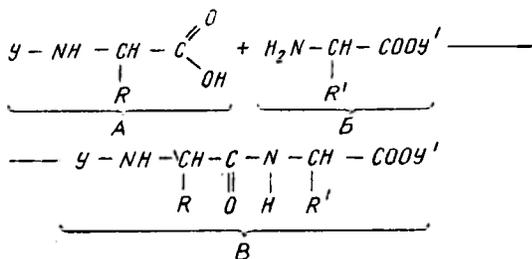
Пептид ёки оксил молекуласининг қолдиғи яна юқоридагидек ўзгаришларга учратилиб, натижада кейинги аминокислота фенилтиогидантоин ҳолида ажратиб олинади. Шу усул билан бирин-кетин ўнтагача аминокислоталарни олиш ва шу билан уларнинг кетма-кетлигини, яъни пептидларнинг бирламчи тузилишини аниклаш мумкин:



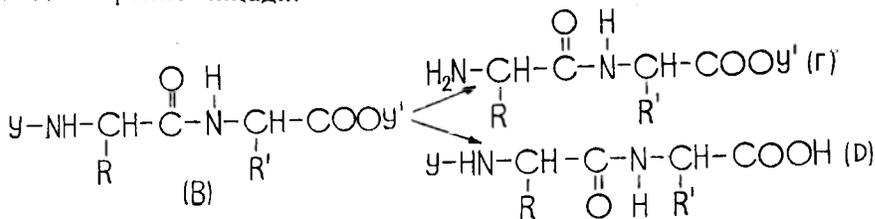
Полипептид молекуласидаги аминокислоталар кетма-кетлигини аниқлашнинг дастлабки усули Ф. Сенжер (1945) томонидан таклиф қилинган бўлиб, бу усулда полипептидга кучсиз ишқорий муҳитда 2,4-динитрофторбензол-ДНФБ таъсир эттирилади. Бунда полипептиднинг N-учидаги α -аминокислота ДНФБ билан реакцияга киришади. Сўнгра олинган «нишонланган полипептид» тўлиқ гидролизланади, гидролизатдан N-учли аминокислота ДНБ ли ҳосил қилинишида ажратиб олинади ва идентификация қилинади:



Пептидларнинг синтези. α -Аминокислоталарни маълум тартибда боғлаш учун карбоксил ва аминогруҳлар орасидаги номақбул конденсатланишни олдини олувчи «химоя қилувчи гуруҳ» лар керак. Бундай химоя қилувчи гуруҳлар кейинчалик пептид боғларга тегмаган ҳолда ажралиб чиқиши зарур. Бу шартга жавоб берадиган пептид синтези қуйидагича олиб борилади:



Аминогуруҳи (Y) гуруҳ билан химоя қилинган аминокислота (A) карбоксил гуруҳи (Y¹) билан химоя қилинган аминокислота (B) билан конденсатланади. Бунда тўлиқ химоя қилинган дипептид (B) ҳосил бўлади. Сўнгра дипептид (B) дан ё Y, ёки Y¹ танлаб чиқариб юборилади. Бунда ёки карбоксил, ёхуд аминогруҳ эркин ҳолда ажралиб чиқади:



Шундай қилиб, пептидларнинг қаттиқ фазали синтезида α -аминокислотанинг карбоксил гуруҳи дициклогексилкарбодимид билан фаоллаштирилади. Бунда ҳосил бўлган кучли реакцион қобилиятли ангидридсмон оралик маҳсулот қаттиқ фазада маҳкам ўрнашган аминокислота билан реакцияга киришиб алмашинган пептид ҳосил қилади.

Ҳозирги вақтда синтез усули билан бир нечта табиий биологик фаол пептидларни синтезлаб олишга муваффақ бўлинди. Уларга гипофизнинг гормонлари окситоцин (9 та аминокислотадан тузилган) вазопрессин (9 та аминокислотадан тузилган), ошқозон ости бези гормони инсулин (51 та аминокислотадан тузилган) ва антибиотик С грамицидини (10 та аминокислотадан тузилган) киради.

ОКСИЛЛАРНИНГ ИККИЛАМЧИ, УЧЛАМЧИ ВА ТЎРТЛАМЧИ ТУЗИЛИШИ

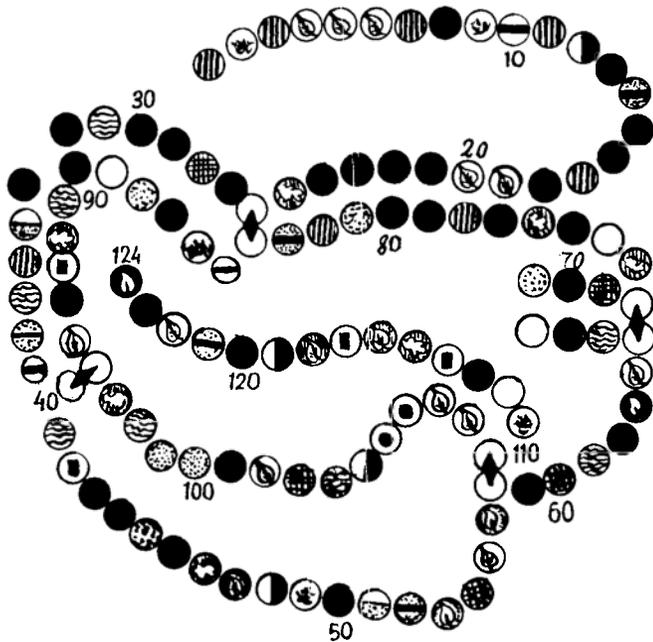
Ҳозирги вақтда оксил молекулаларининг бир ёки бир қанча пептид занжирлардан ташқил топганлиги маълум. Оксил молекуласини пептид боғлар орқали тузилганлигига унинг бирламчи тузилиши дейилади. Оксил молекулаларида пептид занжирлар ё водород

боғлар $\text{>C=O}\cdots\text{NH}$ — ёки дисульфид боғлар —S—S— орқали

боғланган бўлади. Оксил молекуласининг полипептид занжирида α -аминокислота қолдиқлари маълум тартибда жойлашади. Бу оксил моддалар молекуласи тузилишининг биринчи тартиби ёки оксилларнинг бирламчи тузилиши деб аталади (38-расм). Оксил молекуласини пептид боғи орқали тузилганлигига унинг бирламчи тузилиши дейилади. Бироқ оксилларнинг бирламчи тузилиши уларнинг ҳамма ҳоссаларини тушунтириб бера олмайди. Полипептид занжирнинг фазода жойланиши алоҳида аҳамият касб этади. Валент бурчакларга ва аминокислота қолдиқларининг ўзаро жойланишига мос равишда полипептид занжир одатда спиралсмон буралган бўлади. Бу **оксил молекуласи тузилишининг иккинчи тартиби** ёки оксилларнинг иккиламчи тузилиши дейилади. Спиралнинг мустаҳкамлиги унинг кўпини ўрамларидаги CO ва NH гуруҳлар орасида водород боғланишининг $\text{>C=O}\cdots\text{NH}$ ҳосил бўлиши билан аниқланади

(39-расм). Полипептид занжирда спираль ҳолатда ўралган аминокислота радикаллари спиралнинг ташқи томонига йўналган бўлади. Бу эса учламчи тузилишининг ҳосил бўлиши учун аҳамиятли. Ҳамма вақт ҳам барча полипептид занжирлар спиралсмонлашмаган. Турли оксиллар ҳар хил даражада спиралланганлиги билан ифодаланади. Баъзи бир текширилган оксилларда спиралланиш даражаси 11 дан 100% гачадир.

Баъзи бир оксиллар, масалан, соч кератини, чўзилганда α -спираллар шакли чизиқсмон шаклга яқинлашади, кўпини молекулалар орасида молекулалараро водород боғланишлар $\text{>C=O}\cdots\text{NH}<$

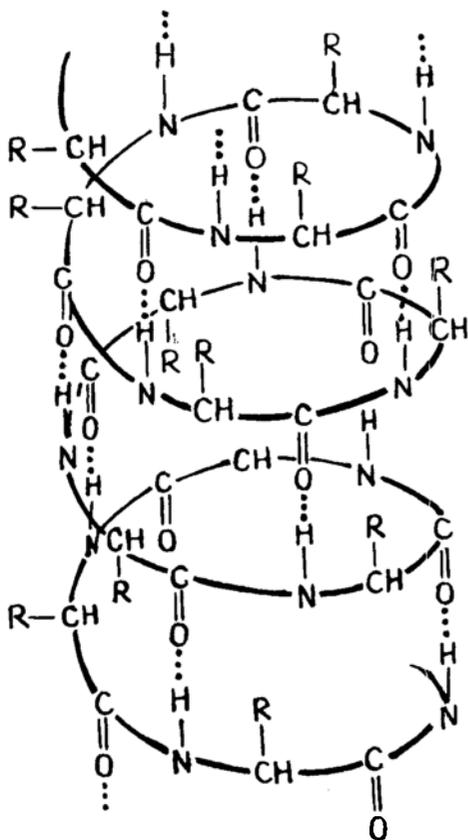


- | | | |
|---------------------|----------------------|-------------------------------|
| Лизин | Гистидин | Лейцин |
| Глутамин
кислота | Метионин | Пролин |
| Треонин | Аспарагин
кислота | Валин |
| Аланин | Серин | Глицин |
| Фенилаланин | Аспарагин | Изолейцин |
| Аргинин | Тирозин | Дисульфид
(-S-S-)кўприклар |
| Глутамин | Цистеин | |

38- расм. Рибонуклеаза молекуласининг бирламчи тузилшини

вужудга келади. Оксилларнинг бундай иккиламчи тузилиши β -структура деб аталади.

Баъзи бир мураккаб оксиллар молекуласида уларнинг учламчи ва, ҳатто тўртламчи тузилиши ҳам мавжуд бўлади. Учламчи тузилиш полипептид занжирига бириккан функционал гуруҳларнинг ўзаро таъсири натижасида сакланиб туради. Масалан, карбоксил — COOH гуруҳлар билан амино NH_2 гуруҳлар туз кўпригини, олтингугурт атомлари дисульфид — S-S — кўприкларни ҳосил қилади. Гидроксил — OH ва карбоксил — COOH гуруҳлар мураккаб эфир кўприкларини ҳосил қилади. Демак, юқоридаги кимёвий боғлар иштирокида спираль ҳолидаги полипептид занжирлар фазода маълум шаклни эгаллаб, оксилнинг учламчи тузилишини ҳосил қилади (40-расм, а).



39- расм. Оксил молекуласининг икки-ламчи тузилиши.

Учлами тузилишининг фазода жойлашуви ўзига хос биологик фаолликни ифодалайди.

Бир нечта учламчи тузилишга эга бўлган полипептидлардан ташкил топган бирикмаларга тўртамчи тузилишли оксиллар дейилади (40-расм б). Молекуладаги ҳамма учламчи тузилишли полипептид занжирлари биргаликда ягона оксил модданинг хусусиятини акс эттиради. Тўртламчи тузилиш алоҳида-алоҳида полипептид занжирлар орасидаги водород боғланишлар ва гидрофоб ўзаро таъсирланишлар ҳисобида сақланиб туради. Оксиллар органик бирикмалар ривожланишининг юқори шаклидир.

ОКСИЛЛАРНИНГ ТАСНИФИ

Оксиллар оддий оксиллар ва мураккаб оксилларга бўлинади. Оддий оксиллар протеинлар деб, мураккаб оксиллар эса протендлар деб этилади. Протеинлар фақат аминокислоталар қолдикларидан иборат ва гидролизланганда фақат аминокислоталар ҳосил бўлади. Мураккаб оксиллар молекуласида эса оддий оксиллардан ташқари оксил бўлмаган қисм протетик гуруҳ бўлади. Му-



40- расм. Оксил молекуласининг а — учламчи, б — тўртламчи тузилиши

раккаб оксиллар таркибига простетик гуруҳ сифатида углеводлар, нуклеин кислоталар, фосфат кислота, бўёк моддалар, ёғлар ва шу кабилар киради.

ПРОТЕИНЛАР

Хар хил эритувчиларда эрувчанлигига караб оддий оксиллар кичик гуруҳларга бўлинади. Улардан биз альбуминлар ва глобулинлар билан танишиб чиқамиз.

Альбуминлар сувда яхши эрийдиган оддий оксиллардир, эритмаларига аммоний сульфат тузи қўшиб тўйинтирилганда чўкмага тушади. Альбуминлар тухум оқида (тухум альбумини), кон зардобиди (зардоб альбумини), сутда (сут альбумини) бўлади. Альбуминларнинг молекуляр оғирлиги унчалик катта бўлмайди.

Глобулинлар сувда эрмайдиган оддий оксиллардир, улар тузларнинг ўртача концентрацияли эритмаларида, масалан 8–10 % ли NaCl, MgSO₄ эритмаларида эрийди. Глобулинларни чўктириш учун улар эритмасини ё сув билан суюлтириш ёки эритманинг концентрациясини туз қўшиш билан ошириш лозим. Глобулинлар молекуласи альбуминлар молекуласига караганда бирмунча йирик. Глобулинлар сутда (сут глобулини), кон зардобиди (зардоб глобулини) бўлади. Зардоб глобулинининг баъзи бир фракциялари юкумли касалликларга нисбатан организмда иммунитет ҳосил қилиши аниқланган.

Глобулинлар яна тухумда, мускулларда ва ўсимликлар уругида (каноп, нўхот) учрайди.

Одатда, протеинлар жумласига **протейноидлар** деб аталувчи оксиллар ҳам киритилади. Протейноидлар сувда, тузлар, ишқорлар, кислоталар эритмаларида эримаслиги, гидролизга чидамлилиги билан фарқ қилади. Бу оксиллар жумласига хайвонлар организмда муҳим роль ўйнайдиган бир қанча оксиллар киради. Терин, соч, тирик, шох таркибига кирувчи кератин, инак таркибига кирувчи фибронин шулар жумласига киради.

ПРОТЕИДЛАР

Протеидлар таркибидидаги оксилсиз моддалар — простетик гуруҳларнинг хилига караб бир неча гуруҳчаларга бўлинади. Улардан энг муҳим аҳамиятга эга бўлганлари билан танишиб чиқамиз.

Хромопротеидлар — бу гуруҳ оксиллари оксил қисмдан ва бирор бўёк моддадан иборат. Хромопротеидлар гуруҳининг вакили гемоглобиндир. Гемоглобин организмда кислород ташувчи сифатида муҳим роль ўйнайди. У глобин оксили ва бўёк модда — гемдан иборат. Гем мураккаб тузилишга эга бўлиб, унинг таркибиди азот ҳамда темир атомлари бор.

Нуклеопротеидлар — ҳужайра ядроларининг таркибига кириб, гидролизланганда оддий оксилга ва нуклеин кислоталарга парчаланайди. Нуклеин кислоталар ўз навбатида гидролизланиб

карбонсув, фосфат кислота ва пурин ҳамда пиримидин асосларига парчаланadi. Нуклеопротейдлар ишқорларда эрийди, кислоталарда эса эрмайди.

Фосфопротейдлар — гидролизланганда оддий оксил билан фосфат кислотага ажралади. Нуклеопротейдлардан фарқ қилиб, гидролизланганда пурин асосларини ҳосил қилмайди, кучсиз кислота хоссасига эга. Бу оксилларнинг вакили суг кезенидир.

Гликопротейдлар — гидролизланганда оддий оксилга ва углеводга парчаланadi, сувда эрмайди, суюлтирилган ишқор эритмаларида эрийди. Бу оксилларнинг вакили сўлакда бўладиган муцидир.

Липопротейдлар — оксил моддадан ҳамда ёғ ёки ёғсимон моддадан ташкил топган.

Кейинги йилларда оксилларнинг юкорида келтирилган таснифи билан бир қаторда бошқача таснифдан ҳам фойдалана бошланди. Бу таснифга кўра, оксиллар молекулаларининг шаклига кўра иккита катта гуруҳга: а) толали ёки фибрилляр оксиллар ва б) глобуляр оксилларга бўлинади.

Толали ёки фибрилляр оксилларнинг молекулалари узун, ипсимон шаклда бўлади. Жундаги кератин, мускуллардаги миозин ва бошқалар фибрилляр оксилларга мисол бўла олади.

Глобуляр оксилларнинг молекулалари шарсимон шаклда бўлади. Альбуминлар, глобулинлар, шунингдек протейдлар глобуляр оксиллардир. Глобуляр оксиллар молекулалари фибрилляр оксиллар молекулаларига қараганда анча мураккаб тузилган, улар организмда муҳимроқ ва мураккаброқ функцияларни бажаради.

Оксилларнинг хоссалари.

Баъзи бир оксиллар (жун, ипак) сувда ёки сувли эритмаларда эрмайдиган каттик ҳолатдаги моддалардир. Оксилларнинг аксарият кўпчилиги сувда ёки тузлар эритмасида яхши эрийдиган суюк ёки куюк ҳолидаги моддалардир.

Оксиллар эритмалари коллоид эритмалардир. Оксиллар эритмаларига спирт, ацетон, оғир металллар (Cu, Pb, Hg, Fe) тузларининг эритмалари, кислоталар ва бошқалар қўшилса, оксил чўкмага тушади. Оксиллар эритмаларига ҳар хил концентрацияли тузлар эритмалари қўшиб оксилларни тозалаш ва бир-биридан ажратиб олиш мумкин. Эритмаларидан чўктирилагадиганда баъзи оксилларнинг тузилиши ўзгаради ва эрмайдиган ҳолатга ўтиб қолади, яъни денатурацияланади. Ҳамма табиий оксиллар оптик фаол моддалардир. Уларнинг кўпчилиги кутбланган нур сатҳини чапга буради, бироқ ўнга бурадиган оксиллар ҳам бор.

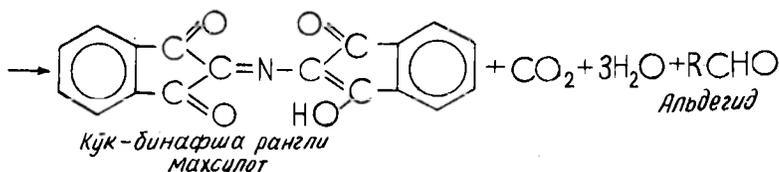
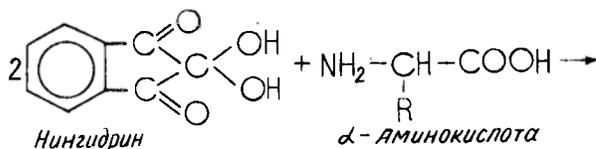
Аминокислоталар сингари оксиллар ҳам ўз молекуласида ҳам кислотали, ҳам асосли гуруҳларни сақлайди, шунинг учун ҳам кўпчилик оксиллар амфотер хоссаларга эга. Бироқ нисбатан кислотали ёки аксинча, асосли табиатга эга бўлган оксиллар ҳам бўлади. Кислотали табиатга эга бўлган оксиллар молекуласида икки асосли аминокислоталар, асосли табиатга эга бўлганлари молекула-

сида икки асосли аминокислоталар, асосли табиатга эга бўлганлари молекуласида эса диаминомонокarbon кислоталар бўлади. Оксил молекуласида икки асосли аминокислота бўлганда, молекула кислотали хоссани белгилайдиган битта эркин карбоксил гуруҳ сақлайди; диаминомонокarbon кислота мавжуд бўлганда эса асосли хоссани белгилайдиган эркин аминогуруҳ сақлайди.

α-АМИНОКИСЛОТАЛАР ВА ОКСИЛЛАРНИ СИФАТ ВА МИҚДОРАН АНИКЛАШ УСУЛЛАРИ

α-Аминокислоталар ва оксиллар учун қатор сифат реакциялари мавжуд бўлиб, улар аминокислоталар ва оксиллар таҳлилининг асосида ётади.

Нингидрин реакцияси. α-Аминокислоталар учун умумий сифат реакция — бу нингидрин билан реакциядир. Реакция маҳсулоти кўк-бинафша рангга бўялган бўлиб, 570 нм соҳада ютилиш максимуми беради:



Бу реакция α-аминокислоталарни миқдоран спектрофотометрик аниқлашнинг ҳам асосида ётади.

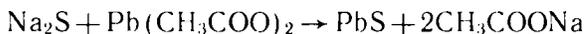
Бундан ташқари, алоҳида ҳар бир α-аминокислоталарни аниқлашга имкон берадиган хусусий реакциялар ҳам мавжуд. Қуйида шу реакцияларни кўриб чиқамиз.

Эрлих реакцияси. Триптофани аниқлаш учун унинг эритмасига сульфат кислота иштирокида пара-диметиламинобензальдегид қўшилади. Бунда эритма қизил-бинафша рангга бўялади. Бошқа α-аминокислоталар бу реакцияни бермайди. Бу реакциядан фойдаланиб оксилнинг парчаланиш маҳсулотларида триптофан миқдоран аниқланади.

Ксаитопротеин реакцияси. Бу реакция ёрдамида радикалида ароматик табиатли ҳалқалар тутган α-аминокислота (фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан) лар аниқланади. Масалан, тирозин нитрат кислота таъсирида нитроланиб оғраяди. Бунда аминокислотанинг ароматик ҳалқаси нитроланади. Кейин унга аммиак ёки ишқор эритмаси таъсир эттирилса, сарик ранг заргалдоқ рангга ўтади.

Зарғалдоқ рангнинг ҳосил бўлиши фенол гидроксилнинг ионланиши ва анион билан ҳалқадаги π -электронлар ўзаро таъсирланишининг кучайиши билан тушунтирилади.

Олтингурут сакловчи α -аминокислоталарга сифат реакция. Таркибида олтингурут сакланган α -аминокислоталар — цистеин, цистин, метионин бор оксиллар эритмасини ортикча натрий ишқори эритмаси билан қайнатилиб, сўнгра унга бир неча томчи кўргошин ацетат $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ эритмаси қўшилса, эритма қўнғир-қора рангга бўялади ёки қора чўкма ҳосил бўлади. Бу реакциянинг моҳияти қуйидагича тушунтирилади. Оксил таркибидаги олтингурут сакловчи α -аминокислоталар ишқор билан қайнатишганда аминокислота таркибидаги олтингурут натрий сульфид Na_2S га ўтади. Ундаги олтингурут аниони эса кўргошин катиони билан кўргошин сульфиднинг қора чўкмасини ҳосил қилади:



Биурет реакцияси. Оксил эритмасига сукултирилган мис сульфат ва натрий гидроксид эритмалари таъсир эттирилса, бинафша ранг пайдо бўлади. Бу реакция пептид боғли $-\text{N}-\text{C}-$ ҳамма



моддаларда содир бўлади.

Мис сульфат тузини ортикча миқдорда қўшмаслик керак. Акс ҳолда ҳосил бўладиган кўк рангли мис (II)-гидроксид бинафша рангини ниқоблаб, кўринишига ҳалал беради.

XV БОБ

УГЛЕВОДЛАР

Углеводлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ҳаётида муҳим аҳамиятга эга. Улар озик-овқат таркибига киради. Инсоннинг энергияга бўлган эҳтиёжи овқатланишда кўп миқдорда углеводлар қабул қилиш ҳисобига қондирилади.

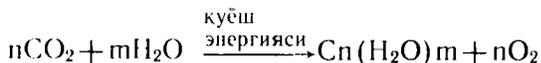
Углеводларнинг айрим турлари ўсимлик ҳужайралари қобиғи таркибига киради ва механик таянч вазифасини бажаради. Бу турдаги углеводлардан қимёвий қайта ишлаш йўли билан сунъий ипак, портловчи модда ва бошқалар олинади.

Саноатда углеводлардан биокимёвий усул билан спиртлар, кислоталар, оксикислоталар ва бошқа маҳсулотлар олинади. Баъзи бир углеводлар ва уларнинг ҳосилалари доривор моддалар бўлиб, тиббиётда қўлланади.

Углеводларнинг бизга маълум бўлган намояндаси — глюкоза ўсимлик шарбатларида, меваларда ва айниқса узумда (узум шакарини шундан келиб чиққан) кенг тарқалган. Глюкоза инсон ва ҳайвонлар қонида ҳамда тўқималарида доимо мавжуд бўлади ва ҳужайрада борадиган реакциялар учун бевосита энергия манбаи бўлиб хизмат қилади. Соғлом инсон қонида глюкоза миқдори

0,08 - 0,11 % ни ташкил қилади. Баъзи бир патологик ҳолатларда, масалан, қандли диабетда, глюкоза сийдик билан ташқарига чиқарила б анад.

Углеводлар ўсимликларда фотосинтез жараёнида ҳосил бўлади. Фотосинтез жараёнини умумий кўринишда куйидагича ифодалаш мумкин:



Шундай қилиб, углеводлар йиғилган энергиянинг ўзига хос кимёвий «манбаси» бўлиб хизмат қилади. Бу энергия организмда содир бўладиган углеводларнинг метаболизми жараёнида ажралиб чиқади:



Углеводлар

Ажралиб чиқаётган энергиянинг бирмунча миқдори иссиқликка айланса, асосий қисми аденозинтрифосфат (АТФ) молекулаларида кимёвий энергия шаклида тўпланadi. Маълумки, АТФ даги энергия ҳар хил ҳаётий жараёнлар (мушакларнинг қисқариши, нерв импульсларининг узатилиши ва бошқалар) учун сарфланади.

Углеводлар синфи икки гуруҳга бўлинади:

1. Оддий углеводлар ёки моносахаридлар (монозалар).

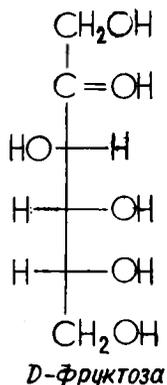
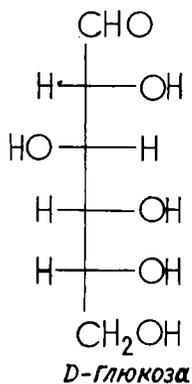
2. Мураккаб углеводлар ёки полисахаридлар (полиозалар).

Гидролизланмайдиган ва оддий углеводларга ажралмайдиган углеводлар моносахаридлар дейилади. Бу моддалардан кўпчилигининг таркиби умумий $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ формулага мос келади, яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомларининг сонига тенг.

Бирмунча оддий углеводлар ҳосил қилиш билан гидролизланадиган углеводлар полисахаридлар дейилади. Бу моддалардан кўпчилигининг таркиби умумий $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$ формулага мос келади, яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомлари сонига тенг эмас. Полисахаридлар ўз навбатида шакарсимон полисахаридлар (олигосахаридлар) ва шакарсимон бўлмаган полисахаридларга бўлинади. Сахароза ва мальтоза шакарсимон полисахаридларга, крахмал ва целлюлоза эса шакарсимон бўлмаган полисахаридларга мисолдир.

МОНОСАХАРИДЛАР. МОНОЗАЛАР. ОДДИЙ УГЛЕВОДЛАР.

Моносахаридлар кимёвий жиҳатдан полигидроксиальдегидлар ва полигидроксикетонлар бўлиб, улар молекуласи учун шохланмаган углерод занжири хусусиятлидир. Альдегид гуруҳ сақлайдиган моносахаридлар альдозалар деб аталса, кетон гуруҳ сақлайдиган моносахаридлар кетозалар деб аталади. Оза — қўшимчаси ҳамма моносахаридларнинг номи учун ҳосдир. Альдозаларнинг энг муҳим вакили — глюкоза, кетозаларники — фруктозадир:

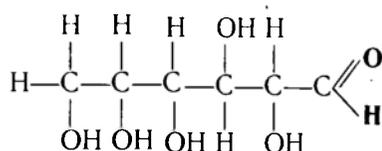


Моносахаридлар углерод занжирининг узунлигига (учтадан ўнтагача углерод атоми) қараб триоза, тетроза, пентоза, гексоза, гептоза ва бошқаларга бўлинади. Молекуласида учта углерод сақлаган альдотриозага мисол қилиб глицерин альдегид $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$ ни, кетотриозага мисол қилиб эса дигидроксиацетон $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ ни кўрсатиш мумкин. Демак, глицерин альдегид ва дигидроксиацетонни моносахаридларнинг энг оддий намояндалари деб қараш мумкин. Моносахаридлардан пентоза ва гексозалар табиатда энг кўп тарқалган ва муҳим аҳамиятга эга. Шундай қилиб, моносахаридлар оксогуруҳнинг табиати ва углерод занжирининг узунлигига қараб тасниф қилинар экан.

ИЮПАК номлар мажмуи бўйича хоҳлаган альдопентоза 2, 3, 4, 5-тетрагидроксипентаналь деб аталса, хоҳлаган альдогексоза — 2, 3, 4, 5, 6-пентагидроксигексаналь деб аталади. Бироқ, халқаро номлар мажмуи углеводлар кимёсида амалда ишлатилмайди. Одатда углеводларнинг тарихий номларидан фойдаланилади.

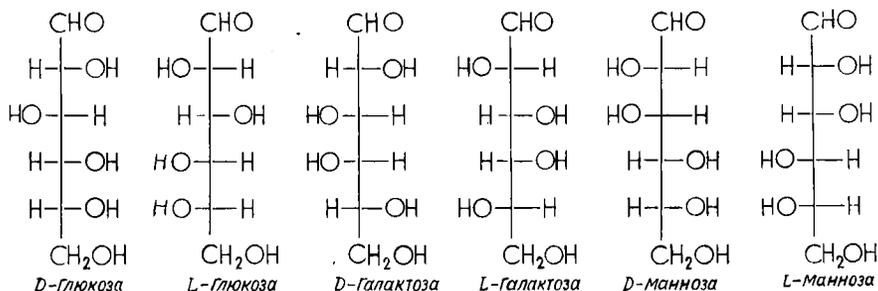
МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРИЯСИ

Альдогексоза, масалан, глюкоза, формуласини кўриб чиксак, унда тўртта хираллик маркази борлигини кўрамиз.:

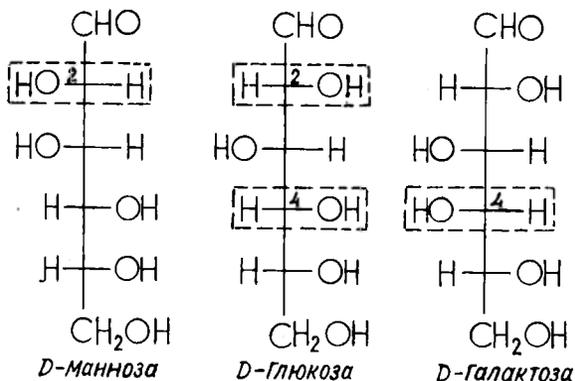


Шунинг учун Вант-Гофф формуласи $N=2^n$ га кўра альдогексозалар $2^4=16$ та фазовий изомер ҳолида мавжуд бўла олади. Альдогексозанинг барча 16 та фазовий изомери маълум. Улардан бири табиий D-глюкозадир. 16 фазовий изомердан ҳар бирининг битта оптик антиподи (энантиомери) ва 14 та диастереомери бор.

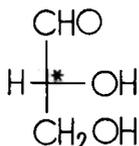
Мавжуд 16 та фазовий изомерлар ўз навбатида 8 жуфтга бўлинади. Ҳар жуфтдаги моносахаридлар ўзаро оптик антиподлар бўлиб, улардан бири қутбланиш текислигини қанча ўнга бурса, иккинчиси шунча чапга буради. Масалан, D- ва L-глюкозалар бир-бирига нисбатан оптик антиподлардир, улар яна энантиомерлар деб ҳам аталади. Бу фазовий изомерлар Э. Фишер таклиф қилган тасвирий формулалар билан ифодаланadi. Э. Фишер формуласининг афзаллиги шундаки, у жуда оддий ва тушунарлидир, лекин бу формула модданинг ҳақиқий тузилишини акс эттирмайди. Ҳар бир жуфт бир хил ном билан аталади, лекин уларнинг олдига D- ва L- ҳарфи қўйилади. Масалан:



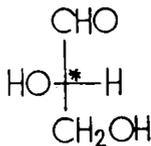
Моносахаридлар кимёсида фақат битта углерод атомининг конфигурацияси билан фаркланадиган диастероеомерлар э п и м е р л а р деб аталади. Масалан, D-глюкоза ва D- манноза C-2 нинг конфигурацияси бўйича эпимер моносахаридлардир. D-глюкоза билан D-галактоза эса C-4 нинг конфигурацияси бўйича эпимердирлар:



Ҳозирги вақтда М. А. Розановнинг таклифи билан моносахаридлар конфигурацияси бўйича D-ва L-каторга бўлинади. Моносахаридларнинг конфигурацияси эса D+ ва L(-) глицерин альдегиднинг конфигурациясига нисбатан аниқланади:

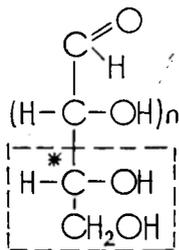


D-(+)-глицерин альдегид

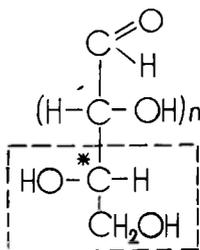


L-(-)-глицерин альдегид

Охирги асимметрик углерод атоми ўннга бурувчи D-глицерин альдегиднинг конфигурациясига эга бўлган моносахаридлар D-каторга, чапга бурувчи L-глицерин альдегиднинг конфигурациясига эга бўлган моносахаридлар эса L-каторга киритилади:

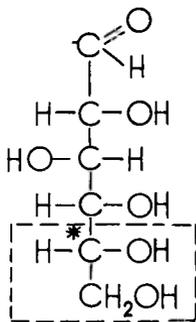


D-катор моносахариди

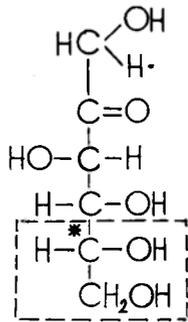


L-катор моносахариди

Оптик фаоллик молекуланинг барча асимметрик атомларидаги атомлар гуруҳининг конфигурациясига боғлиқ бўлганлиги туфайли моносахариднинг D- ёки L-каторга мансублиги унинг кутбланган нур сатҳини буриш белгиси ҳақида маълумот бера олмайди. Агар конфигурациядан ташқари буриш белгисини ҳам ифодалаш лозим бўлса, конфигурациядан сўнг буриш белгисини кавс ичига олиб ёзилади. Масалан:



D(+)-глюкоза



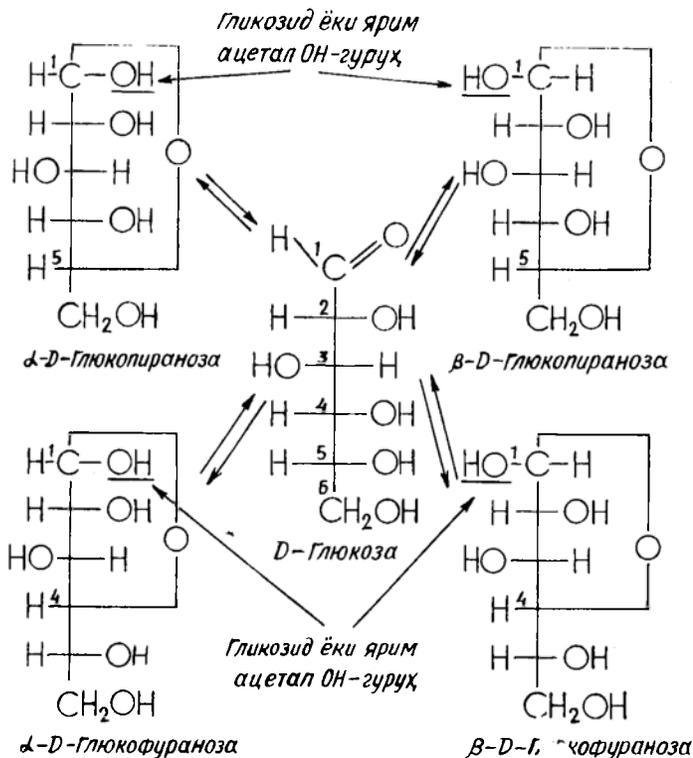
D(-)-фруктоза

Моносахаридлар конфигурациясини D, L-система бўйича белгилаш унчалик қулай эмас, чунки бунда бир неча хираль марказлардан фақат биттасинигина конфигурацияси кўрсатилади. Бироқ, шунга қарамай D, L-система углеводлар кимёсида ханузгача энг кўп

қўлланилади ва жуда кам ҳоллардагина R, S-системага алмаштирилади. R, S-номлар мажмуи бўйича D-глюкоза 2R, 3S, 4R, 5R — 2, 3, 4, 5, 6-пентагидроксигексаналь деб аталади.

МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ ХАЛҚАЛИ ШАКЛЛАРИ ВА ХАЛҚА-ОКСО ТАУТОМЕРИЯ

Э. Фишернинг тасвирий формулалари ёрдамида очик занжирли моносахаридлар ифодаланади. Бирок моносахаридлар халқали шаклларда ҳам бўлади. Глюкозанинг халқали тузилиш формулаларини аввал рус олими А. А. Колли (1870 й.), кейинроқ эса немис олими Б. Толленс (1883 й.) таклиф этган. Маълумки, углерод атомлари занжири тўғри чизик шаклида эмас, балки эгилган ҳолда бўлади, шу туфайли фазода тўртинчи ва бешинчи углерод атомларининг гидроксиллари альдегид гуруҳга яқинлашади. Бу функционал гуруҳларнинг нуклеофил бирикиш механизми бўйича ўзаро таъсирланиши натижасида халқали ярим ацетал ҳосил бўлади. Альдогексозаларда альдегид гуруҳ билан асосан бешинчи углероддаги гидроксил реакцияга киришади, чунки бунда термодинамик тургун бўлган олти аъзоли халқа ҳосил бўлади. Бундай халқа пираноза, ҳосил бўлган ярим ацетал гидроксил гуруҳ эса гликозид гидроксил деб аталади. Борди-ю, реакцияга альдегид гуруҳ билан тўртинчи углероддаги гидроксил гуруҳ киришса, у ҳолда фураноза деб аталадиган беш аъзоли халқа ҳосил бўлади:

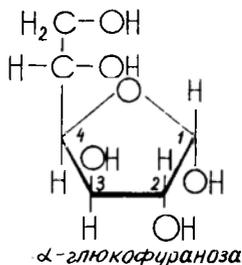
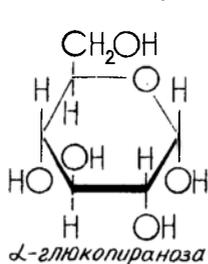


Моносахаридларнинг халқали шаклларида кўшимча хираллик маркази пайдо бўлади, чунки илгари оксогурух таркибига кирган углерод атоми асимметрик углерод бўлиб қолади. Хосил бўлган бу хираль марказ аномер марказ деб, тегишли иккита фазовий изомерлар эса α - ва β -аномерлар дейилади. α - ва β -аномерлар халқали тузилишли пиранозалар ва фуранозалар таркибига кирувчи яримацетал гидроксилнинг фазода жойланишига қараб бир-биридан фарқ қилади. Агар глюкоза молекуласидаги яримацетал гидроксилнинг ҳолати халқали шакл ҳосил бўлишида интирок этаётган гидроксилнинг ҳолати билан бир хил бўлса, бундай халқали шакл α аномер дейилади. Аксинча бўлса β -аномер дейилади. Глюкозанинг бу иккала аномери эритмада осонлик билан бир-бирига ўтиб туради. Шунга асосланиб глюкопираноза ва глюкофуранозаларнинг α - ва β -аномерларини юкоридаги кўринишда кўрсатилганидек ёзиш мумкин.

α - ва β -аномерлар молекуласидаги аномер углерод атомлари қарама-қарши конфигурацияга эга бўлсада, молекулада яна бир нечта хираллик маркази бўлганлиги учун, бу аномерлар бир-бирига нисбатан энантиомерлар бўлмай, балки диастереомерлар ҳисобланади. Бинобарин, улар физикавий ва кимёвий хоссалари билан фарқланади. Масалан, D-глюкопиранозанинг α -аномери 146°C да суюкланса, β -аномери 150°C да суюкланади.

Шундай қилиб, моносахаридлар фазовий кимёсида аввал маълум бўлган энантиомерлар ва диастереомерлар деб аталадиган атамалар билан бир қаторда эпимерлар ва аномерлар деб аталадиган кўшимча атамалар билан танишидик. Эпимерлар ва аномерлар диастереолирларнинг бир кўринишидир. Эпимерлар фақат битта хираллик марказининг конфигурацияси билан фарқланади. Аномерлар ҳам фақат битта хираллик марказининг конфигурацияси билан фарқланади, аммо уларда аномер углерод атоми ана шундай хираллик маркази бўлади.

Глюкозанинг халқали шаклларини ифодаловчи Колли-Толленс формулалари фақат атомларнинг бирикши тартибини кўрсатиб, халқанинг ҳақиқий тузилишини, водород атомлари ҳамда гидроксил гуруҳларнинг халқа текислигига нисбатан жойланишини яққол кўрсатмайди. Шунинг учун ҳам инглиз олими Хеуорс молекуладаги атомларнинг фазода жойлашувини ёки конфигурациясини ҳам кўрсатадиган формула таклиф этди, бу формула Хеуорс формуласи дейилади. Хеуорс глюкозанинг халқали шаклларини олти ва беш аъзоли халқа шаклида ифодалайди:

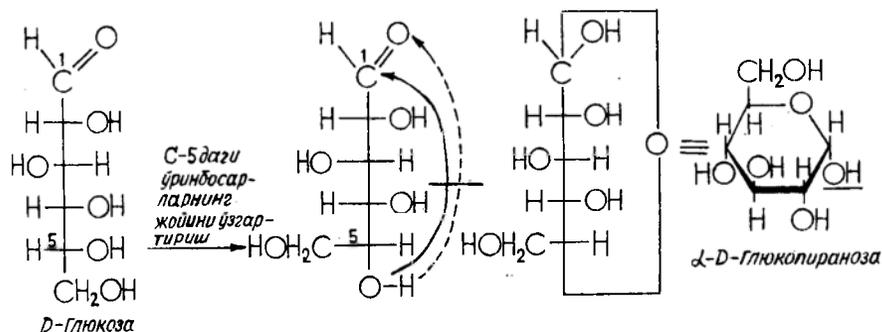


Бу формулаларда халка текислиги ҳолатини янада яққолроқ кўрсатиш учун углерод атомларини бириктирувчи олдинги — ўқувчи томонга қараган учта бог тўқ қора чизик билан ифодаланади ва кўпинча углерод атомларининг белгиси тушириб қолдирилади.

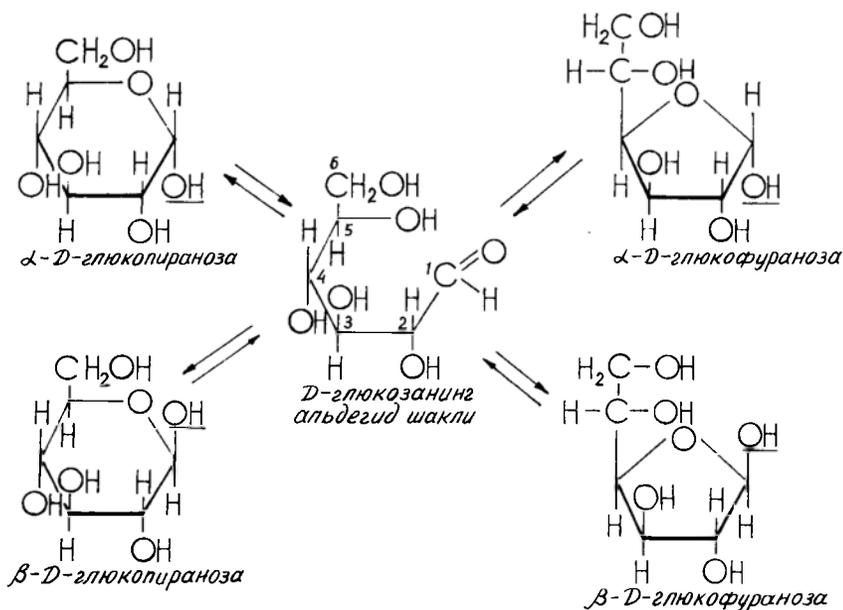
Э. Фишернинг тасвирий формулаларидан Хеуорс формуласига ўтиш қуйидаги қоидалар бўйича амалга оширилади:

1. Э. Фишер формуласида гидроксил гуруҳи халқа ҳосил бўлишида иштирок этадиган углерод атомидаги ўринбосарлар жойи жуфт марта ўзгартирилади. Бундай ўзгартиш натижасида OH — гуруҳ пастга тушиб қолиши керак;

2. Э. Фишернинг тасвирий формуласида углерод занжирининг чап томонида турган барча ўринбосарлар Хеуорс формуласидаги оксид халқа текислигининг юқорисида, углерод занжирининг ўнг томонида турган ҳамма ўринбосарлар эса оксид халқа текислигининг пастига жойлаштирилади. Одатда, D-альдогексапиранозаларнинг α -аномерларида гликозид гидроксил гуруҳ оксид халқа текислигининг пастига, β -аномерларида эса — юқорисида жойлашади. Масалан, D-глюкозанинг альдегид шаклидан α -D-глюкопиранозага ўтиш қуйидагича амалга оширилади:



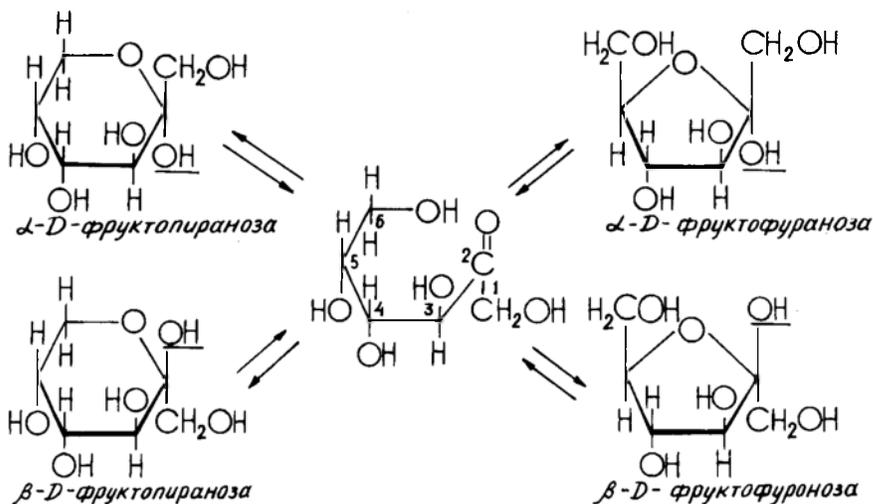
Ҳозирги вақтда моносахариднинг тузилиши кўпинча Хеуорс формуласи бўйича ифодаланади. Глюкозанинг турли таўтомер шакллари Хеуорс формуласи бўйича қуйидагича ифодалаш мумкин:



Глюкозанинг очик занжирли альдегид (оксо) ва ёник занжирли (халқали) шакллари ўзаро мувозанат ҳолатида бўлиб, бир-бирига ўтиб туради. Бу ҳодиса халқ а-оксо таутомерия деб аталади.

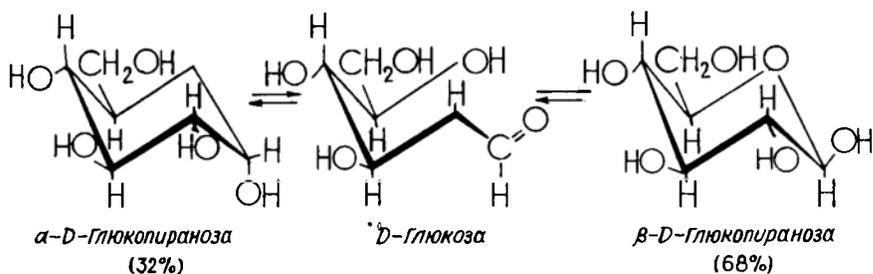
Моносахаридлар, жумладан, глюкоза, каттик ҳолатда халқали тузилишга эга. Қайси эритувчидан қайта кристалланишига қараб D-глюкоза ёки α -D-глюкопираноза (спирт ёки сувдан), ёхуд β -D-глюкопираноза (пиридиндан) ҳолда олинади. Бу аномерлар солиштирма буриш бурчагининг қиймати билан фаркланади: α -аномернинг $[\alpha]_D^{20} = -112^\circ$ бўлса, β -аномерники $+19^\circ$ га тенг. Шу аномерлардан бирининг янги тайёрланган эритмасининг оптик фаоллиги кузатилганда солиштирма бурувчанлиқнинг қиймати маълум вақт давомида ўзгариб туриши ва ниҳоят $[\alpha]_D^{20} + 52,5^\circ$ га тенг бўлганда ўзгармай қолиши аниқланди. Бу ҳодиса мутаротация деб аталади. Шундай қилиб, мутаротациянинг асосида моносахаридларнинг очик ва ёник таутомер шаклларда бўла олиши ва уларнинг характерчан мувозанат ҳосил бўлгунча бир-бирига ўтиб туриши ётади.

Глюкозанинг турли шакллари ҳақида айтилган фикрлар барча моносахаридларга, жумладан, фруктозага ҳам тегишлидир. Фруктозанинг пираноза ва фураноза тарзидаги халқали яримацетал шакллари олтинчи ва бешинчи углерод гидроксيلي водородининг иккинчи ҳолатдаги карбонил кислородига бирикishi натижасида ҳосил бўлади.



МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ

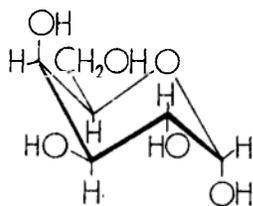
Моносахаридларнинг пираноза шаклларида олти аъзоли ҳалқа — тетрагидропиран ҳалқаси бўлганлиги учун уларда циклогександаги каби бир неча конформациялар бўлиши мумкин. Текширишлар пираноза ҳалқаси саккизта бирмунча турғун конформацияларда бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Бу конформацияларнинг бир қисми «кайик», қолган қисми эса «кресло» шаклида бўлади. Энг турғун ва шунинг учун ҳам энг кўп учрайдиган «кресло» шаклидаги конформациядир. D-Глюкопиранозанинг α - ва β -аномерлари учун кресло шаклидаги қуйидаги икки хил конформацияни ёзиш мумкин:



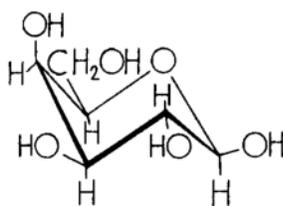
Яримасетал гидроксил гуруҳ D-глюкопиранозанинг β -аномерида экваториал ҳолатда жойлашган бўлса, α -аномерида — аксиал ҳолатда жойлашган бўлади. Маълумки, молекула таркибидаги катта функционал гуруҳлар иложи борича экваториал ҳолатда жойлашган конформацияга интилади, чунки бундай ҳолат энергетик жиҳатдан қулай бўлади.

α -Аномердан фаркли равишда β -аномер молекуласида ҳамма катта функционал гуруҳлар экваториал ҳолатда жойлашган, шунинг учун D-глюкопиранозанинг таутомер аралашмасида микдоран β -аномер кўп бўлади (68 %).

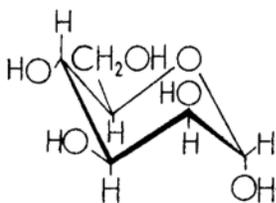
Маълумки, бошқа ҳамма D-альдогексозалар D-глюкозадан C-2, C-3, C-4, C-5 лардаги гидроксилнинг ҳолати билан фаркланади, бинобарин, ҳамма гидроксил гуруҳлар экваториал жойлашган β — D-глюкопиранозадан фаркли равишда бу моносахаридларда гидроксил гуруҳларнинг маълум қисми аксиал ҳолатда бўлади. Масалан, D-галактопиранозада C-4 даги OH-группа аксиал ҳолатда бўлса, D-маннопиранозада C-2 даги OH — группа аксиал ҳолатда жойлашган бўлади:



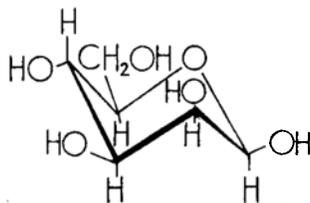
α -Галактопираноза
(30%)



β -Галактопираноза
(70%)



α -Маннопираноза
(69%)



β -Маннопираноза
(31%)

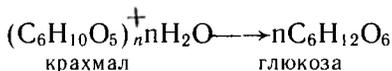
D-маннопираноза аномерлари аралашмасида α -аномер микдоран кўп бўлади (69 %). Бунинг сабаби шуки, α -маннопираноза молекуласининг C-1 ва C-2 атомларида гидроксил гуруҳлар бир-биридан энг узокда жойлашган, бинобарин, улар орасидаги ўзаро итарилиш кучи энг кам бўлади. Шундай қилиб, D-глюкопираноза ва D-галактопиранозаларнинг таутомер аралашмаларида микдоран β -аномер кўп бўлса, D-маннопираноза аномерлари аралашмасида микдоран α -аномер кўп бўлар экан. Демак, моносахариднинг энг қулай ва тургун конформацияси ҳақида фикр юрптилганда фақат яримацетал гидроксилнинг ҳолатини эмас, балки ҳамма омилларни ҳисобга олиш керак экан.

Моносахаридларнинг конформацион тузилиши мураккаб карбонсувлар иккиламчи тузилишининг асосида ётади.

Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Моносахаридлар табиатда эркин ҳолда ва бирикмалар ҳолнда учрайди. Масалан, глюкоза узум

ва бошка мевалар таркибида кўп миқдорда эркин ҳолда учрайди, фруктоза эса глюкоза билан биргаликда асалда бўлади. Бирок моносахаридларнинг нисбатан кўп қисми полисахаридлар таркибига қиради.

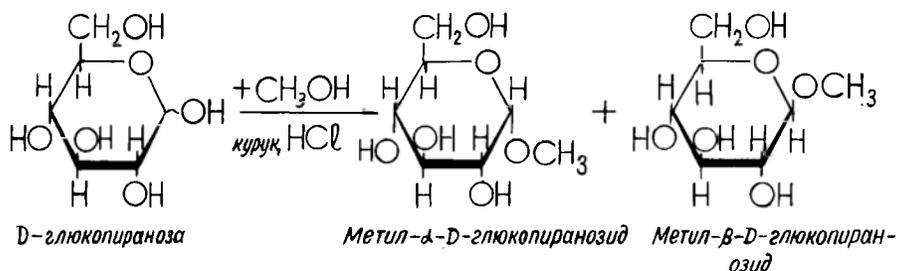
Моносахаридларни олишда амалий аҳамиятга эга бўлган асосий манба полисахаридлар гидролизидир. Масалан, саноатда глюкоза крахмални гидролизлаш йўли билан олинади:



Физикавий хоссалари. Моносахаридлар кристалл моддалар бўлиб, кўпчилиги гигроскопик, сувда яхши эрийди. Моносахаридларнинг эритмалари лакмусга нейтрал, ширин таъмга эга. Улар спиртда ёмон, эфирда эса мутлақо эримайди. Моносахаридларнинг янги тайёрланган эритмалари мутаротация ҳодисасини беради.

Кимёвий хоссалари. Маълумки, ҳар бир моносахарид эритмада ҳар хил таутометр шаклларда бўлади. Шунинг учун ҳам кимёвий реакцияларда реакция шароитига ҳамда таъсир қилаётган реагентнинг табиатига қараб моносахаридларнинг формуласи у ёки бу шаклда ифодаланади.

1. Гликозидларнинг ҳосил бўлиши. Моносахаридларнинг ҳалқали шаклларида курук водород хлорид иштирокида гидроксил сакловчи бирикмалар (спиртлар, феноллар ва бошқалар) таъсир эттирилса, яримацетал гидроксилнинг водород атоми радикалга алмашилиб г л и к о з и д л а р деб аталадиган ҳалқали ацеталлар ҳосил бўлади:



Табиийки, гликозидлардаги моносахарид қолдиғи пираноза ёки фураноза ҳамда α -ёки β -аномерлар ҳолида бўлиши мумкин.

Глюкоза гликозидлари гликозидлар, галактоза гликозидлари эса галактозидлар деб аталади ва ҳоказо. Гликозидлар ҳайвонот, айниқса ўсимлик дунёсида кенг тарқалган бўлиб, физиологик фаол моддалардир.

Ҳамма ацеталлар каби гликозидлар ҳам суюлтирилган кислота-лар таъсирида осон гидролизланади. Натижада дастлабки спирт ва моносахарид ҳосил бўлади. Углеводлар кимёсида ферментатив гидролиздан ҳам кенг фойдаланилади. Ферментатив гидролизнинг афзаллиги унинг танлаб парчалашидадир. Масалан, хамиртурушда

бўладиган α -глюкозидаза α -глюкозид боғни поргаласа, бодомдан олинадиган фақат β -глюкозидаза фақат α -глюкозид боғни парчаласа, бадомдан олинадиган β -глюкозидаза фақат β -гликозид боғни парчалайди. Шунинг учун ҳам ферментатив гидролиздан гликозид углерод атомининг конфигурациясини аниқлаш учун фойдаланилади.

Расмий жиҳатдан гликозид молекуласи икки қисмдан: шакар қисм ва шакар бўлмаган қисмдан ташкил топган деб қараш мумкин. Гликозиднинг шакар бўлмаган қисми яна агликон деб ҳам аталади. Табиий гликозидлар молекуласида гидроксил сакловчи агликон сифатида кўпинча феноллар, стероидлар ва моносахаридларнинг ўзи иштирок этади. Бундай гликозидлар О-гликозидлар деб аталади, чунки бу гликозидларда моносахарид қолдиги билан агликон кислород атоми орқали боғлангандир. О-гликозидларга мисол қилиб арбутин ва амигдалин глюкозидларини кўрсатиш мумкин.

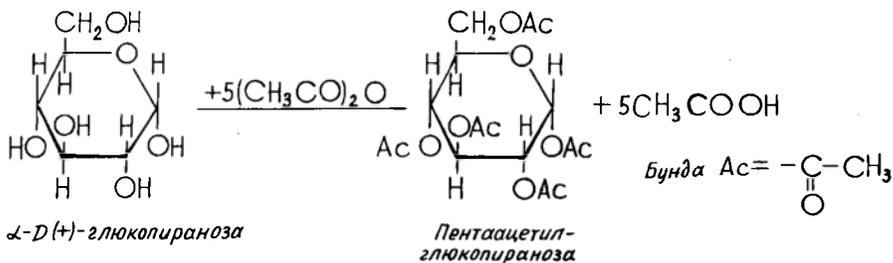
Моносахарид қолдиги агликон билан яна азот атоми орқали ёки олтингугурт атоми орқали боғланган бўлиши мумкин. Бундай гликозидлар тегишли равишда N-гликозидлар ёки S-гликозидлар деб юритилади. N-гликозидларга мисол қилиб нуклеин кислоталар кимёсида муҳим аҳамиятга эга бўлган нуклеозидларни, S-гликозидлар намояндаси сифатида эса синигринни кўрсатиш мумкин.

Доривор ўсимликлардан олинадиган ва тиббиётда қўлланиладиган кўпгина доривор моддалар гликозидлар типиде тузилган.

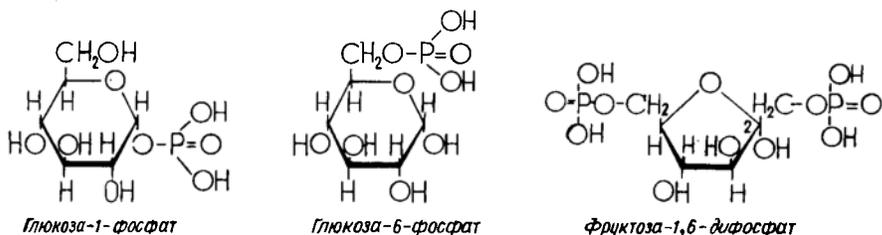
2. Оддий ва мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиши. а) Моносахаридларнинг спирт гуруҳлари алкилгалогенидлар (метилйодид, этилйодид ва бошқалар) ёки алкилсульфатлар (диметилсульфат) билан ўзаро реакцияга киришганда оддий эфирлар ҳосил бўлади. Бунда дастлаб гликозид гидроксими ҳам реакцияга киришиб, гликозид ҳосил қилади. Бироқ кислотали муҳитда гликозиддаги гликозид боғи осон парчаланиб пировардида моносахариднинг тетраметил ҳосиласи олинади. Масалан:



б) Моносахаридлар таркибидаги гидроксил гуруҳларнинг водородлари кислота қолдиқлари билан алмашиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Масалан, глюкоза сирка ангидрид таъсирида пентаацетил глюкозага ўтади:



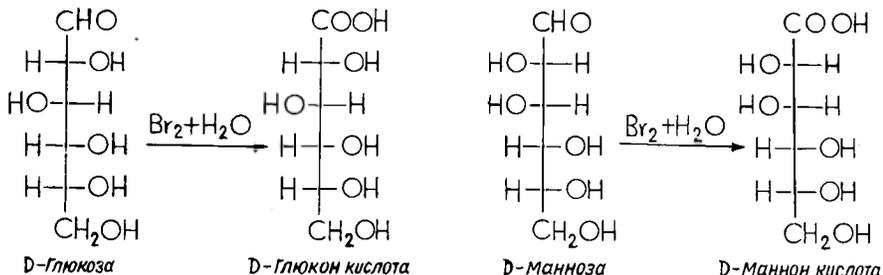
Моносахаридларнинг мураккаб эфирларидан уларнинг фосфат кислотаси билан ҳосил қилган эфирлари (фосфатлари) муҳим аҳамиятга эга. Рибоза ва дезоксирибозанинг фосфатлари нуклеин кислоталар ва коферментлар молекуласида таркибий қисм сифатида сақланади. Углеводларнинг метаболизми, фотосинтез, бижгиш ва бошқа биологик жараёнлар моносахаридларнинг фосфатлари иштирокида содир бўлади. Масалан, фотосинтез жараёни углеводлар фосфат эфирларининг ўзгаришидан иборат эканлиги яқинда тасдиқланди. Организмда фосфорилаза ферменти ёрдамида гликоген гидролизланганда глюкоза глюкоза-1-фосфат ҳолида ажралиб чиқади. Глюкоза-6-фосфат эса организмда глюкозанинг АТФ билан фосфорланиши ҳисобига ҳосил бўлади:



3. Оксидланиш реакциялари. Оксидланиш углеводлар кимёсида муҳим реакция ҳисобланади. Оксидланиш реакцияларидан қатор бирикмаларни синтезлашда ҳамда биокимёвий таҳлилда биологик суюқликларда (қон, сийдик) моносахаридларни (жумладан, глюкозани) аниқлашда фойдаланилади.

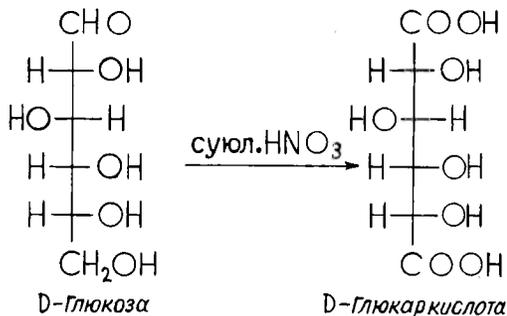
Альдозалар гетерофункционал бирикмалар бўлиб, ўз молекуласида ҳам альдегид, ҳам гидроксил гуруҳларни сақлайди ва шунинг учун ҳам осон оксидланади. Бунда реакция шароитига қараб гликон, гликар ва гликурон кислоталар ҳосил бўлади.

Альдозалар *нейтрал муҳитда* оксидланганда ҳам фақат альдегид гуруҳ оксидланиб гликон кислоталар — полиоксикислоталар ҳосил бўлади. Масалан, D-глюкоза бромли сув билан оксидланганда D-гликон кислота, D-манноза оксидланганда эса D-маннон кислота ҳосил бўлади:

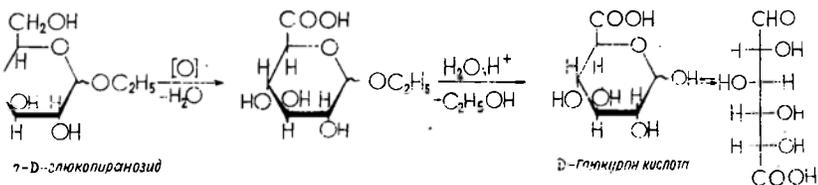


D-Глюкон кислотанинг кальцийли тузи тиббиётда кальций глюконат номи билан кўлланади.

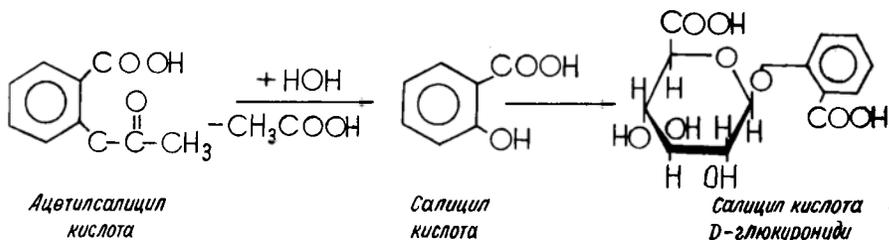
Альдозалар кучли кислотали муҳитда оксидланганда альдегид гуруҳ билан бир қаторда бирламчи спирт гидроксил гуруҳ ҳам оксидланиб икки асосли полиоксикислоталар — гликар кислоталар ҳосил бўлади. Масалан, D-глюкоза суўлтирилган нитрат кислота билан оксидланганда D-глюкар кислота ҳосил бўлади:



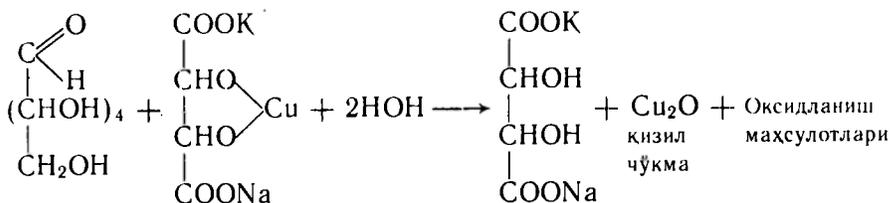
Альдозаларнинг оксидланишини шундай олиб бориш мумкинки, бунда альдегид гуруҳ сақланиб қолиниб, фақат бирламчи спирт гуруҳ оксидланади. Ҳосил бўлган полиоксинальдегидокислоталар гликурон (урон) кислоталар деб аталади. Альдегид гуруҳ осон оксидланиши туфайли моносахаридларни тўғридан-тўғри оксидлаб, гликурон кислоталар олиш мумкин эмас. Уларни фақат альдегид гуруҳи «химоя» қилинган моносахаридларни, масалан, гликозидларни оксидлаб олиш мумкин. Сўнгра эса олинган маҳсулотни гидролизга учратиб соф гликурон кислота ҳосил қилинади:



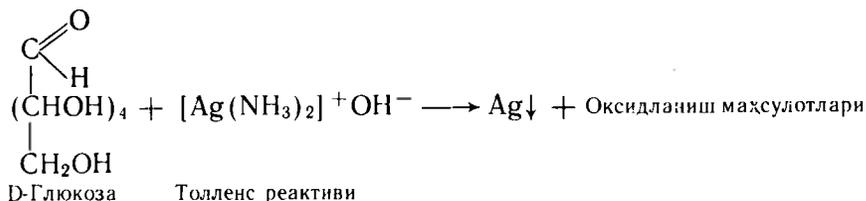
D-Глюкурон кислота муҳим биологик аҳамияга эга, чунки кўпчилик захарли моддалар организмдан глюкуронидлар ҳолида сийдик билан чиқариб юборилади. Масалан, ацетилсалицил кислота, аникрофи, унинг гидролизланиш маҳсулоти — салицил кислота куйидаги D-глюкуронид шаклида организмдан чиқарилади:



Альдозаларнинг *ишқорий муҳитда* оксидланиши соф альдегидларнинг оксидланишидан бир оз фарқ қилади. Улар ишқорий муҳитда оксидланганда оксидланиш жараёни билан бир қаторда углерод занжирининг узилиши ҳам содир бўлиб, бир қатор оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Масалан, глюкозага Толленс реактиви таъсир эттирилса, оксидланиш-қайтарилиш жараёни содир бўлиб, металл ҳолидаги кумуш ажралиб чиқади ва бир қатор оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:

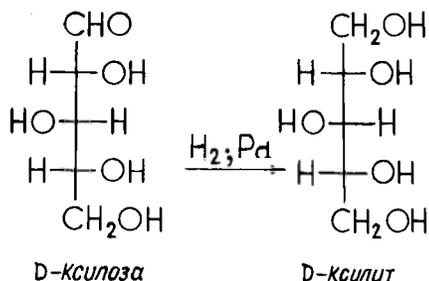


Альдозалар мис (II)-катиони сақловчи Фелинг суюқлиги билан ҳам оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришади. Бунда ҳам мис (II)-катиони мис (I)-катионигача қайтарилади ва оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



Юқорида келтирилган реакциялар моносахаридларни аниқлаш ва миқдорий таҳлил қилишда кенг қўлланилади.

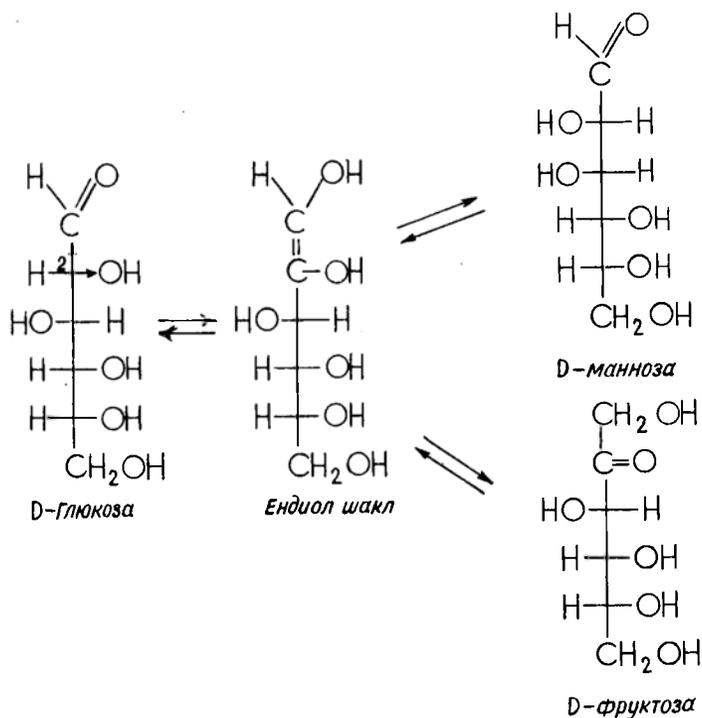
4. Қайтарилиш реакциялари. Моносахаридлар металл катализаторлар (палладий, никель) иштирокида водород билан қайтарилганда кўп атомли спиртларга айланади. Бунда пентозалар — пентитларни, гексозалар — гекситларни ҳосил қилади. Масалан, D-ксилоза қайтарилганда D-ксилит ҳосил бўлади:



Шунга ўхшаш глюкоза қайтарилганда сорбит, манноза қайта қайтарилганда, эса маннит ҳосил бўлади.

Олинган кўп атомли спиртлар — кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди, ширин таъмга эга ва кўпинча қандли диабет касаллигида беморларга сахароза ўрнига тавсия этилади (ксилит, сорбит).

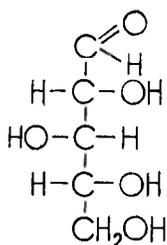
5. Эпимерланиш реакцияси. Моносахаридлар ишқорлар таъсирида ўзгаришга учрайди. Масалан, суюлтирилган ишқорлар уй ҳароратида D-глюкозани қисман D-манноза ва D-фруктозага айлантиради. Чунончи D-глюкозанинг сувли эритмасига оҳақли сув қўшилса, беш кечаю кундуздан кейин бу эритманинг таркиби қуйидагича бўлиб қолади: D-глюкоза 63,5%, D-манноза 2,5% ва D-фруктоза 34,0%.



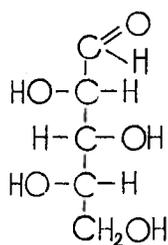
Буни кимёвий жиҳатдан қуйидагича тушунтирилади. С-2 даги водород атоми иккита электроноакцептор гуруҳлар — альдегид ва гидроксиллар билан яқин жойлашганлиги ҳисобига жуда ҳаракатчан, шунинг учун ҳам кучсиз ишқорий муҳитда D-глюкоза кетон-енол ўзгаришга учрайди ва ендиол шаклга айланади. Оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлган ендиол юқорида кўрсатилганидек учала моносахариднинг ҳар биридан ҳосил бўлиши ва уларнинг ҳар бирига осонлик билан ўтиши мумкин.

Моносахаридларнинг кучсиз ишқорий эритмалари қайнатилганда моносахарид молекуласи парчаланиб турли маҳсулотлар, шу жумладан, сут ва чумоли кислоталари ҳосил бўлади.

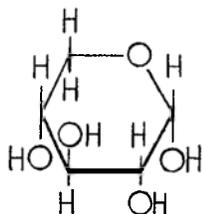
6. Дегидратланиш реакцияси. Кучли минерал кислоталар, масалан, водород хлорид кислота билан қиздирилганда моносахаридлар дегидратланади. Бунда альдопентозалар ф у р ф у р о л ҳосил қилса, кетогексозалар-5-г и д р о к с и м е т и л ф у р ф у р о л ҳосил қилади:



D(+)-ксилоза



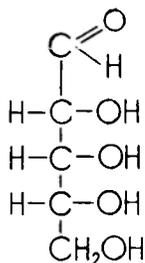
L(-)-ксилоза



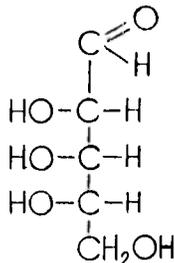
α-D(+)-ксилофураноза

Табийий D(+)-ксилоза кристалл модда бўлиб, 143°C да суюкланади.

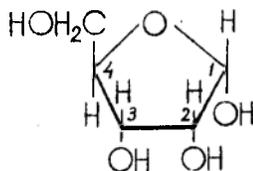
D-Рибоза қолдиқлари гоёғ қатта биологик роль ўйнавчи оксил ядроси -- нуклеопротеидлар, нуклеин кислоталар ва бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради:



D-Рибоза



L-Рибоза



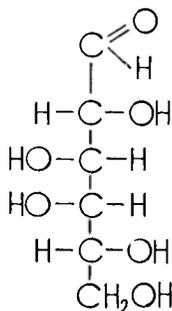
α-D(+)-рибофураноза

Гексозаларнинг энг муҳимлари D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза ва D-фруктозалардир.

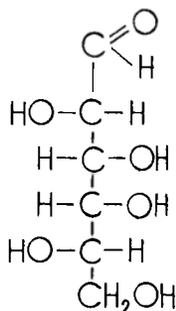
D-Глюкоза (узун шакари ёки декстроза) эркин ҳолда фақат ўсимликларда эмас, балки ҳайвонлар организмда ҳам учрайди. Шунингдек, глюкоза лавлағи шакари, сут шакари таркибига киради; крахмал, гликоген ва целлюлоза каби юқори молекуляр полисахаридлар эса ўзаро ҳар хил усулда бириккан глюкоза қолдиқларидан иборат.

Тиббиётда соғ глюкоза эритмалар ҳолида баъзи бир касалликларда қонга юбориш учун, шунингдек, таблеткалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

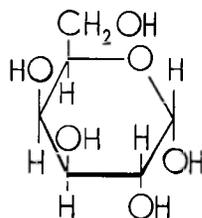
D-Галактоза глюкозанинг табиатда кен тарқалган фазовий изомеридир. У глюкозадан фақат тўртинчи углероддаги атомлар гуруҳининг жойланиши билан фарқланади:



D(+)-Галактоза

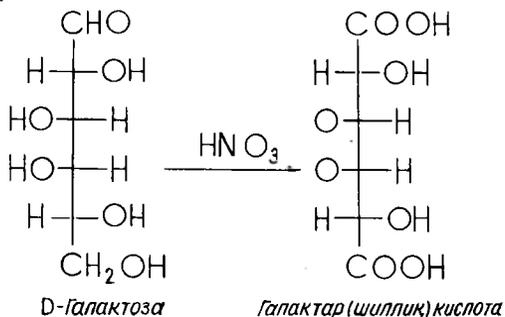


L(-)-Галактоза

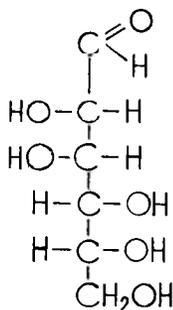


α-D(+)-галактопираноза

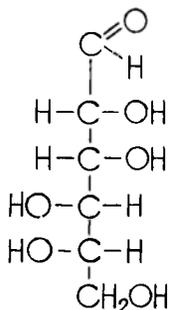
D-Галактоза сүт шакарининг гидролизланиши натижасида D-глюкоза билан бирга ҳосил бўлади. У яхши кристаллангани учун бу аралашмадан осон ажратиб олинади. Сувсиз галактоза 165,5°C да суюкланади. Мувоzanатланган эритмада D-галактозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +81^\circ$ га тенг. Галактозанинг ўзига хос реакцияси — нитрат кислота билан оксидланиб сувда ёмон эрийдиган, оптик фаол бўлмаган икки асосли шиллик (галактар) кислотани ҳосил қилишидир:



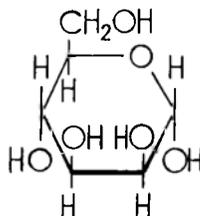
D-Манноза — глюкозанинг фазовий изомери бўлиб, ундан фақат иккинчи углероддаги атомлар гуруҳининг жойланиши билан фарқланади:



D(+)-Манноза



L(-)-Манноза



α-D(+)-Маннопираноза

D — (+)-Манноза қолдиқлари тош ёнғоқ полисахаридларининг тузилишида иштирок этади. D-Манноза қолдиқлари яна айрим пальмалар меваси таркибида бўлади. Мувозанатланган эритмада D-маннозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = +14,25^\circ$ га тенг.

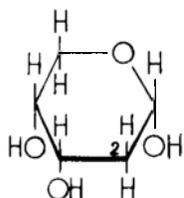
D-Фруктоза (мева шакари, левулоза) ширин мевалар, қамшиш шакари в асал таркибида глюкоза билан биргаликда учрайди.

Асалда 22 та углеводлар борлиги аниқланган, улардан 12 тасининг тузилиши тасдиқланган: фруктоза, глюкоза, сахароза, тураноза, мальтоза, изомальтоза, меллибиоза, гянтибиоза, рафиноза, мелизитиоза, мальтотриоза, стахиоза ва бошқалар. Фруктоза айрим ўсимликларда учрайдиган полисахарид инулин таркибига ҳам киради ва асосан уни гидролизлаб олинади.

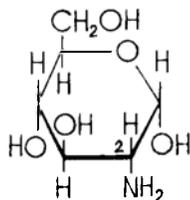
D-Фруктоза одатдаги шаронгта $2C_6H_{12}O_6 \cdot 1/2H_2O$ таркибли кристалл ҳосил қилади ва $102\text{--}104^\circ\text{C}$ да суюқланади. У шакардан анча ширин бўлиб, мутаротация ҳодисасига учрагач, кутбланиш текислигини чапга буради. Шу туфайли уни левулоза деб ҳам аталади. Мувозанатланган сувли эритмада D-фруктозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$ га тенг.

Фруктозани бошқа моносахаридлардан ажратиб турадиган ўзинга хос реакция Селиванов реакциясидир: фруктоза эритмасини кучли хлорид кислота ва резорцин иштирокида қиздирилса, эритма тезда тўқ қизил рангга бўялади.

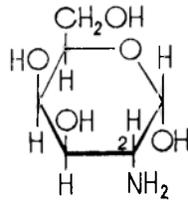
Дезоксимоносахаридларнинг муҳим намояндаларига 2-дезокси-D-рибоза, 2-дезокси-2-аминоглюкоза (глюкозамин) ва 2-дезокси-2-аминогалактоза (галактозамин) лар киради:



2-дезокси-D-рибоза



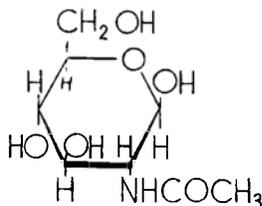
2-дезокси-2-амино-
глюкоза ёки глюкозамин
ёки хитозамин



2-дезокси-2-амино-
галактоза ёки галак-
тозамин ёки хондрозамин

2-Дезокси-D-рибоза қолдиқлари гоят катта биологик роль ўйнавчи нуклеопротейдлар, нуклеин кислоталар ва бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради.

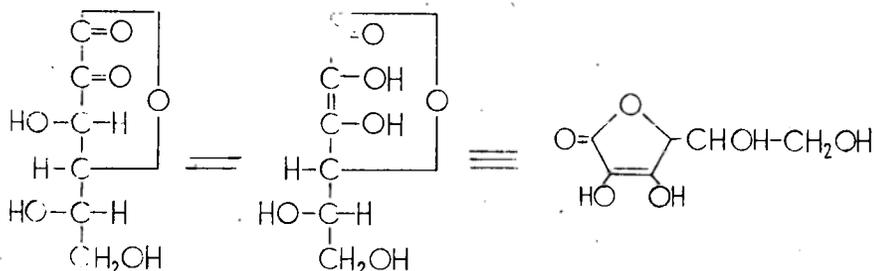
Глюкозамин ва галактозаминлар аминошакарлар туркумига киради. Аминошакарлар спирт гидроксيلي аминогурӯҳга алмашишган монозалар ҳосилаларидир. Глюкозамин қолдиги хитин деб аталувчи полисахарид таркибида, галактозамин қолдиги эса тоғай таркибига кирувчи полисахаридлар таркибида учрайди. Аминошакарлар кучли асос хоссага эга, кислоталар билан яхши кристалланидиган тузалар ҳосил қилади. Шунингдек, аминошакарларнинг аминогурӯҳи сирка кислота, баъзида эса сульфат кислота билан ацилланган бўлиши мумкин.



2-Дезокси 2-Ацетамидо-
D-Глюкопираноза

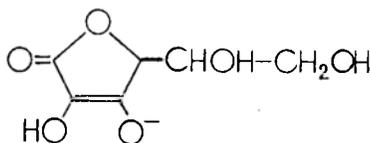
Аскорбин кислота ёки С дармондори. Аскорбин кислота табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ва ҳайвонлар организми учун жуда зарур моддadir. У барча меваларда, сабзавотларда, лимон, апельсин ва наъматакларда бўлади. Инсон организми учун бир суткада 50 мг ва ундан ортиқ аскорбин кислота керак. Истеъмол қилинаётган овқатда аскорбин кислота етишмаса, киши цинга касалиги билан оғрийди, унинг юкумли касалликларга турғунлиги камаяди.

Аскорбин кислота кимёвий жиҳатдан 2-кето-L-гулон кислотанинг γ -лактонидир:



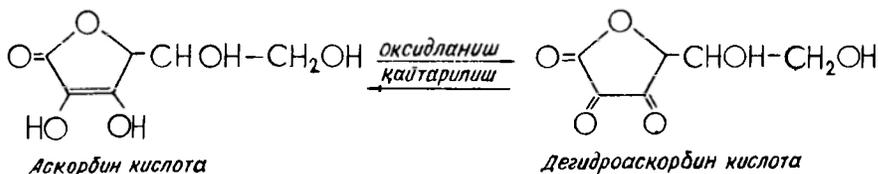
L-Аскорбин кислота

Аскорбин кислота—190°C да суюқланадиган кристалл модда, у сувда эрувчи дармондорилар туркумига киради, енол гидроксилларидан бирининг диссоциланиши ҳисобига кислотали хоссага эга (pKa 4,2). Тузлар ҳосил бўлишида γ -лактон ҳалқаси очилмайди:



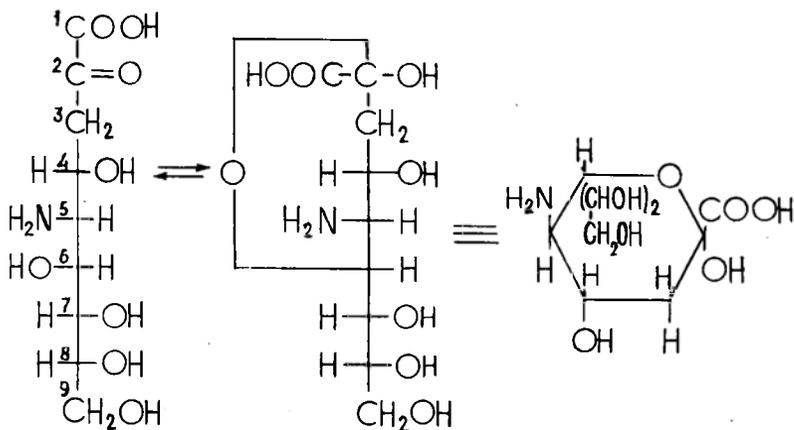
Аскорбат-ион

Аскорбин кислота кучли қайтарувчи. У оксидланганда дегидроаскорбин кислотага ўтади, бу кислота эса тезда қайтирилиб, яна аскорбин кислотага айланади:



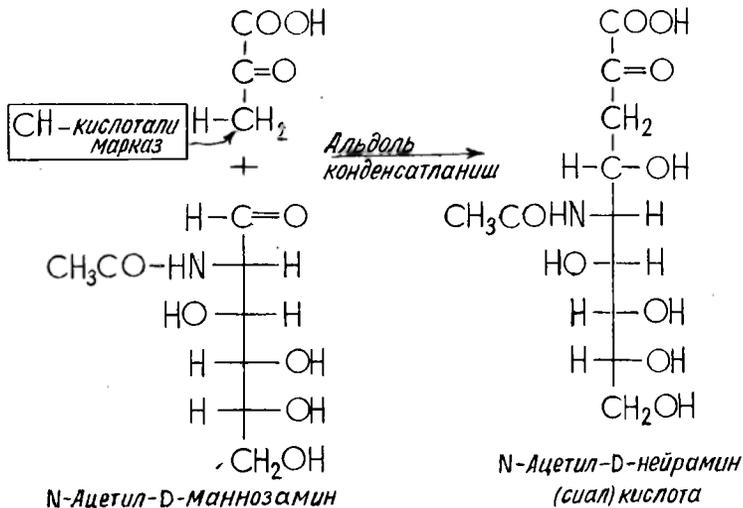
Организмда бу жараён юмшок шароитда амалга ошади ва хужайрада содир бўладиган баъзи бир оксидланиш-қайтарилиш реакцияларнинг асосида, жумладан, β-аминокислота пролиннинг оксидланиши асосида ётади.

Нейрамин кислота. Моносахаридлар ҳосилалари ичида нейрамин кислота муҳим ўрин тутади. У 1941 йилда миядан ажратиб олинган. Нейрамин кислота кўп функционал бирикма бўлиб, нонулозамин кислоталар туркумига киради. Моносахаридларга ўхшаш нейрамин кислота очик занжирли ва ҳалқали (пираноза) шаклларда мавжуд бўлади:



3,5-Дидвзокси-5-аминононулан (нейрамин) кислота

Табиатда нейрамин кислота, одатда, N-ва O-ацил ҳосилалар ҳолида учрайди. Ацил, яъни кислота қолдиги сифатида сирка ва гликол кислоталар қолдиклари бириккан бўлади. Ана шундай ацил нейрамин кислоталар умумий ном билан **сиал кислоталар** дейилади. Сиал кислоталарга мисол қилиб N-ацетил-D-нейрамин кислотани кўрсатиш мумкин. У ферментатив йўл билан пироузум кислота ва N-ацетил-D-маннозаминнинг альдолъ конденсатланиши натижасида ҳосил қилинади:



Сиал кислоталар рангсиз кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди, кутбсиз органик эритувчиларда эса эримайди. Сиал кислоталар кўпгина мураккаб моддаларнинг, жумладан, қон ва тўқималарнинг махсус моддалари бўлган гликопротеинларнинг тузилиш бирликлари кўринишида учрайди. Сиал кислоталар нерв импульсини ўтказишда иштирок этадиган мия ганглиозидларининг таркибига киради.

ШАКАРСИМОН ПОЛИСАХАРИДЛАР. ОЛИГОСАХАРИДЛАР

Шакарсимон полисахаридлар жумласига молекуласи олтигагача моносахарид қолдигидан ташкил топган углеводлар киради. Шакарсимон полисахаридларнинг иккинчи номи — олигосахаридлар (грекча олигос — кўн бўлмаган) шундан келиб чиққан.

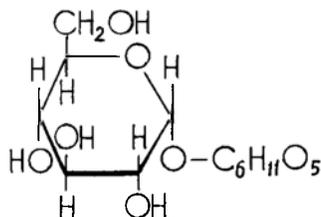
Олигосахаридлар бир қанча хоссаларга кўра оддий углеводларга анча яқин туради. Масалан, олигосахаридлар сувда осон эриб, чин молекуляр эритмалар ҳосил қилади, кўп ҳолларда улар ширин таъмга эга, яхши кристалланиди.

Гидролизланганда ҳосил бўладиган моносахаридлар молекуласининг сонига қараб олигосахаридлар дисахаридларга, трисахаридларга, тетрасахаридларга, пентасахаридларга ва гексасахаридларга бўлинади. Булардан энг аҳамиятлиси дисахаридлар ёки биозалардир.

ДИСАХАРИДЛАР

Гидролиз қилинганда ҳар бир молекуласи икки молекула моносахаридга парчаланадиган олигосахаридлар дисахаридлар дейилади. Дисахаридлар $C_{12}H_{22}O_{11}$ умумий формула билан ифодала-

нади. Улар гликозидлар типи бўйича тузилган бўлиб, ундаги агликон ролини иккинчи молекула моносахарид бажаради:



Дисахаридлар гликозидлар типда тузилганлиги учун кислотали муҳитда осон гидролизланади.

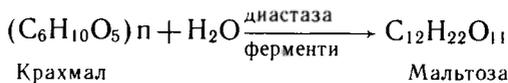
Дисахаридлар ҳосил бўлишида бир моносахарид доимо ўзининг глюкозид гидроксиди билан қатнашади, иккинчи моносахарид молекуласи эса ё глюкозид гидроксиди билан ёки бошқа бирорта спирт гидроксиди билан қатнашади. Агар дисахаридлар молекуласи ҳосил бўлишида бир моносахарид молекуласи глюкозид гидроксиди, иккинчи моносахарид молекуласи эса спирт гидроксиди билан қатнаша, бундай дисахаридлар молекуласида альдегид гуруҳга осон ўта оладиган эркин гликозид гидроксиди бўлади (ҳалқали-оксо-таутомерия). Бундай дисахаридлар мутаротация ҳодисасини беради, альдегидларга ҳос бўлган реакцияларга киришади — оксим ҳосил қилади, Фелинг суюқлигини осон қайтаради, «кумуш кўзгу» реакциясини беради. Шунинг учун бундай дисахаридлар **қайтарувчи дисахаридлар** дейилади. Мальтоза, лактоза ва целлобиоза шу гуруҳ дисахаридларга қиради.

Иккала молекула моносахаридларнинг глюкозид гидроксидлари ўзаро таъсирланиши натижасида ҳосил бўлган дисахаридларнинг молекуласида альдегид гуруҳга осон ўта оладиган гуруҳи йўқ. Бундай дисахаридлар альдегидларга ҳос реакцияларга киришмайди, оксим ва гидразонлар ҳосил қилмайди, цианид кислотани бириктириб олмайди. Шунинг учун ҳам бундай дисахаридлар **қайтармайдиган дисахаридлар** деб аталади. Бу дисахаридларга саҳароза мисол бўлади.

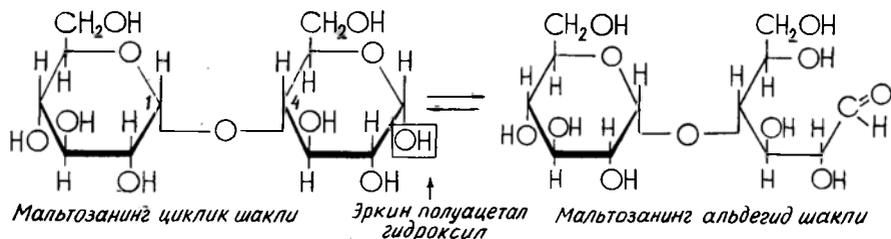
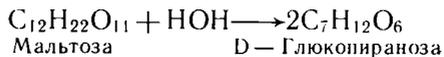
Дисахаридлар молекуласида бир нечта озод спирт гидроксидлари мавжуд бўлгани учун улар кўп атомли спиртларнинг хоссаларини қайтаради: мис (II)-гидроксидни эритиб кўк рангли эритма ҳосил қилади, осон метилланади ва ацетилланади.

Қуйида биз дисахаридларнинг айрим намояндалари билан танишиб чиқамиз.

Мальтоза ёки солод шақари. Мальтоза крахмалга солод (ундирилган бугдой майсаси) таркибидаги диастаза ферменти таъсир эттирилганда ҳосил бўлади, шунинг учун у яна солод шақари деб ҳам юритилади:



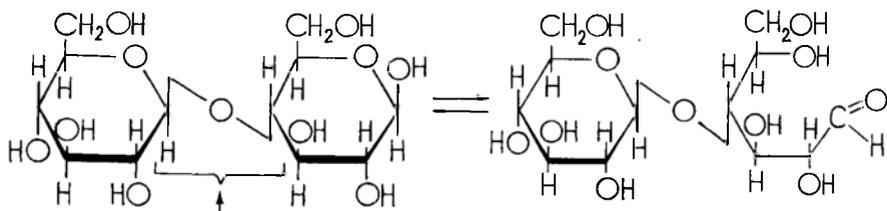
Мальтоза гидролизланганда икки молекула D-глюкопиранозага парчаланеди:



Мальтоза молекуласида икки молекула D-глюкопиранозанинг қолдиклари α -1,4-гликозид боғ билан бириккан. Гликозид боғ ҳосил қилишда иштирок этган аномер углерод атоми α -конфигурацияга эга, эркин глюкозид гидроксил тутган аномер углерод атоми эса ёки α - (α -мальтоза), ёхуд β - (β -мальтоза) конфигурацияга эга бўлиши мумкин. Мальтоза Фелинг суюқлигини қайтаради, «кумуш кўзгу» реакциясини беради, фенилгидразин билан фенилгидразон ҳосил қилади. Бу мальтозанинг ҳалқа-оксо-тауомерияга учраши билан тушунтирилади. Шунингдек, мальтоза моносахаридларга ўхшаш оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади.

Мальтозани кимёвий ном билан аташда глюкозид боғ ҳосил қилишда глюкозид гидроксيلي билан иштирок этган биринчи глюкоза молекуласи иккинчи глюкоза молекуласининг C-4 даги ўринбосари деб қаралади ҳамда унинг номи охиридаги «оза» қўшимчаси «озил» қўшимчага алмаштирилади. Иккинчи глюкоза молекуласи номидаги «оза» қўшимчаси эса сақланиб қолади. Ниҳоят шуни ҳам эслатиб ўтамизки, дисахариднинг тўлиқ номида ҳар иккала аномер углерод атомининг конфигурацияси кўрсатилиши керак.

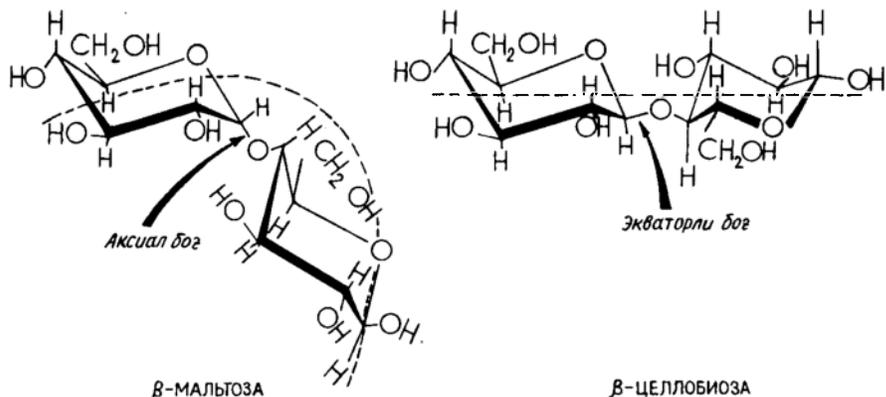
Целлобиоза ўзаро β -1,4-гликозид боғи орқали бириккан икки молекула D-глюкопираноза қолдикларидан ташкил топган. Мальтозадан фарқли равишда гликозид боғи ҳосил бўлишда иштирок этган аномер углерод атоми β -конфигурацияга эга:



β -1,4-Гликозид боғ

Целлобиоза целлюлозанинг гидролизланишидан ҳосил бўлади. У мальтоза каби қайтарувчи дисахаридлар, мальтоза киришган кимёвий реакцияларга киришади.

Мальтоза ва целлобиоза орасидаги конфигурацион фарк улар орасидаги конформацион фарққа ҳам сабабчи бўлади: мальтозадаги α -гликозид боғи аксиал жойлашган ҳолда, целлобиозадаги β -гликозид боғи — экваториал жойлашган. Бу дисахаридларнинг конформацион тузилиши целлобиоза молекулаларидан ташкил топган целлюлозанинг чизиксимон тузилишига ва мальтоза қолдиқларидан ташкил топган амилоза (крахмал)нинг тугунсимон (ўрамсимон) тузилишига сабабчи бўлади.



Инсон организмида мальтоза α -глюкозидаза (мальтаза) ферменти билан парчаланadi. α -Глюкозидаза ферменти целлобиозани парчаламайди, целлобиоза β -глюкозидаза ферменти билан парчаланadi. β -Глюкозидаза ферменти инсон организмида йўқ. Шунинг учун ҳам, целлобиоза ва ундан ташкил топган полисахарид целлюлоза инсон томонидан ҳазм қилинмайди, ваҳоланки, кавш қайтарувчи ҳайвонлар целлюлоза билан овқатланиши мумкин, чунки ҳайвонларнинг овқат ҳазм қилиш йўлларидаги бактерияларда β -глюкозидаза бўлади.

Лактоза ёки сут шакари. Бу дисахариднинг номи уни сутдан олиниши туфайли келиб чиққан (латинча lactum — сут). У сигир сути таркибида 4—5,5%, аёллар сутида 5,5—8,4% бўлади. Лактоза β -1,4-глюкозид боғи билан бириккан D-галактопираноза ва D-глюкопираноза қолдиқларидан ташкил топган. Гликозид боғнинг ҳосил бўлишида иштирок этган D-галактопиранозанинг аномер углерод атоми β -конфигурацияга эга. D-Глюкониран озанинг аномер углерод атоми эса ёки α — (α -лактоза), ёхуд β -конфигурацияга (β -конфигурацияга (β -лактоза)га бўлиши мумкин:

Сахароза каби қайтармайдиган дисахаридларни номлашда иккинчи молекула моносахариднинг номи глюкозидлар учун хос бўлган «озид» кўшимчаси билан тугатилади. Бу глюкозид боғи ҳосил бўлишида ҳар иккала моносахариднинг глюкозид гидроксиллари ўзаро таъсирлашганини кўрсатади.

Тиббиётда сахароза *Saccharum album* номи билан порошоклар, шарбатлар, болалар учун суюқ дорилар тайёрлашда ишлатилади.

ШАКАРГА ЎХШАМАГАН МУРАККАБ УГЛЕВОДЛАР ЎКИ ЮҚОРИ ПОЛИСАХАРИДЛАР

Шакарга ўхшамаган мураккаб углеводлар ўки юқори полисахаридлар кимёвий тузилиши жиҳатидан полиглюкозидлар деб қаралади. Юқори полисахарид таркибидаги ҳар бир моносахарид қолдиги ўздан олдинги моносахарид билан бирорта спирт гидроксил гуруҳи (кўпинча С-3, С-4, С-6 дагиси) билан бириккан бўлса, ўздан кейинги моносахарид қолдиги билан боғ ҳосил қилиш учун албатта ярим ацетал гидроксил билан иштирок этади. Юқори полисахарид занжири охирида қайтарувчи моносахарид қолдиги бўлади. Охириги моносахариднинг ҳиссаси бутун макромолекуладаги моносахарид қолдиқлари сонига нисбатан жуда кичик бўлгани учун юқори полисахаридлар жуда кучсиз қайтарувчанлик хоссани намоён қилади. Юқори полисахаридларнинг глюкозид типига тузилганлиги уларнинг кислотали муҳитда осон гидролизланишида намоён бўлади. Юқори полисахаридлар тўлиқ гидролизланганда моносахаридлар, тўлиқмас гидролизланганда эса олигосахаридлар, жумладан, дисахаридлар ҳосил бўлади.

Юқори полисахаридлар жуда катта молекуляр массага эга. Улар юқори молекуляр моддалар учун хос бўлган **бирламчи** ва **иккиламчи** тузилишга эга. Агар юқори полисахаридларнинг бирламчи тузилиши моносахарид қолдиқларининг маълум кетма-кетликда жойлашганлигини кўрсатса, иккиламчи тузилиши макромолекула занжирининг фазовий жойлашишини кўрсатади.

Юқори полисахаридлар занжири шохланган ўки шохланмаган (чизиксимон) бўлиши мумкин.

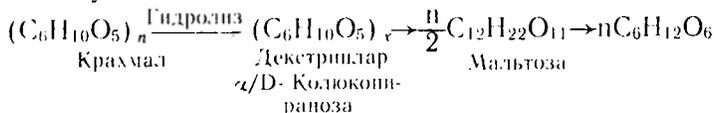
Юқори полисахаридлар иккита катта гуруҳга бўлинади: гомополисахаридлар ва гетерополисахаридлар. Гомополисахаридлар бир хил моносахаридлар қолдиқларидан ташкил топган. Уларга крахмал, гликоген, целлюлоза ва декстранлар қиради.

Гетерополисахаридлар ҳар хил моносахаридлар ўки уларнинг ҳосилаларидан ташкил топган. Гетерополисахаридларга кўпчилик ҳайвонлар ва бактериялардан олинмаган полисахаридлар қиради, улар нисбатан кам ўрганилган, бироқ улар организмда муҳим биологик роль ўйнайди. Гетерополисахаридлар организмда оксиллар билан боғланиб, мураккаб комплекслар ҳосил қилади. Гетерополисахаридларга гиалурон кислота, хондронтинсульфатлар ва гепарин қиради.

Крахмал $(C_6H_{10}O)_n$ — фотосинтез маҳсулоти бўлиб, яшил барглarda доначалар кўринишида бўлади. Усимликдан ажратиб олинган крахмал аморф кўринишидаги ок порошок модда. Уни сувга солиб ивтилса, коллоид эритма — клейстер ҳосил бўлади. Крахмал клейстери тайёрлаш учун крахмал оз микдордаги сув билан аралаштирилиб, қайнаб турган сувга яхшилаб аралаштирилган ҳолда аста-секин қуйилади. Бунда крахмал клейстери ҳосил бўлади. Крахмал эритмаси кутбланган нур сатҳини ўнгга буради, унинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +195^\circ$ га тенг. Крахмални тез киздирилса, ундаги гигроскопик нам (10—12%) ҳисобига макромолекула занжирининг кичикроқ колдикларга гидролитик парчалагиши содир бўлади ва декстринлар деб аталадиган полисахаридлар аралашмаси ҳосил бўлади. Декстринлар сувда крахмалга nisбатан яхши эрийди.

Крахмал ундирилган бугдой таркибидаги диастаза ва сўлакдаги итиалин ферментлари таъсирида парчаланганда ҳам дастлаб декстринлар ҳосил бўлади. Аммо шу билан крахмалнинг гидролизи тамом бўлмайди. Декстринлар ўз навбатида гидролизланиб мальтозага, мальтоза молекуласи эса икки молекула α -D-глюкопиранозага парчаланadi.

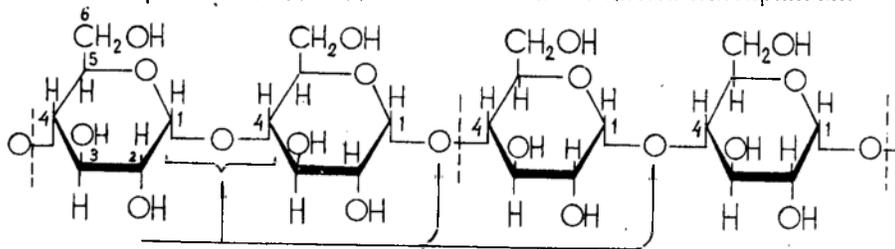
Ферментлар ён кислоталар таъсирида крахмалнинг аста гидролизланиб глюкоза ҳосил бўлиш жараёнини қуйидаги кўриниш билан ифодалаш мумкин:



бу ерда $x > n$.

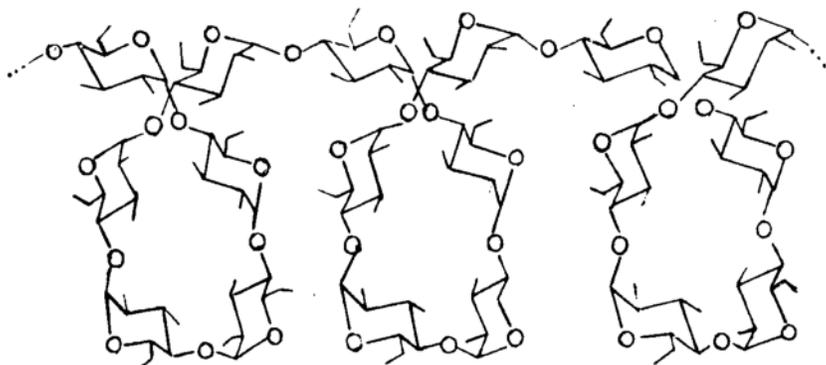
Крахмал мураккаб тузилишга эга, у D-глюкопираноза колдикларида ташкил топган иккита гомополисахарид — амилоза (20—30%) ва амилопектин (70—80%) дан ташкил топган.

Амилоза молекуласида 1000—6000 α -D-глюкопираноза колдиклари α -1,4-глюкозид боғлари орқали боғланган, унинг молекуляр оғирлиги 160 000—1 000 000 оралиғида бўлади. Амилоза занжири шохланмаган. қуйида амилоза молекуласининг фақат тўртта D-глюкопираноза колдигидан ташкил топган қисми келтирилган:



α -1,4 Глюкоза боғи

Амилоза қисми

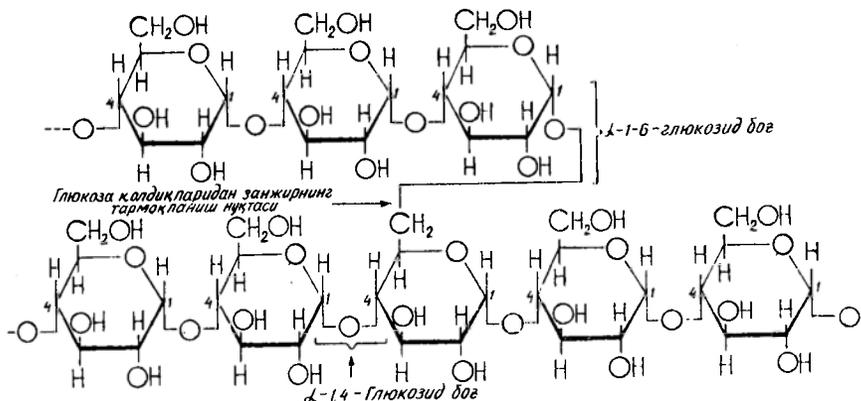


Амилоза спиралсимон занжири

41- расм. Амилозанинг спиралсимон занжири

Рентген тузилиши тахлил маълумотларига кўра амилозанинг макромолекуласи спиралсимон тузилган (41- расм). Спиралнинг ҳар бир ўрамига олти моносакхарид қолдиги тўғри келади. Спиралнинг ички каналига размери тўғри келадиган молекулалар, жумладан, йод молекуласи кириб комплекслар ҳосил қилиши мумкин. Амилозанинг йод билан ҳосил қилган комплекси кўк ранглидир. Бу реакциядан аналитик мақсадларда крахмал ва йодни очишда фойдаланилади (41- расм).

Амилопектин амилозадан фаркли равишда шохланган тузилишга эга. Асосий занжирда *D*- глюкопираноза қолдиқлари α - 1,4- глюкозид боғлар орқали бириккан. Бирок тармоқланиш нукталарида α - 1,6- гликозид боғ ҳам мавжуд бўлиб, бунда бир α -*D*- глюкопираноза қолдигининг биринчи углерод атоми бошқа α -*D*- глюкопираноза қолдигининг олтинчи углерод атоми билан боғланган бўлади. Қуйида Хеуорс формуласи ёрдамида амилопектин молекуласининг кичик бир қисми занжирнинг тармоқланиш нуктаси билан бирга тасвирланган:



Амилопектин молекуласидаги тармоқланиш нукталари орасида тахминан 20—25 та *D*-глюкопираноза қолдиқлари жойлашади. Амилопектиннинг молекуляр массаси 1 млн дан 6 млн гача бўлади.

Амилопектин йод билан қизғиш бинафша ранг беради.

Крахмал турли-туман мақсадларда ишлатилади. У озик-овқат маҳсулоти сифатида, тўқимачилик ва бошқа саноатлар учун зарур бўлган арзон елим тайёрлашда, глюкоза олишда ишлатилади. Крахмал доришуносликда сепма дори, паста, шунингдек таблетка ва бошқа дорилар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Гликоген ёки ҳайвон крахмали ($C_6H_{10}O_5$)_n запас озик модда сифатида ҳайвон организмда синтезланади ва у муҳим роль ўйнайди. Гликоген иссон ва ҳайвонларнинг барча тўқималарида бўлади. У жигарда 20 % гача, мускулларда 4 % гача учрайди. Мускул ҳаракати пайтида гликоген сут кислотасига парчалангани ва унинг миқдори камаيдади. Организм тўқималарида гликогендан бир қатор мураккаб ўзгаришлар натижасида сут кислота ҳосил бўлиш жараёни гликоген олилиз деб аталади.

Гликоген ок аморф модда бўлиб, иссон сувда яхши эрийди. Гликоген эритмасининг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = +196^\circ$ га тенг. Гликоген баъзи фермент тар ва кислоталар таъсирида гидролизга учраб мальтоза, сўнгра эса глюкоза ҳосил қилади.

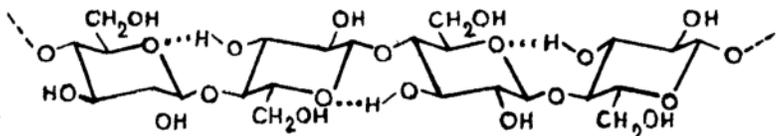
Гликоген тузилиши жиҳатдан амилопектинга ўхшаш. Унинг молекуласида ҳам α -1,4 ва α -1,6-глюкозид боғлари мавжуд, амилопектиндан кўп тармоқланганлиги билан фарк қилади. Одатда, гликоген молекуласидаги тармоқланиш нукталари орасида 10—12 та, баъзида эса 6 та *D*-глюкопираноза қолдиқлари жойлашади. Молекуланинг бундай кучли тармоқланганлиги гликогеннинг энергетик вазифасини бажаришида қўл келади, чунки фақат кўп сонли охириги қолдиқлар бўлгандагина керакли миқдордаги глюкоза молекулалари тезликда ажралиб чиқиши мумкин.

Гликогеннинг молекуляр массаси миллионлар ҳисобидан ўлчанади. Макромолекуланинг парчаланиб кетмаслигини ҳисобга олиб, гликогеннинг молекуляр массаси ўлчанганда унинг 100 млн га тенглиги аниқланди. Гликоген эритмалари йод билан қизил рангдан қизил-қўнғир ранггача бўялади.

Целлюлоза ёки клетчатка ($C_6H_{10}O_5$)_n ҳам табиий юкори полисахарид бўлиб, барча ўсимликлар таркибига киради ва уларда ҳужайра қобиқларининг ҳосил қилади. Егоч ўз таркибида 50—70 % целлюлоза сақлайди. Зигир ва қанон толаси ҳам асосан целлюлозадан ташкил топган. Пахта толасининг 92—96 % и целлюлозадан иборат.

Целлюлоза тўлиқ гидролизланганда *D*-глюкопираноза ҳосил бўлади. Макро — молекулада *D*-глюкопираноза қолдиқлари ўзаро β -1,4— гликозид боғлари орқали боғланган. Целлюлозанинг макромолекуласи шохланган эмас, унда 2500 дан 12000 тагача β -*D*-глюкопираноза қолдиқлари бўлиб, молекуляр массаси 400 000 дан 1—2 млн гача боради. Қуйида целлюлоза молекуласи бир қисмининг тузилиши ва ундаги водород боғлар келтирилган (42-расм).

Аномер углерод атомининг β -конфигурацияга эга эканлиги

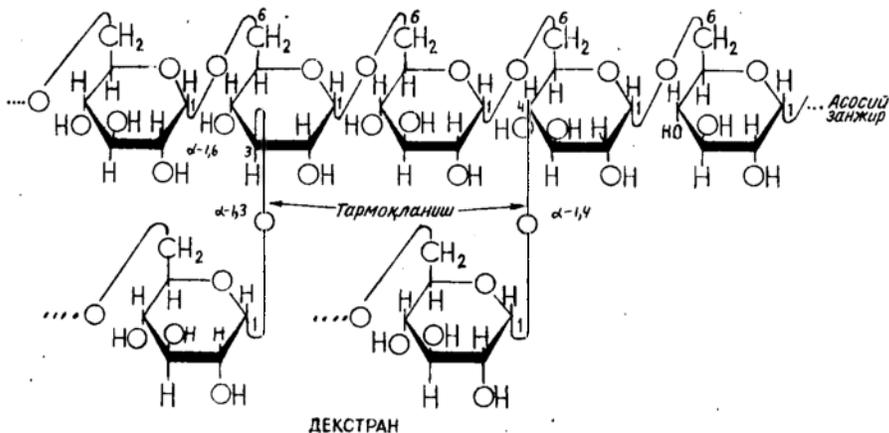


42- расм. Целлюлоза молекуласининг бир қисми ва ундаги водород боғланишлар

туфайли целлюлозанинг макромолекуласи жуда аниқ чизикли (чўзилган) тузилишга эга. Бундай тузилиш макромолекула занжири ичида ҳамда қўшни занжирлар орасида водород боғларнинг ҳосил бўлишига имконият яратади (42- расм). Полимер занжирларнинг бундай боғланиши юқори механикавий мустаҳкамликни, толаликни ва кимёвий инертликни таъминлайди. Целлюлозадаги ҳар бир β -D- глюкопираноза қолдигида учтадан эркин гидроксил гуруҳ бўлади, шунинг учун унинг формуласини қуйидагича ёйиб ёзиш мумкин: $(C_6H_{10}O_5)_n \equiv [C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ Ана шу гидроксил гуруҳлар ҳисобига целлюлоза бир қатор оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Улардан целлюлозанинг нитрат (портловчи моддалар, коллоксилин), сирка кислота (сунъий инак) лар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари ҳамда ксантогенати (вискоза инаги ва целлофан ишлаб чиқариш) катта амалий аҳамиятга эга.

Декстранлар — бактериялар иштирокида ҳосил бўладиган полисахаридлар бўлиб, уларнинг умумий формуласи ҳам $(C_6H_{10}O_5)_n$ дир. Саноатда уларнинг микробиологик усул билан *Leucanostos mesenteroides* микроорганизминини сахароза эритмасига таъсир эттириб олинади.

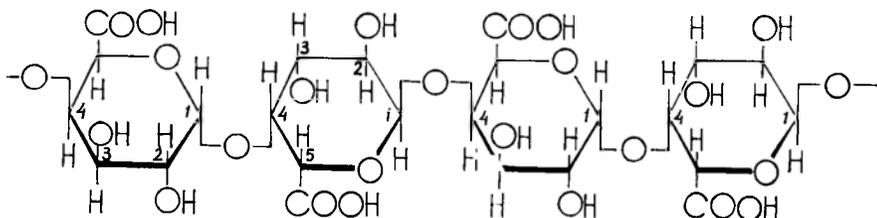
Декстранлар α -D- глюкопираноза қолдиқларидан ташкил топган. Декстранлар макромолекуласи кучли шохлангандир. Уларда асосий гликозид боғ — бу α -1,6- гликозид боғдир, тармоқланиш нукталарида эса α -1,4-; α -1,3; гоҳо-гоҳо эса α -1,2- гликозид боғлари ҳам учрайди. Қуйида декстран макромолекуласининг маълум бир қисми тармоқланиш нукталари билан бирга келтирилган:



Табиий декстранларнинг молекуляр массаси жуда катта. Унинг қиймати ўн миллионлар билан ҳисобланиб, чамаси $0,5 \cdot 10^9$ га етади. Шу туфайли табиий декстранлар ёмон эрийди, бинобарин, улардан инъекцион эритмалар тайёрлаб бўлмайди. Кислотали гидролизга қисман учратилиб ёки ультратовуш таъсир эттириб табиий декстранларнинг молекуляр массаси 50—100 минггача туширилади ва шу ҳолда қоннинг ўрнини босувчи суюқлик тарзида қўлланилади. Бундай декстранлар «клиник декстранлар» дейилади. Иттифоқимизда ишлаб чиқиладиган клиник декстран полиглюкин деб аталади.

Молекуласининг кучли шохланган тузилиши туфайли декстранлар молекуляр галвирлар — с е ф а д е к с л а р тайёрлашда қўлланади.

Пектин моддалар. Пектин моддалар мева ва сабзавотларда сақланади. Пектин моддалар молекуласи асосида полигалактурон ёки пект кислота ётади. Полигалактурон кислота *D*- галактурон кислота қолдиқларидан ташкил топган занжир бўлиб, унда бир молекуланинг биринчи углерод атоми иккинчи молекуланинг тўртинчи углерод атоми билан α -1,4- глюкозид боғлари орқали бириккан:



Полигалактурон кислотадаги карбоксил гуруҳнинг водород атомлари ҳар хил пектин моддаларда у ёки бу даражада метил гуруҳларга ёки металл ионларига алмашинган. Ҳар хил пектин моддаларнинг молекуляр массаси 20 000—200 000 дальтон атрофида бўлади.

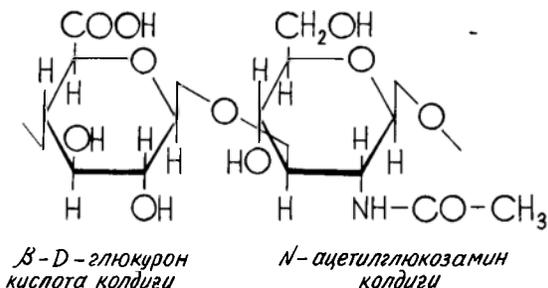
Пектин моддалар — аморф порошоклардир, улар органик кислоталар иштирокида сахароза билан илвира ҳосил қилади. Бу илвира озик-овқат саноатида ширин дирилдоқ таомлар, мармелад ва бошқалар тайёрлашда ишлатилади.

Баъзи бир пектин моддалар турли жароҳатларни даволаш таъсирига эга бўлиб, қатор тиббий моддалар асосида ётади (масалан, баргизуб ўсимлигидан олинадиган «плантаглюцид» моддаси).

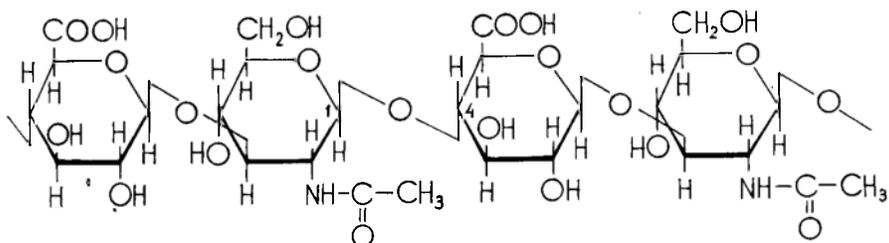
ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЛАР

Гиалурон кислота. Бу кислота биринчи марта кўзнинг шишасимон моддаси (hialoid) дан ажратиб олингани ва ўз молекуласида урон кислота сақлаганлиги туфайли гиалурон кислота деб аталган. Гиалурон кислота бириктирувчи тўқималарнинг барча турларида, шунингдек баъзи бир микроорганизмларнинг қобикларида сақланади.

Гиалурон кислота молекуласи шохланмаган занжир бўлиб, унинг асосида навбатлашиб келадиган ва β -1,3- глюконозид боғ билан боғланган глюкорон кислота ва *N*- ацетилглюкозамин колдикларидан ташкил топган дисахарид қисми ётади:



Гиалурон кислота молекуласида бундай дисахарид қисмлари ўз навбатида α -1,4- глюкозид боғлари орқали бириккан:

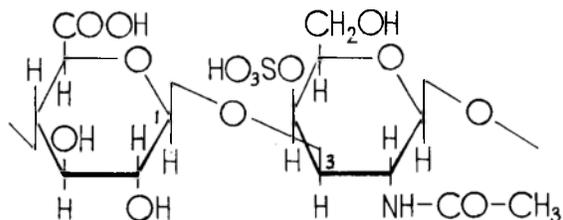


Хар хил манбалардан олинган гиалурон кислоталарнинг молекуляр массаси 1600 дан 6400 гача ўзгариб туради. Гиалурон кислота жуда катта ёпишқокликка эга. Тўқималарнинг инфекция киришига турғунлиги гиалурон кислотанинг жуда катта ёпишқоклиги билан белгиланади. Гиалурон кислота, шунингдек, бўғимлар учун мой сифатида хизмат қилади. Гиалурон кислота тухум ҳужайранинг қобиғида сақланади. Сперматозоиддан ажралиб чиқадиган **гиалуронидаза** ферменти гиалурон кислотани парчалагандан кейингина уруғланиш содир бўлади. Гиалурон кислота тўқималарда оксил ва ковалент боғлар билан боғланган бўлади.

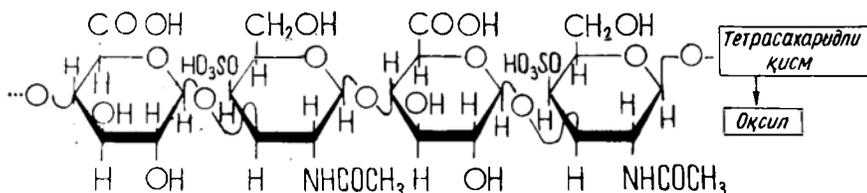
Хондроитинсульфатлар. Хондроитинсульфатлар — полисахаридалар бўлиб, ўз молекуласида навбатлашиб келадиган сульфатланган *N*- ацетилгалактозамин ва *D*- глюкорон кислота колдикларини сақлайди. Ҳозирги вақтда хондроитин-4- сульфат ва хондроитин-6- сульфат билан танишамиз.

Хондроитин-4- сульфат тоғайнинг асосий таркибий қисмларидан бири бўлиб, қуритилган тоғай оғирлигининг 40 фоизини ташкил этади. Бундан ташқари, хондроитин-4- сульфат яна терида, кўзнинг мугуз пардасида, кўзнинг ок пардасида ва суяқларда сақланади. Хондроитин-4- сульфат асосида навбатлашиб келадиган ва β -1,3- гли-

козид бог билан боғланган глюкоурон кислота ва 4-ҳолатда сульфатланган *N*-ацетилгалактозамин колдикларидан тузилган дисахарид қисми ётади:



Хондроитин-4-сульфат молекуласида юқорида ифодаланган дисахарид қисмлари β -1,4-гликозид боғлари орқали боғланган. Хондроитин-4-сульфатнинг молекуляр массаси 40 000—50 000 атрофида. У организмда сув ва Ca^{+2} ионларини боғлайди. Хондроитин-4-сульфат эркин ҳолда учрамайди. У тўқималарда тетрасахаридли қисм ёрдамида оксил билан боғланган бўлади. Тетрасахаридли қисм кетма-кет бириккан битта *D*-глюкурон, иккита *D*-галактоза ва битта *D*-ксилоза колдигидан ташкил топган. Тетрасахаридли қисм охиридаги *D*-ксилозанинг яримацетал гидроксيلي оксилнинг полипептид занжиридаги α -аминокислота — сериннинг гидроксил гуруҳи билан боғланган бўлади:

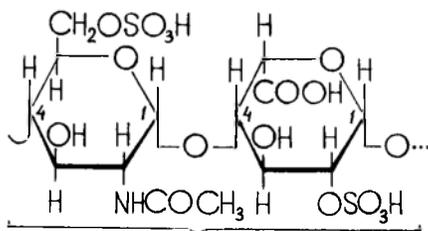
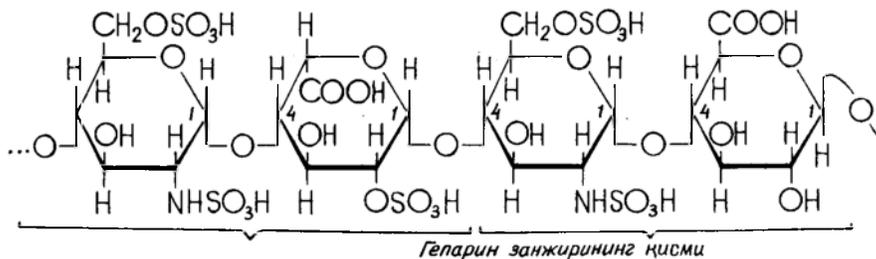


Хондроитин-4-Сульфат

Оксилнинг полипептид занжирига йигирматача хондроитин-4-сульфат молекуласи бирикиши натижасида аралашган биополимер хондроитинсульфатпротеин (протеогликан) ҳосил бўлади.

Гепарин. Гепарин биринчи марта жигар (hepat) дан ажратиб олинган. Кейинчалик гепарин кўпчилик тўқима ва орган (мускул, ўпка ва бошқа) ларда топилди. Гепарин молекуласи асосида α -1,4-гликозид боғ билан боғланган *D*-глюкозамин ва урон кислоталардан ташкил топган дисахарид ётади. Гепариннинг тузилишида урон кислоталардан *D*-глюкурон ва α -идурон кислоталар иштирок этади.

Дисахарид фрагментлари ўзаро α -1,4— ва β -1,4-гликозид боғлари билан бириккан. Гепариннинг макромолекуласида *L*-идурон кислота билан тугаган дисахарид қисмидан кейин α -1,4-гликозид боғ, *D*-глюкурон кислота билан тугаган дисахарид қисмидан кейин эса β -1,4-гликозид боғ бўлади



Глюкозамин қолдикларининг кўпчилигида амипогуруҳ сульфатланган, маълум қисмида эса ацетиллаган. Бундан ташқари, сульфогуруҳ баъзи бир L-идурон кислота қолдикларининг С — 2 ҳолатида, глюкозамин қолдикларининг С — 6 ҳолатида бўлади. D-Глюкурон кислота қолдиклари сульфатланмаган. Ҳисоблашларга кўра, ҳар бир дисахарид қисмига тахминан 2,5—3 сульфат кислота қолдиғи тўғри келади. Гепариннинг молекуляр массаси 15 000—20 000 атрофида.

Гепарин хондроитинсульфат каби оксил билан β-D- ксилоза билан тугайдиган тетрасахаридли қисм билан боғланган бўлади (протеогликан).

Гепариннинг аҳамияти ғоят катта, у қон томирларда қоннинг қуюлиб қолишига тўсқинлик қилади. Шунинг учун агар инсонда қоннинг қуйилиши ошса ва томирларда қоннинг ивиб қолиш хавфи тугилса, унга гепарин моддаси юборилади. Бундан ташқари, гепарин липидлар ва холестерин алмашинувини бошқаришда иштирок этади. Бу эса атеросклероз касаллигида алоҳида аҳамиятга эга.

АРАЛАШ БИОПОЛИМЕРЛАР ҲАКИДА ТУШУНЧА. ГЛИКОПРОТЕИНЛАР. ПРОТЕОГЛИКАНЛАР.

Бир вақтнинг ўзида ҳам полисахарид, ҳам пептид занжирларини сақлайдиган биополимерлар ҳайвон организмлари, ўсимликлар ва микроорганизмларда кенг тарқалгандир. Углевод занжирининг тузилиш кўринишига боғлиқ ҳолда бундай аралаш биополимерлар протеогликанлар ва гликопротеинлар га бўлилади.

Протеогликанлар пептид занжир билан бир қаторда бир текис тузилган шохланмаган полисахарид (гетерополисахарид) занжирини сақлайди. Протеогликанлар углевод қисмининг таркибига D- га-

лактоза, *N*- ацетил — *D*- глюкозамин, *N*- ацетил - *D*- галактозамин, *D*- глюкурон кислота ва унинг *C* — 5 бўйича эпимери-*L*- идурон кислота киради.

Гликопротеинларда углевод занжирлар нисбатан киска (олигосахаридлар) ва қарийб ҳамма вақт шохланган бўлади. Гликопротеинларнинг углевод занжирлари *D*- галактоза, *D*- манноза, *L*- фукоза (6- дезокси-*L*- галактоза), *N*- ацетил-*D*- глюкозамин, *N*- ацетил-*D*- галактозамин ва *N*- ацетилнейрамин кислота қолдиқларини сақлайди.

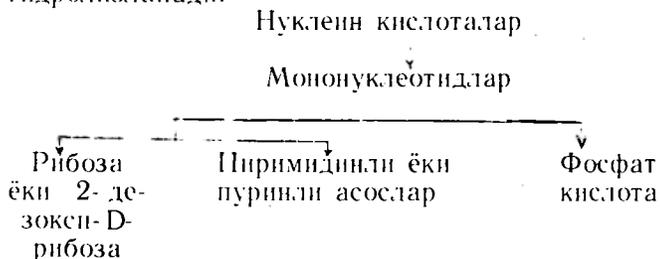
XVI боб

НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАР

Нуклеин кислоталар ирсий белгиларининг наслдан-наслга ўтишида ва оксиллар биосинтезида муҳим роль ўйнайди. Нуклеин кислоталар биринчи марта швейцариялик кимёгар Ф. Мишер (1868) томонидан хужайра ядроларида аниқланган. Кейинчалик бунга ўхшаш моддалар хужайра протоплазмасида ҳам топилди.

Нуклеин кислоталар кимёвий жиҳатдан биологик полимер моддалар бўлиб, улар гидролизланганда биринчи навбатда мононуклеотидлар ҳосил бўлади, шунинг учун ҳам баъзан нуклеин кислоталарни полинуклеотидлар деб юритилади.

Мононуклеотидлар ўз навбатида пиримидинли ва пуринли асослар рибоза ёки 2- дезокс — *D*- рибоза ҳамда фосфат кислотага гидролизланади:



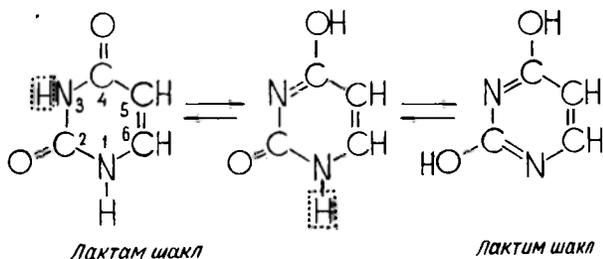
Молекулаларида рибоза сақлаган нуклеин кислоталар рибонеклеин кислоталар (РНК), 2- дезокси-*D*- рибоза қолдиги сақлаганлари эса дезоксирибонуклеин кислоталар (ДНК) деб аталади. ДНК асосан хужайралар ядросида, РНК эса асосан рибосомаларда, хужайра протоплазмасида ва оз миқдорда хужайра ядросида сақланади.

АЗОТ АСОСЛАРИ

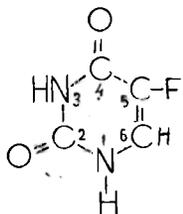
Юқоридаги тасвирда кўрсатилганидек, нуклеин кислоталар таркибига пиримидинли ва пуринли асослар киради. Пиримидинли асосларга *урацил*, *тимин* ва *цитозин*, пуринли асосларга эса *аденин* ва

гуанин киради. Бу асосларнинг ҳаммаси умумий ҳолда азот асослари деб аталади.

Урацил ёки 2,4-дигидроксипиримидин шароитга қараб қуйидаги таутомер шаклларда бўлиши мумкин:

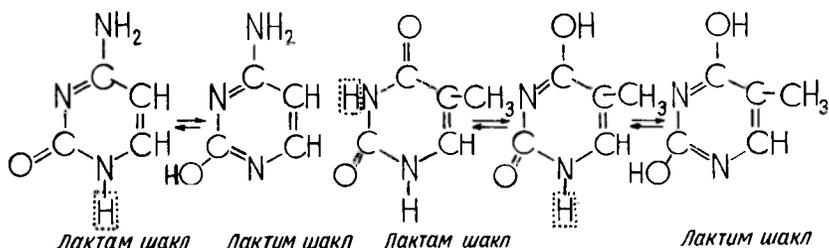


Урацилнинг баъзи бир ҳосилалари тиббиётда кенг қўлланилади. Ана шундай ҳосилалардан бири 5-фторурацилдир:



5-фторурацил антиметаболитлар гуруҳига киради. У тиббиётда ўсимталарга қарши курашда, айниқса, ичак ўсимтасига қарши курашда кенг ишлатилади.

Урацил билан бир қаторда тузилиши жихатидан унга яқин бўлган цитозин ва тимин муҳим аҳамиятга эга. Цитозин 4-амино-2-гидроксипиримидин, тимин эса 5-метилурацилдир:



Пиримидинли асосларнинг —N—C—гуруҳ сақлаган таутомер шакллари

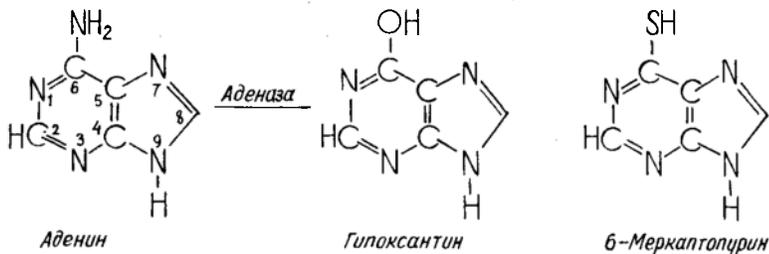


лактам шакллар деб аталади, чунки бундай гуруҳ лактамларда сақланади; —N=C— гуруҳ сақлаган бошқа таутомер шакл эса



лактим шакл деб аталади. Бу шакллардан лактам шакл турғун бўлиб, нуклеин асослари шу таутомер шаклда нуклеин кислоталар таркибига киради. Лактам-лактим таутомерия пиримидин ва пурин ҳосилаларида доимо учраб туради.

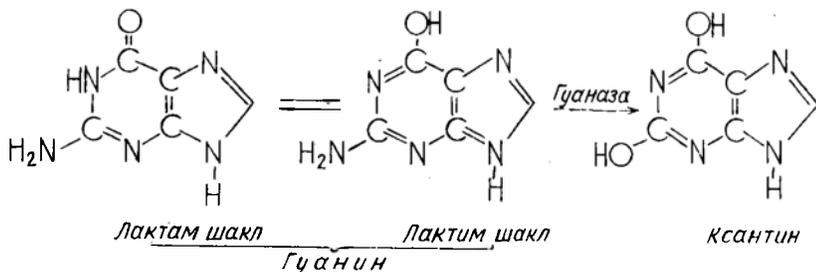
Аденин ёки 6-аминопурин табиатда кенг тарқалган. Ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида (мускул, жигар ва бошқалар) у эркин ҳолда сақланади. Аденининг аминогуруҳи аденин дезаминаза ферменти, шунингдек нитрит кислота таъсирида осонлик билан гидроксилга алмашинади, натижада аденин гипоксантинга айланади.



Аденининг тузилиш аналоги 6-меркаптопурин пурин ҳосилаларининг антиметаболитидир. У тузилиши жиҳатдан аденин ва гипоксантинга яқин. Бу бирикмаларнинг тузилиш аналоги бўлгани ҳолда 6- меркаптопурин пурин алмашинувиغا фаол аралашади ва нуклеин кислоталар синтезини барбод қилади.

6- Меркаптопурин оғир кечаётган лейкозни даволашда ишлатилади. У, шунингдек, ревматоидли артрит, сурункали гепатитни даволашда ҳам қўлланади.

Гуанин ёки 2-амино-6-гидроксипурин аденин билан бирга ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида сақланади. Гуанин учун ҳам лактам-лактим таутомерия ҳосилдир. Адениндаги каби гуанин молекуласидаги аминогуруҳ ҳам гуанин дезаминаза ферменти таъсирида гидроксилга алмашинади. Бунда гуаниндан ксантин ҳосил бўлади.



ДНК да ҳам, РНК да ҳам қарийб тўрттадан пиримидинли ва пуринли асослар сақланади. Улардан учтаси ҳам ДНК, ҳам РНКда сақланиб, ДНК даги тўртинчи асос — тимин, РНК даги эса — урацилдир (21-жадвал).

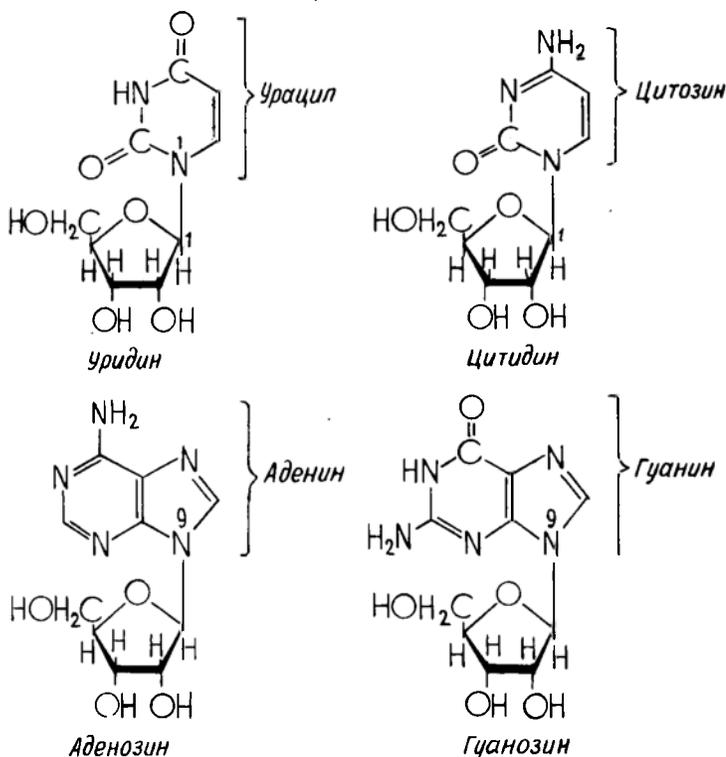
Бошқа асослар жуда кам миқдора сақланади ва улар «минор асослар» деб аталади. Уларга юқорида кўриб ўтилган гетероҳалка-ли асосларнинг метилланган ва гидрогенланган ҳосилалари, шунингдек, гипоксантин киради.

НУКЛЕОЗИДЛАР

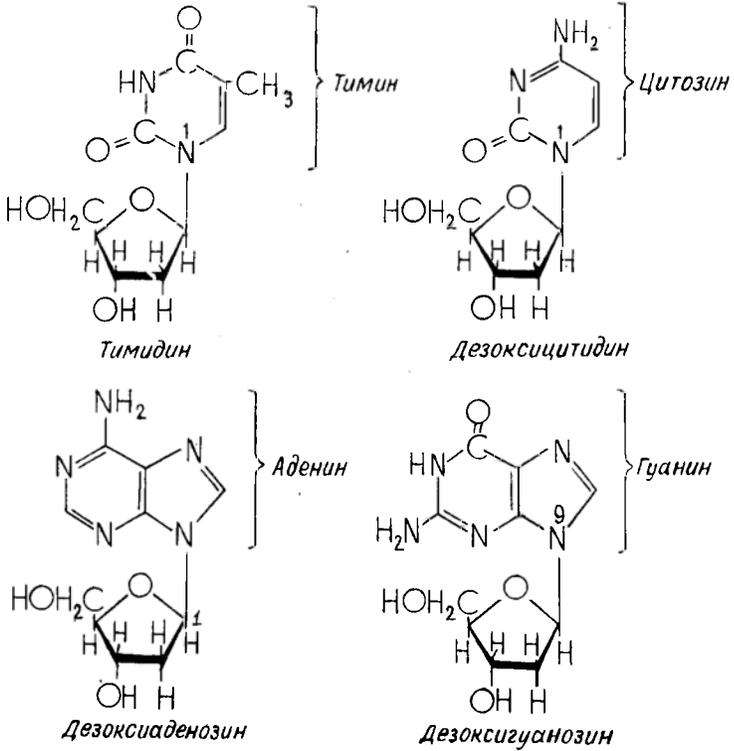
Нуклеин асосларнинг рибоза ёки дезоксирибоза билан ҳосил қилган N-гликозидлари нуклеозидлар деб аталади. Гликозид боғи рибоза ёки дезоксирибозанинг аномер углерод атоми С-1 ни пиримидинли асосларнинг 1- N ёки пуринли асосларнинг 9- N билан боғлайди. Бунда ҳаммавақт β-гликозид боғ ҳосил бўлади.

Углевод қолдигининг табиатига қараб нуклеозидлар рибонуклеозидларга ва дезоксирибонуклеозидларга бўлинади. Қуйида биз уларнинг тузилиш формулаларини келтираемиз.

Рибонуклеозидлар



Дезоксирибонуклеозидлар



21-жа д в а л

Нуклеин кислоталарнинг таркиби

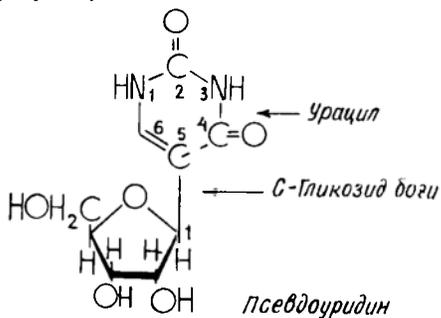
Нуклеин кислота	Шакар қисми	Асослар	Аноорганик кислота
ДНК	Дезоксирибоза	Аденин (А), Гуанин (Г), Цитозин (Ц), Тимин (Т)	H_3PO_4
РНК	Рибоза	Аденин (А), Гуанин (Г), Цитозин (Ц), Урацил (У)	H_3PO_4

Минор асослари ҳам рибоза ва дезоксирибоза билан N- гликозид тарзида бирикиб минор нуклеозидларни ҳосил қилади.

N- Гликозидлар бўлган нуклеозидлар кучсиз ишқорий муҳитда гидролизга турғун, аммо кислотали муҳитда гидролизланади. Пуринли нуклеозидлар жуда осон гидролизланган ҳолда пиримидинли нуклеозидлар фақат кучли кислотали муҳитда ва киздирилганда гидролизланади, ҳолос.

Баъзи бир РНК таркибига юқоридаги рибонуклеозидлар ва минор

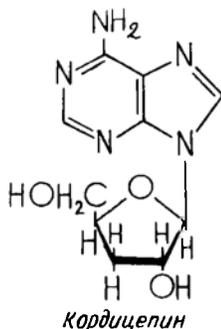
нуклеозидлардан ташқари яна псевдоуринин деб аталган гайриоддий нуклеозид киради. Бу нуклеозид ψ билан белгиланади. Унинг тузилишидаги ўзига хослик шундан иборатки, у тузилиши жиҳатдан N- гликозид эмас, балки C- гликозиддир. Псевдоурининнинг гидролизга юкори даражада турғунлиги унинг C- гликозид эканлиги билан тушунтирилади.



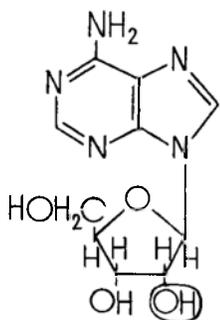
Инсон ва ҳайвон тўқималарининг ҳужайраларида, шунингдек, нуклеин кислоталар таркибий қисмлари бўлмаган нуклеозидлар эркин ҳолда сақланади. Бу нуклеозидлар антибиотик фаолликка эга бўлиб, янги пайдо бўлган хавfli ўсмаларни даволашда уларнинг аҳамияти тобора ортиб бормоқда. Ҳозирги вақтда микроорганизмлар, шунингдек ўсимлик ва ҳайвон тўқималаридан ажратиб олинган бундай нуклеозидларнинг сони бир неча ўнларга етди.

Нуклеозид-антибиотиклар тузилиши жиҳатдан одатдаги нуклеозидларга яқин бўлиб, улардан ёки углевод қолдиғидаги, ёхуд гетероҳалқали асос қолдиғидаги айрим қисмларнинг тузилиши билан фарқланади. Пиримидинли асос сақлаган нуклеозид-антибиотиклар кўпинча цитидинга ўхшаш бўлса, пуринли асос сақлаган нуклеозид-антибиотиклар аденозинга ўхшашдир. Чамаси, шундай ўхшашлик туфайли нуклеозид антибиотикларга антиметаболитлар ролини бажарса керак.

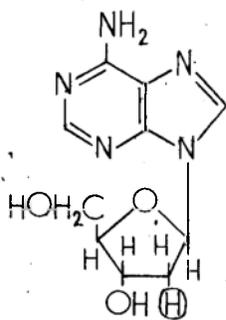
Нуклеозид-антибиотикларга мисол қилиб *cordyceps militaries* микроорганизмидан ажратиб олинган антибиотик кордицепинни кўрсатиш мумкин. У аденозиндан фақат углевод қолдиғининг учинчи углеводида ОН гуруҳининг йўқлиги билан фарқланади:



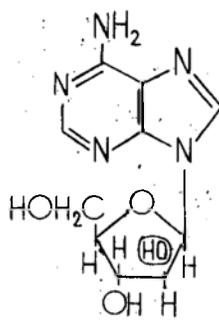
Ҳозирги вақтда табиий нуклеозидлардаги рибоза ва дезоксирибозанинг муҳим ролини ҳисобга олган ҳолда уларнинг шаклини ўзгартириш билан янгидан-янги доривор воситалар яратилмоқда. Масалан, аденинли нуклеозидлардаги D-рибоза ёки D-дезоксирибоза ўрнига синтезлаш жараёнида D-арабиноза киритиш натижасида ёрқин ифодаланган вирусга қарши фаолиққа эга бўлган модда — аденин арабинозиди олинди. Аденин арабинозиди тузилиши жиҳатидан табиий нуклеозидлар — аденин рибозиди ва дезоксирибозидига ўхшаш, фақат улардан тузилишидаги фарқи С-2 даги конфигурацияси билан ажралиб туради.



Аденин рибозиди



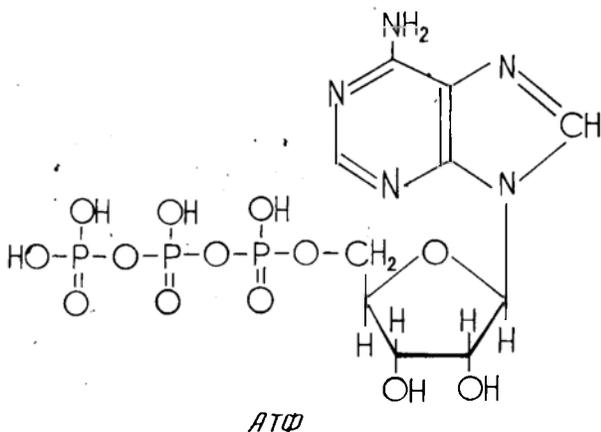
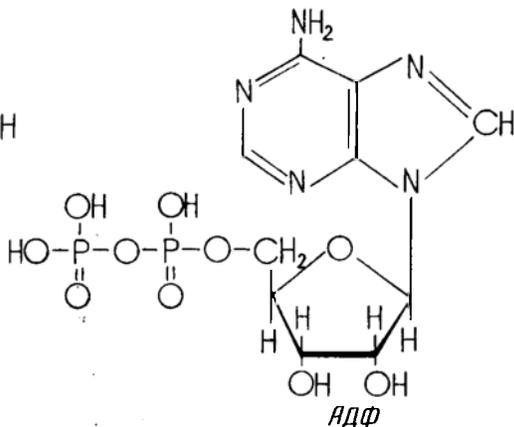
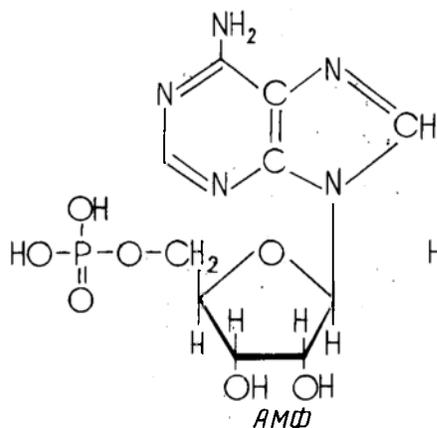
Аденин дезоксирибозиди



Аденин арабинозиди

НУКЛЕОТИДЛАР

Нуклеотидлар — нуклеозидларнинг фосфатларидир. Одатда нуклеозидларда пентоза қолдигининг С—3 ёки С—5 ҳолатидаги гидроксил гуруҳ фосфат кислота билан этерификацияланган бўлади. Пентозанинг тузилишига қараб нуклеотидлар рибонуклеотидлар (РНК нинг мономер звеноси) ва дезоксирибонуклеотидларга (ДНК нинг мономер звеноси) бўлинади. Нуклеозидлар таркибидаги шакарнинг, одатда, 5- ҳолатига битта, иккита ёки учта фосфат кислота қолдиклари занжирсимон бириқиб, нуклеозиднамо-, ди- ва трифосфатлар ҳосил қилади. Масалан, аденозинмоносфат (АМФ), аденозиндифосфат (АДФ) ва аденозинтрифосфат (АТФ) шулар жумласига киради:



Нуклеозид ва нуклеозидтрифосфатлар кўпинча умумлаштирилиб нуклеозидполифосфатлар деб юритилади.

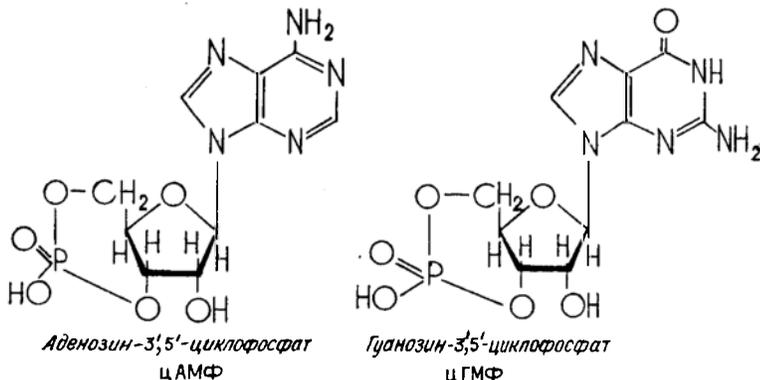
Нуклеотидларнинг аҳамияти гоят катта. Нуклеозидполифосфатлар кўпчилик биокимёвий реакцияларнинг коэнзимлари ва энергия манбаи ҳисобланади: улар оксиллар, углеводлар, ёғлар ва бошқа моддаларнинг биосинтезида иштирок этадилар.

АДФ ва АТФ молекуларидаги фосфат кислота қолдиқларининг ангидрид боғлари энергияга ҳаддан ташқари бой. Бу боғлар макроэргик боғлар дейилади. Бу макроэргик боғларнинг гидролитик парчаланиши натижасида кўн микдорда энергия ажралиб чиқади. Агар оддий мураккаб эфир боғи 2000-3000 кал энергия запаси сақласа, макроэргик боғлар 10000 дан 16000 гача кал энергия запаси сақлайди.

Аденозинтрифосфат кислота (АТФ) молекуласида катта энергияга эга бўлган полифосфат боғларнинг мавжудлиги ҳамда ҳайвонот ва ўсимлик дунёсида кенг тарқалганлиги туфайли, у тирик орга-

низмларнинг асосий энергетик моддаси ҳисобланади. АТФ энергияси кўп сонли биокимёвий реакцияларда сарфланади.

Молекуласидаги пентоза қолдигининг иккита гидроксил гуруҳи бир вақтнинг ўзида фосфат кислота билан этерификацияланган нуклеотидлар ҳам маълум. Бундай нуклеотидлар циклофосфат лар гуруҳига киритилади. Амалда ҳамма ҳужайраларда ҳам иккита халқали нуклеотид — аденозин-3', 5'-циклофосфат (цАМФ) ва гуанозин — 3', 5'-циклофосфат (цГМФ) бўлади:



Халқали нуклеотидлар ҳужайра ичидagi жараёнларни бошқарадиган муҳим моддалардир. Масалан, цАМФ қатор инерт оксилларни цАМФ — боглиқ протеинкиназалар деб аталадиган ферментларга айлантириш қобилиятига эга. Бу ферментлар таъсирида нерв импульсини ўтказиш каби муҳим жараёнлар асосида ётадиган қатор биокимёвий реакциялар содир бўлади.

Ниҳоят, асосий нуклеозидларнинг фосфатларидан ташқари яна минор нуклеозидларнинг фосфатлари ҳам маълум эканлигини қайд этиб ўтаимиз.

НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАКИДА ТУШУНЧАЛАР

Нуклеотидлар фосфат кислота ёрдамида узун занжирга бирикиб поликонденсатланишининг юқори молекуляр маҳсулотлари — нуклеин кислоталарни ҳосил қилади. Бунда рибонуклеотидлардан РНК, дезоксирибонуклеотидлардан эса ДНК ҳосил бўлади. Тадқиқотлар натижасида РНК ва ДНК лар бир хил тилда тузилганлиги аниқланди. РНК ва ДНК молекулаларида фосфат кислота қолдиги битта нуклеотид шақари (рибоза ёки дезоксирибоза) нинг бешинчи углерод атомини бошқа нуклеотид шақарининг учинчи углерод атоми билан боғлайди. Натижада полиэфир шаклидаги бирикма ҳосил бўлади. Демак, нуклеин кислоталар нуклеозидларнинг полиэфери экан.

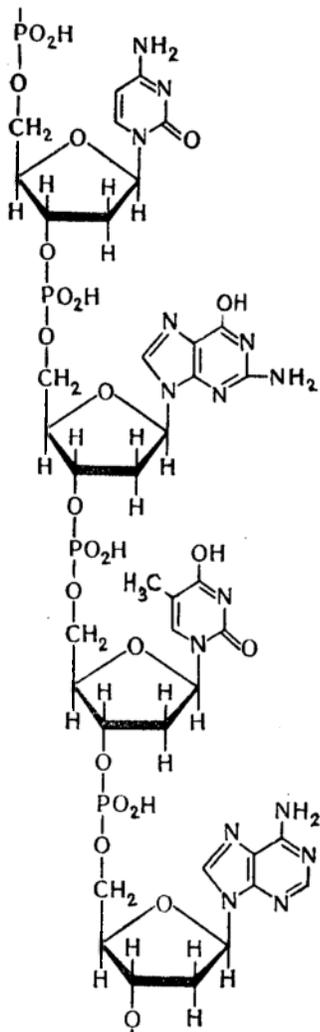
Юқоридаги айтилганларга асосланган ҳолда ДНК молекуласининг тўртта мононуклеотиддан ташкил топган қисмини қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин (43-расм).

Шундай қилиб, ковалент боғлар билан полинуклеотиднинг тугаш занжирига боғланган нуклеотид звеноларнинг кетма-кетлиги нуклеин кислоталарнинг бирламчи тузилиши дейилади. Полинуклеотид занжирнинг бир учида бошқа нуклеотида билан боғланмаган фосфат кислота қолдиги бўлади ва шунинг учун ҳам латинча Р ҳарфи билан белгиланади, полинуклеотид занжирнинг иккинчи учида шакар молекуласи қолдигининг учинчи ҳолатида фосфат кислота билан боғланмаган эркин спирт гидроксиги бўлади ва у занжирнинг ОН- учи дейилади.

РНК ва ДНК нинг бирламчи тузилишини аниқлаш учун биринчи навбатда полинуклеотидларнинг таркибига қанақа нуклеотидлар қандай нисбатда кирганлигини аниқлаш лозим. Бунинг учун одатда нуклеин кислоталарнинг гидролитик парчаланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар ўрганилади. РНК нинг бирламчи тузилишини ўрганишда ишқорий ва кислотали гидролизлар фойдаланилса, ДНК нинг бирламчи тузилишини ўрганишда асосан ферментатив гидролиздан фойдаланилади. ДНК нинг ферментатив гидролизи нуклеаза ферментлари ёрдамида ўтказилади. Нуклеаза ферментлари эса илон заҳарида сақланади.

Гидролиз маҳсулотларини ажратиб олиш ва идентификациялаш физик-кимёвий усуллар билан амалга оширилади. Бунда хроматографик усуллардан, УВ-спектроскопия ва электрофорездан кенг фойдаланилади.

Нуклеин кислоталарнинг, масалан, РНК нинг нуклеотид таркиби аниқлангандан кейин шунинг бирламчи тузилиши аниқланади. Бунинг учун **блокли** усулдан фойдаланилади: бу усулда дастлаб нуклеин кислотанинг полинуклеотид занжири кичикроқ блокларга — олигомерларга парчаланadi ва олигомерлардаги нуклеотидларнинг кетма-кетлиги аниқланади. Бу таҳлил иккинчи марта қайтарилади, аммо иккинчи марта парчалашда полинуклеотид занжири биринчи марта парчаланган жойлардан эмас, балки бошқа жойлардан гидролизланади ва ҳосил мўл бўлган қисмлардаги нуклеотидларнинг кетма-



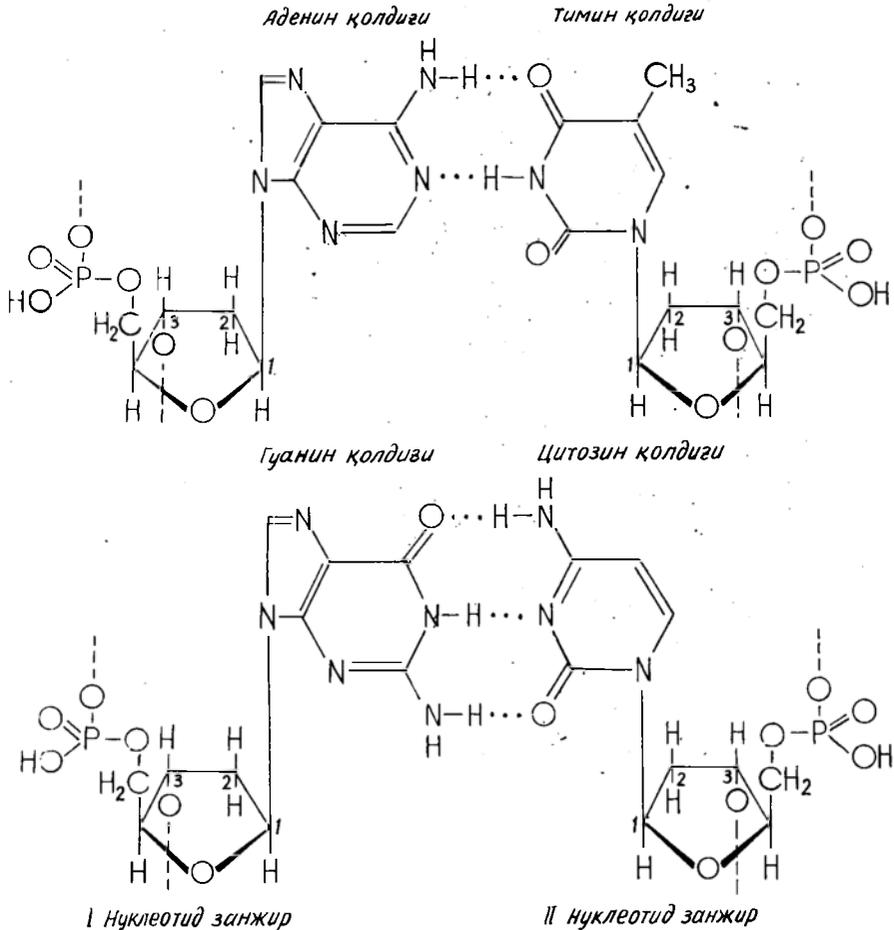
ДНК занжири бир қисмининг бирламчи тузилиши

кетлиги аниқланади. Сўнгра биринчи ва иккинчи гидролиз натижалари қиёсланиб полинуклеотиднинг бирламчи тузилиши ҳақида фикр юритилади.

Ташувчи РНК (τ -РНК) лар нисбатан кичик молекуляр массага эга бўлгани учун улар кўпроқ ўрганилган. Ҳозирги вақтда юздан ортик τ -РНК нинг таркиби ва бирламчи тузилиши аниқланган. ДНК нинг ҳам бирламчи тузилишини аниқлашда катта муваффақиятларга эришилди.

ДНК НИНГ ИККИЛАМЧИ ТУЗИЛИШИ

ДНК нинг иккиламчи тузилиши бу унинг молекуласидаги полинуклеотид занжирларнинг фазовий тузилишидир. ДНК нинг иккиламчи тузилишини 1953 йили Дж. Уотсон ва Ф. Крик таклиф



44-расм. Нуклеин асосларнинг комплементар жуфтлари

килдилар. Бунга асосан ДНК молекуласи иккита спиралсимон бурилган жуда узун полидезоксирибонуклеотид занжирлардан иборат. Бу спиралсимон занжирлар умумий ўқ атрофида тўғри ўралган бўлади. Ҳар иккала занжирнинг гетерохалкали асослари спиралнинг ички қисмига жойлашган бўлиб, улар водород боғланишлар ёрдамида бир спирални иккинчи спирал олдида ушлаб туради. Бунда биринчи занжирнинг аденинли қолдиқлари иккинчи занжирнинг тиминли қолдиқлари билан боғланган бўлса, биринчи занжирнинг гуанинли қолдиқлари бошқасининг цитозинли қолдиқлари билан водород боғланишлар орқали боғланган бўлади (44-расм).

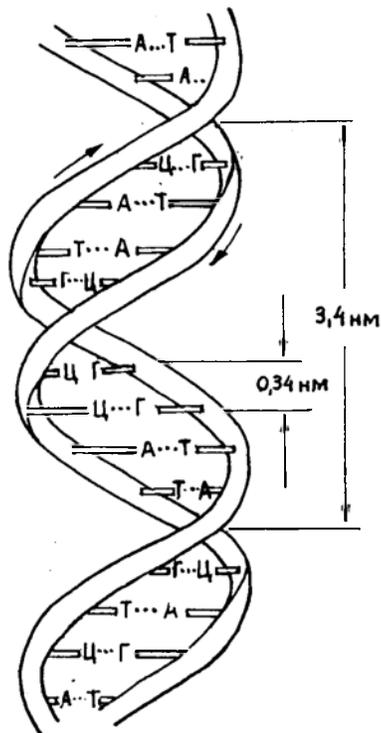
Биринчи занжирнинг пурийли асосларига ҳаммавақт иккинчи занжирнинг пиримидинли асослари мос келади ва аксинча. Пиримидинли ва пурийли асосларнинг айнан шундай жуфтлашиши ДНК қўш спиралларининг занжир узунлиги бўйлаб бир хил диаметр (1,8 2, Онм) га эга бўлишини ҳамда мустаҳкамлигини таъминлайди.

Аденин — тимин ва гуанин — цитозин каби асослар жуфти **комплементар** (ўзаро бир-бирини тўлдирувчи) асослар дейилади. Комплементар асосларни саралаб олиш ДНК ва РНК ларнинг биосинтезида ҳаммавақт содир бўлади.

Аденин билан тимин орасида иккита водород боғланиш бўлса, гуанин билан цитозин орасида учта водород боғланиш бор. Шунинг учун гуанин — цитозин жуфти бирмунча мустаҳкамроқ ва ихчамроқ: унинг геометрик ўлчами 1,08 нм, ваҳоланки, аденин — тимин жуфтининг ўлчами 1,11 нм га тенг (44-расм).

45-расмда ДНК қўш спиралининг кўриниши келтирилган. Унда ўқ бўйлаб бир ўрам узунлиги 3,4 нм га тенглиги ҳамда бир ўрам узунлигида ўн жуфт комплементар асослар жойлашганлиги кўрсатилган. Спирал бўйлаб жойлашган асослар жуфти орасидаги масофа 0,34 нм га, спирал радиуси эса 1 нм га тенг.

Нихоят шуни айтиш керакки, ДНК таркибидаги нуклеотидларнинг ўзаро муносабати маълум қонуниятларга бўйсунди. Бу қонуниятлар америкалик олим Э. Чаргафф томонидан аниқланган, у Чаргафф қоидалари деб юритилади. Бу қоидага мувофиқ:



45-расм. ДНК молекуласининг қўш спирални

1) пуринли асосларнинг сони пиримидинли асосларнинг сонига тенг, яъни $(A+G) = (C+T)$.

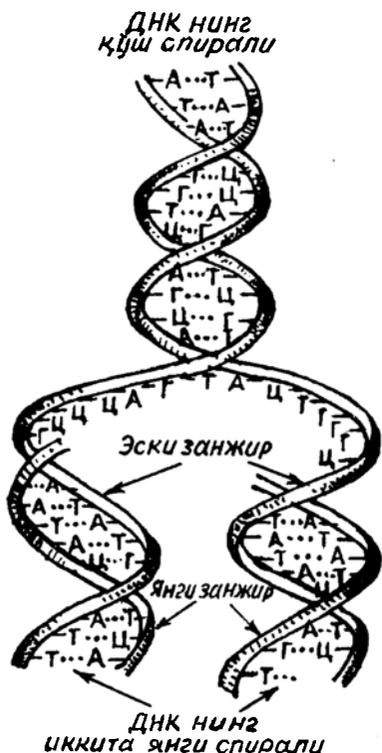
2) ҳар қандай ДНК таркибидаги аденин моляр микдорини тиминнинг моляр микдорига ва гуаниннинг моляр микдорини цитозиннинг моляр микдорига нисбати 1 га тенг, яъни $\frac{A}{T} = \frac{G}{C} = 1$

3) пиримидин ҳалқасининг 4- ҳолатида ва пурин ҳалқасининг 6- ҳолатида аминогурӯҳ сақлаган асосларнинг сони худди шу ҳолатларда оксогурӯҳ сақлаган асосларнинг сонига тенг. Бу $A+C=G+T$ эканлигини билдиради.

Энди ДНК биологик функциясининг амалга ошишида комплементар ўзаро таъсирланишнинг роли ҳақида тўхталиб ўтамиз.

ДНК БИОЛОГИК ФУНКЦИЯСИНING АМАЛГА ОШИШИДА КОМПЛЕМЕНТАР ЎЗАРО ТАЪСИРЛАНИШНИING РОЛИ

Занжирларнинг комплементарлиги ДНК муҳим функциялари — ирсий белгиларни сақлаш ва наслдан-наслга ўтказишнинг кимёвий асосини ташкил этади.



46- расм. ДНК репликацияси

Ҳужайра бўлинганда ДНК нинг қўш спирали ёзилиб (чувалиб) иккита занжирга бўлинади. Ҳар бир алоҳида занжирда, матрицадаги каби, комплементарлик нуқтаи назарини ҳисобга олган ҳолда ДНК янги занжирининг биосинтези боради. Янгидан ҳосил бўлган занжир дастлабки матрицага айнан ўхшаш эмас, балки унга комплементардир. Натижада ДНК нинг янги иккита қўш спирали вужудга келади, бу қўш спиралларнинг ҳар бири битта «эски» ва битта «янги» синтезланган занжирдан иборат. Иккита бир хил қўш спиралли молекуланинг ҳосил бўлишига олиб келадиган ДНК молекуласидан аниқ нусха кўчириш жараёни репликация деб аталади (46- расм).

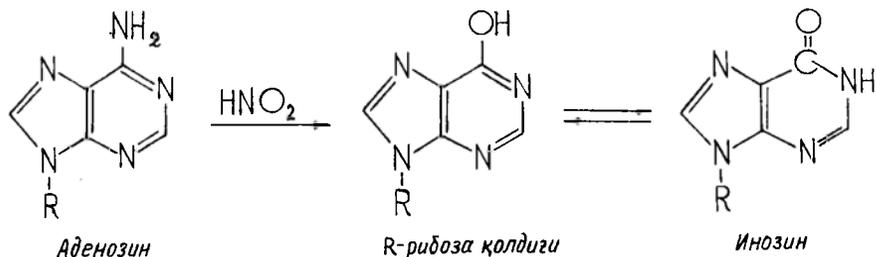
Худди шунга ўхшаш ядрода ДНК нинг ёзилган (чувалган) занжирида хабарчи РНК (и — РНК) молекуласининг синтези содир бўлади. Бу и — РНК, ўз навбатида, цитоплазмада оксилнинг биосинтези учун матрица бўлиб хизмат қилади. Ўз-ўзидан тушунарлики, вужудга келган и — РНК занжири ДНК нинг шу и — РНК синтезланган занжирига комп-

лементар бўлади. Бунда ДНК даги аденин асосига РНК даги урацил асоси тўғри келади, РНК занжирида углевод қолдиги сифатида эса рибозадан фойдаланади.

и — РНК синтези аслида генетик информацияни ДНК дан и — РНК га кўчириб, олиш яъни транскрипция қилишдир.

Нуклеотидлар кетма-кетлигини сақлаган ҳолда уни аниқ транскрипция қилиш генетик информацияни хатосиз ўтказишнинг гарови (кафолати) дир. Бирок, ДНК даги нуклеотидлар кетма-кетлиги ҳар хил омиллар таъсирида ўзгартирилиши (яъни генетик программанинг ўзгариши) мумкин. Бу ҳодисани мутация деб аталади. Мутациянинг энг кўп тарқалган тури — бу жуфт асослардан бирортасининг бошқасига алмаштиришдир.

Мутация содир бўлишининг бошқа сабабларидан яна бири — бу кимёвий омиллар, шунингдек нурланиш ҳар хил турларининг таъсиридир. Масалан, аденозинга нитрит кислота таъсир эттирилса, аденин асосидаги аминогурӯх гидроксил гурӯхга айланади:



Натижада аденозин нуклеозиди инозин нуклеозидига ўтади. Инозин нуклеозиди таркибида гипоксантин сақланади. Бу, ўз навбатида, ДНК даги комплементар асослар жуфтнинг алмашилишига олиб келади, чунки аденинли нуклеотид тиминга комплементар бўлиб, ҳосил бўлган инозин эса фақат цитозин билан комплементар асослар жуфттини ҳосил қилади.

Мутаген моддалар деб аталадиган ҳар хил кимёвий бирикмалар таъсирида содир бўладиган мутациялар наслни бошқариш ва яхшилашда катта аҳамиятга эга. Бу йўлдаги тадқиқотлар натижалари кишлоқ хўжалиги экинлари навларини саралашда антибиотиклар, дармондори, озуқа ачиткилари ишлаб чиқарадиган микроорганизмлар штамmlарини вужудга келтиришда қўлланилмоқда.

КОФЕРМЕНТЛАР

Мононуклеотидларнинг ҳаддан ташқари катта аҳамияти уларнинг нуклеин кислоталар тузилишида иштирок этиши билан чекланмайди. Улар организмда яна бир муҳим роль ўйнайди — улар коферментлар сифатида модда алмашинувида иштирок этади.

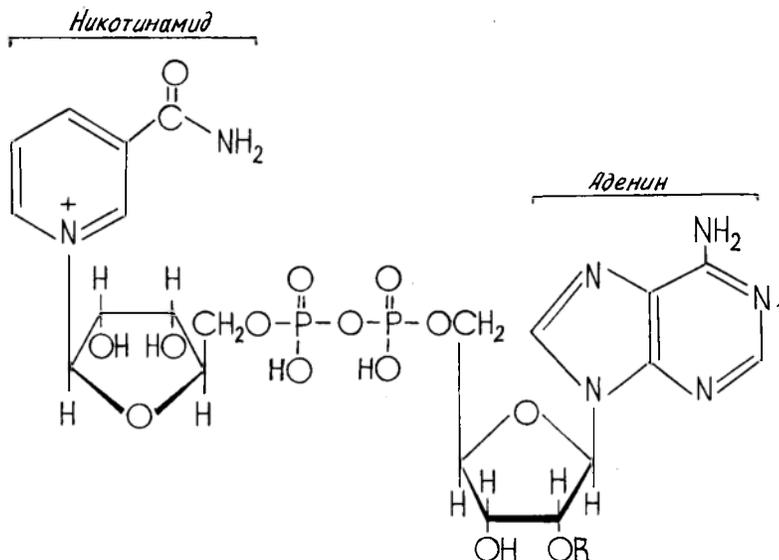
Коферментлар — бу ферментларнинг кофакторидир: ферментлар ўзларининг биокаталитик вазифасини фақат коферментлар билан биргаликдагина бажаради. Ҳамма ферментлар оксил моддалардир.

Коферментлар, аксинча, оксиллар эмас, улар оддийроқ тузилишга эга ва анорганик (металл ионлари) ёки органик табиатли моддалардир. Органик коферментлар бирикмаларнинг турли синфига оид бўлади. *Нуклеозидполифосфатлар* макроэргик бирикмаларнинг муҳим гуруҳини ташкил қилади. Организмнинг ҳамма тўқималарида эркин ҳолда фақатгина нуклеозидларнинг монофосфати эмас, балки диҳамда трифосфатлари ҳам сақланади. Айниқса аденин сакловчи нуклеотидлар — АМФ, АДФ ва АТФ лар кенг тарқалгандир. Бу нуклеотидлар бир-бирига ўтиб туради. АМФ дан АДФ ва АТФ ҳосил бўлади.

Масалан, углеводларнинг фотосинтези жараёнида ютилган куёш энергиясининг бир қисми АДФ ва АТФ молекуласида кимёвий энергия ҳолида тўпланади. Шунга кўра аденозиндифосфат ва аденозинтрифосфат молекулаларидаги фосфат кислота қолдиқларининг ангидрид боғлари энергияга ҳаддан ташқари бой.

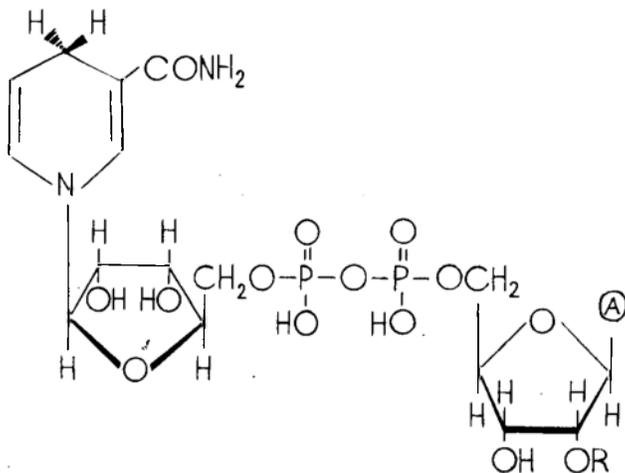
Аденин сакловчи коферментлар билан бир қаторда бошқа нуклеотидлар ҳам катта аҳамиятга эга. Чунончи, уридин сакловчи коферментлар углеводларнинг ўзаро бир-бирига ўтишида, цитидинтрифосфат (ЦТФ) липидларнинг биосинтезида, гуанозинтрифосфат (ГТФ) оксиллар синтезида иштирок этади.

Коферментларнинг яна бир муҳим гуруҳига *никотинамиднуклеотидли* коферментлар киради. Никотинамидадениндинуклеотид (НАД^+) ва унинг фосфати (НАДФ^+) ўз таркибида пиридиний катионини саклайди. НАД^+ ва НАДФ^+ лар организмда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида иштирок этади. Уларнинг бу хоссаси молекуладаги пиридиний катионининг гидрид — иони қайтар бириктириб олиш қобилиятига асосланган. Одатда, коферментнинг пиридиний катиони сақлаган қайтарилмаган шакли НАД^+ билан, қайтарилган шакли эса $\text{НАД} \cdot \text{Н}$ билан белгиланади:



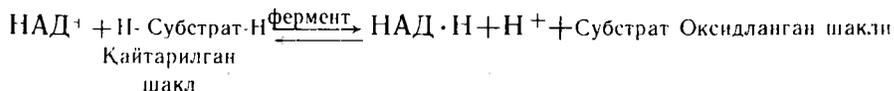
R=H *Никотинамидадениндинуклеотид (НАД⁺)*

R=PO₃H₂ *Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺)*



R=H *Никотинамидадениндинуклеотид (НАД·Н)*

НАД⁺ иштираки билан организмда борадиган оксидланиш жараёнини куйидагича ифодалаш мумкин:



Бу реакцияда субстрат протон ва гидрид -- ионни (Н⁺ ва Н⁻) йўқотади. НАД⁺ гидрид -- ионни бириктириб 1,4-дигидропиридин ҳосила (НАД·Н) га айланади, протон эса эркин ҳолда ажралиб чиқади. Энди олинган НАД·Н+Н⁺ қайтарилиш билан боғлиқ бўлган бошқа биологик жараёнларда иштирок этади.

ЛИПИДЛАР

Ўсимлик ва ҳайвон тўқималаридан кутбланмаган эритувчилар ёрдамида ажратиб олинadиган бирикмалар липидлар дейилади. Бу синф органик бирикмаларни характерловчи умумий белги қилиб бу моддаларнинг тузилиши эмас, балки уларнинг физик-кимёвий хоссалари қабул қилинган.

Липидлар тирик организмда қатор муҳим функцияларни бажаради.

Экстракция жараёнида липидлар қисмига оз миқдорда бўладиган, аммо кучли биологик фаолликка эга бўлган қатор моддалар ҳам ўтади. Бу моддаларга стероидли гормонлар, простагландинлар, баъзи бир коферментлар ҳамда мойда эрувчан дармондорилар қиради.

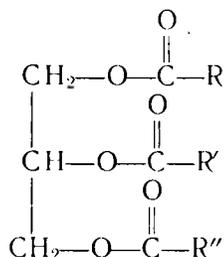
Липидлар икки гуруҳга — совунланадиган, яъни гидролизга учрайдиган ва совунланмайдиган липидларга бўлинади. Совунланадиган липидлар ўз навбатида оддий ва мураккаб липидларга бўлинади. Совунланадиган оддий липидларга ёғлар, мойлар ва мумлар кирса, совунланадиган мураккаб липидларга фосфолипидлар, сфинголипидлар ва гликолипидлар кириди. Ниҳоят, шунинг ҳам таъкидлаб ўтамизки, оддий липидлар гидролизланганда фақат спирт ва юқори молекуляр карбон кислоталар олинса, мураккаб липидлар гидролизланганда спирт ва юқори молекуляр карбон кислоталардан ташқари яна фосфат кислота, углеводлар ва бошқа маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади.

XVII б о б

СОВУНЛАНАДИГАН ЛИПИДЛАР СОВУНЛАНАДИГАН ОДДИЙ ЛИПИДЛАР

ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНЛАР

Уч атомли спирт глицериннинг юқори молекуляр тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари ёғлар ёки триацилглицеринлар дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



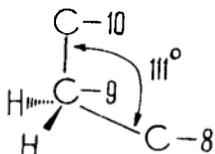
Бу ерда R, R', R'' — лар бир асосли юқори молекуляр тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталарининг радикаллари.

Триацилглицеринлар нейтрал совунланадиган липидларга кириди.

Глицерин ёғларнинг донмий таркибий қисми бўлса, ёғлар таркибига кирадиган кислоталар жуда хилма-хилдир. Ҳозирги вақтда ёғлардан 50 га яқин тўйинган ва турли даражада тўйинмаган ҳар хил кислоталар ажратиб олинган. Шуниси хусусиятлики, ёғлар таркибига кирувчи қарийб барча кислоталар жуфт сонли углерод атомига (4 дан 26 тагача) эга бўлиб, углерод атомлари занжири тўқмоқланмаган тузилишга эга. Ёғлар таркибида, кўпинча, 16 ёки 18 га углерод атоми сақлаган тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталар учрайди. Пальмитин $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеарин $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, олеин $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ линол $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ва линолен $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ кислота-

лар шулар жумласидандир. Булардан ташқари, ёғлар таркибида яна жуфт углерод сонли лаурин $C_{11}H_{23}COOH$, миристин $C_{13}H_{27}COOH$ ва арахидон $C_{19}H_{31}COOH$ кислоталари ҳам учраб туради.

Пальмитин ва стеарин кислоталарнинг углеводород радикаларидаги ҳамма углерод атомлари sp^3 -гибридлашган ҳолатда бўлиб, тетраэдрик конфигурацияга эга. Занжирдаги хоҳлаган метилен — CH_2 гуруҳнинг, масалан C-9 углерод атомининг, тетраэдрик конфигурацияси фазовий кимёвий формулалар ёрдамида шундай ифодаланадиким, бунда кўшни углерод атомлари (C-8 ва C-10) билан боғланган иккита σ -боғлар қогоз текислигида ётса, қолган иккита C—H σ -боғлар текисликдан ташқарида, яъни текисликнинг олдида ва орқасида ётади. Бу ҳолатда углерод атомлари орасидаги валент бурчак нормал бурчакка яқин бўлиб, 111° га тенг:

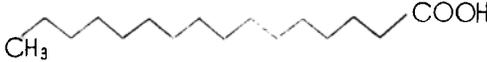
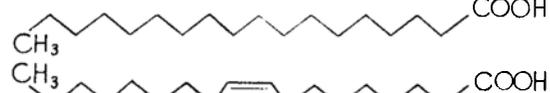
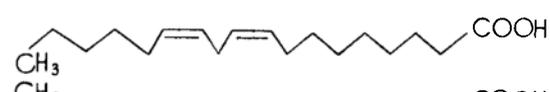


$C_{sp^3}-C_{sp^3}$ боғлар атрофида эркин айланиш ҳисобига кислоталарнинг углерод занжири хар хил конформацияларда бўлиши мумкин, бироқ тўйинмаган кислоталарнинг узун углерод занжирлари, одатда, энг турғун бўлган эгрн-бугрисимон конформацияда бўлиши аниқланган (22- жадвалга қаранг).

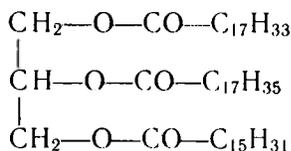
Тўйинмаган кислоталарнинг углеводород радикаларида sp^3 -гибридлашган углерод атомлари билан бир қаторда sp^2 -гибридлашган углерод атомлари ҳам бор. Бундай углерод атомларидаги ўринбосарлар бир текисликда 120° га яқин бурчак остида жойлашади. Шундай қилиб, тўйинмаган ёғ кислоталарида узун углерод занжирларининг эгрн-бугрисимон конформацияси ўринбосарлар бир текисликда жойлашган қисмлар (соҳалар) билан бўлинади. Бунда занжирнинг қисмлари ёки кўш боғ тутган углеродлардаги водород атомлари кўш боғ текислигига нисбатан *цис*-ёки *транс* - жойлашиши мумкин (π -диастереомерлар). Аниқланишича, табиий тўйинмаган кислоталар углеводород радикаларидаги ҳамма кўш боғларда водород атомлари кўш боғ текисликларига нисбатан *цис* — ҳолатда жойлашган экан. Шунинг учун диастереомер турининг олдига «олл» кўшимчаси қўйилади («олл» кўшимча англизча «all» — «хаммаси» сўзидан олинган). Кўш боғнинг мавжудлиги грек ҳарфи Δ (дельта) билан белгиланиб, унинг ўнг тарафи ва юқорисига қўйилган сонлар билан кўш боғнинг нечанчи углероддан бошланиши кўрсатилади (22- жадвалга қаранг).

Одатда, табиий ёғ молекуласига турли хил ёғ кислоталар қиради, битта кислотанинг учта қолдигини сақловчи триацилглицеринлар кам учрайди. Триацилглицеринларни аксарият кўн қўлланиладиган

Энг муҳим юқори молекуляр ёғ кислоталарининг тузилиши

Кислоталарнинг номи ва умумий формуласи	Тузилиши	Суюқ-ланиш ҳарорати, °С
Пальмитин кислота $C_{15}H_{31}COOH$		
Стеарин кислота $C_{17}H_{35}COOH$		
цис-Олеин кислота $\Delta^9 C_{17}H_{33}COOH$		63
олл-цис-Линол кислота $\Delta^{9,12} C_{17}H_{31}COOH$		69
олл-цис-Линолен кислота $\Delta^{9,12,15} C_{17}H_{29}COOH$		-5
олл-цис-Арахидон кислота $\Delta^{5,8,11,14} C_{19}H_{31}COOH$		-12
		-49

тарихий номенклатурада номлашда ёғ молекуласини ташкил қилувчи кислоталар қолдиқларининг номларни бир-бирига қўшиб айтилади. Бунда аввал тўйинмаган кислота, кейин кичик молекуляр огирликка эга бўлган ва, ниҳоят, катта молекуляр огирликка эга бўлган кислота номи ёзилади. Масалан, ушбу ёғ



глицериннинг олеопальмитостеарати деб номланади. Бу ёғ халқаро номлар мажмуида 1- оленноил-2- стеароил-3- пальмитоилглицерин дейилади.

Олиниши. Ёғларни табиий манбалардан (хайвон ва ўсимликлардан) олинади. Ёғларни синтез қилиб олиш иктисодий жиҳатдан фойдасиздир.

Физикавий хоссалари. Ёғлар сувда эримайди, органик эритувчи-

ларда, масалан, диэтил ва петролей эфирларда яхши эрийди. Айрим ёғлар оддий ҳароратда каттик моддалар (масалан, кўй ва мол ёғи) бошқалари юмшоқ (сарийёғ), ҳатто суюқ ҳолда (масалан, ўсимлик мойи, балик мойи) бўлади. Одатда, суюқ ёғлар мойлар деб юртилади.

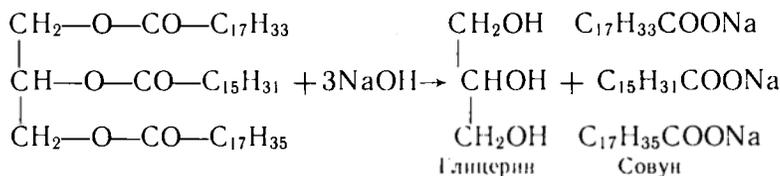
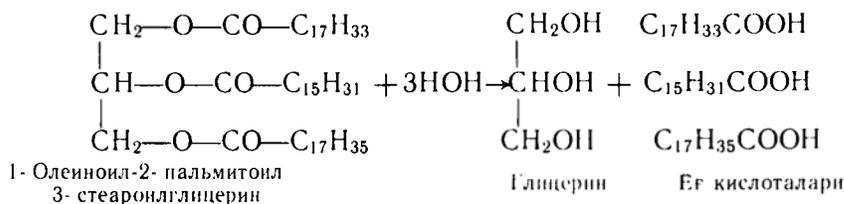
Ёғларнинг консистенцияси улар таркибида қандай ёғ кислоталар борлигига боғлиқ. Молекуласида тўйинган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар — каттик, тўйинмаган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар эса суюқ бўлади. Бундан ташқари, ёғ молекуласида углерод атомларининг сони ортган сари суюқланиш ҳарорати ҳам орта боради, яъни ёғнинг консистенцияси молекуляр оғирлик ортиши билан ўзгаради.

Турли ёғлар суюқланиш ҳароратидан ташқари, **йод сони** ва **гидролизланиш сони** деб аталадиган доимийликлар билан ҳам характерланади. Йод сони мойнинг тўйинмаганлик кўрсаткичи бўлиб, 100 г мойга бирикадиган йоднинг граммлар миқдори билан ифодаланади. Бу усул билан ёғ молекуласидан кўш боғлар сони аниқланади.

Гидролизланиш сони деб бир грамм ёғнинг глицерин ва совунга парчаланиши учун сарфланган калий гидроксиднинг миллиграммдаги миқдорига айтилади. Гидролизланиш сони шу ёғ кислоталарнинг молекуляр оғирликлари ҳақида фикр юритишга имкон беради.

Кимёвий хоссалари. 1. *Ёғларнинг гидролизланиши.* Гидролизланиш ёки совунланиш ёғларнинг энг муҳим хоссасидир. Ёғларни гидролизлаш ёрдамида уларнинг тузлиши ўрганилади, халқ хўжалиғи учун қимматбаҳо маҳсулотлар (совунлар) олинади. Гидролиз — организмда ёғлар метаболизмининг биринчи босқичидир.

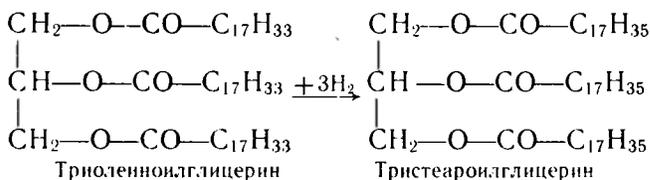
Гидролиз жараёни саноатда қизитилган буғ ёрдамида, лабораторияда эса ўювчи ишқорларнинг эритмалари таъсирида ўтказилади. Бунда глицерин ва ёғ кислоталари, ёки глицерин ва совун ҳосил бўлади:



Бу реакция биомолекуляр нуклеофил ўрин олиш S_N2 механизми бўйича кечади.

Инсон ва хайвон организмда гидролиз липаза деб аталувчи ферментлар ёрдамида боради. Ёгларни ферментлар ёрдамида гидролизлаш усули sanoatda ҳам қўлланилмоқда. Бунинг учун канақунжут ўсимлиги уругида кўп микдорда бўладиган ва қорамолнинг қорин ости безида сақланидиган липазадан фойдаланилмоқда.

2. *Ёгларни гидрогенлаш.* Суюқ ёглар, яъни мойлар катализаторлар ёрдамида водородни бириктириб қаттиқ ёгларга айланади. Бу усул ёгларни гидрогенлаш дейилиб, уни биринчи марта С. А. Фокин sanoatda амалга оширган. Реакция $160-200^{\circ}\text{C}$ да, 2—15 атм босимда никель катализаторлигида боради:

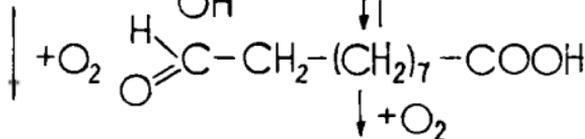
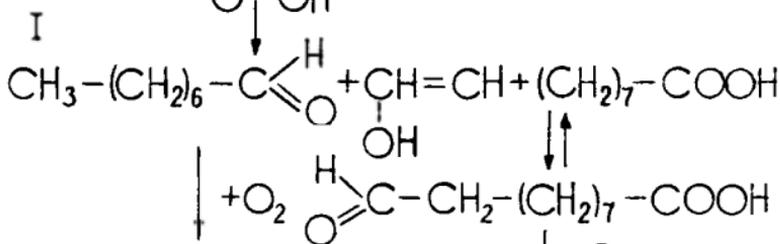
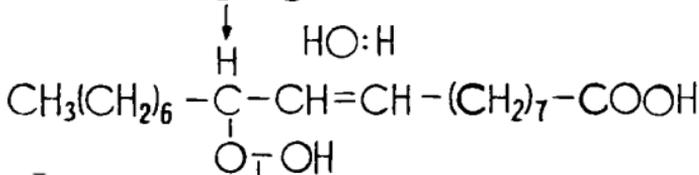
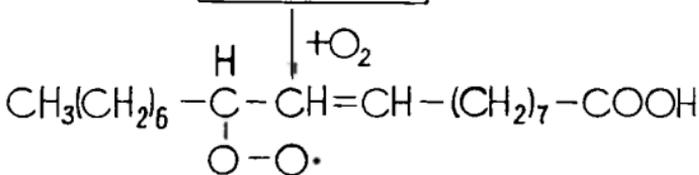
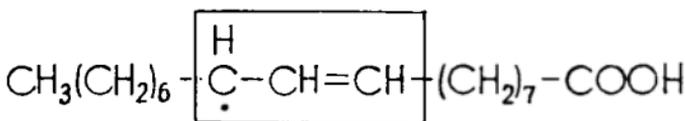
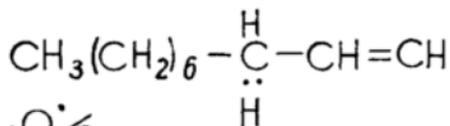


Шу усул билан ўсимлик мойларидан олинган қаттиқ ёглар соломаслар дейилади. Бу ёглар тозаланиб сут, тухум, дармондори ва бошқалар билан аралаштирилади. Бунда маргарин ҳосил бўлади. Маргарин эса озик-овқат sanoatida кенг истеъмол қилинади.

3. *Ёглар ва тўйинмаган ёғ кислоталарининг оксидланиши.* Ёглар ва уларнинг таркибий қисмлари иштирокида борадиган оксидланиш жараёнлари турли-тумандир. Ана шундай жараёнлардан бири ёгларнинг тахирланиши дейилиб, унинг асосида гидролизланиш ва ҳаво кислороди билан оксидланиш ётади.

Оксидланиш жараёни таркибига тўйинмаган кислоталар кирган ёглар (мойлар) да содир бўлади. Оксидланиш эркин-радикал механизми бўйича бориб пероксидлар, альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар ва альдегидокислоталарнинг қўланса хидли аралашмаси ҳосил бўлади.

Оксидловчи таъсирида ҳосил бўлган эркин радикал sp^2 -гибридланган углерод атомлари билан боғланган метилен гуруҳига таъсир қилади (47-расм). Бунинг сабаби шуки, эркин радикал қўш боғ тутган углерод ёнидаги метилен гуруҳларга ҳужум қилганда турғун бўлган аллил типидagi радикаллар ҳосил бўлади. Аллил типидagi радикалларнинг турғунлиги жуфтлашмаган электроннинг қўш боғнинг π -электронлари билан ўзаро таъсирлашуви билан тушунтирилади. Олеин кислота молекуласида бундай метилен гуруҳлардан иккитаси (С-8 ва С-11) мавжудлиги туфайли, olein кислотанинг пероксид билан эркин-радикал механизми бўйича оксидланишини қуйидагича ифодалаш мумкин. Бунда оралик маҳсулот сифатида ҳосил бўлган турғун бўлмаган I ва II гидропероксидлар парчаланиб, аввал альдегидлар, кейин эса моно-ва дикарбон кислоталар ҳосил бўлади.



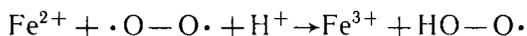
Каприл кислота

Себацин кислота

Мойларда содир бўладиган оксидланиш жараёнлари тўғрисида **пероксид сони** бўйича фикр юритилади. Пероксид сони — пероксидлар иштирокида калий йодиддан ажралиб чиқадиган йоднинг фозизи билан ифодаланади.

Иккита қўш боғ орасида жойлашган метилен гуруҳдаги С — Н боғ айниқса қўл кучсизлангандир. Шу туфайли оксидланиш жараёни политўйинмаган (линол, линолен, арахидон ва бошқалар) кислоталар сакловчи триацилглицеринларда энг қизғин боради.

Организмда $\text{HO}\cdot$ ва $\text{HOO}\cdot$ радикаллари темир (II)- ионининг сувли муҳитда кислород билан оксидланиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан:

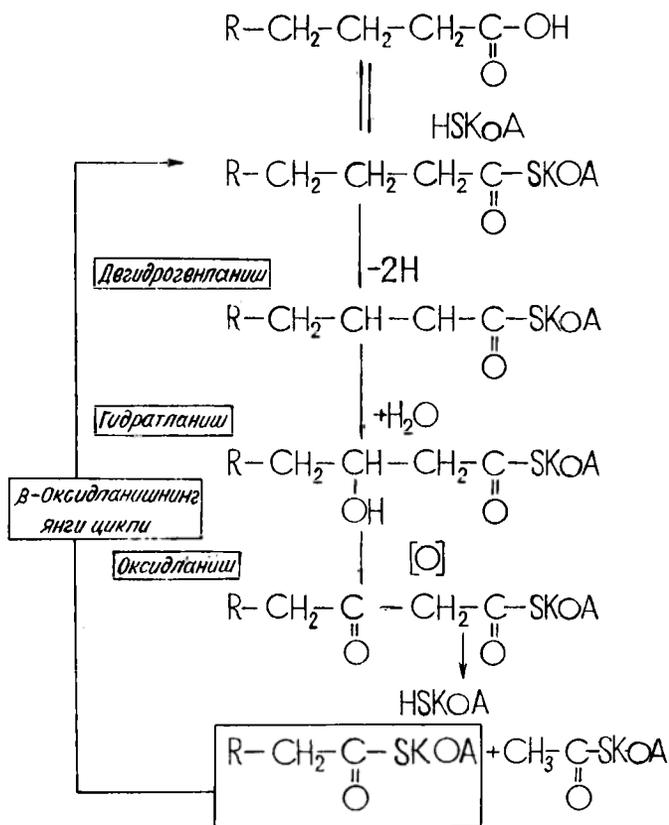


Пероксидли оксидланиш хужайра мембранаси шикастланишининг асосий сабабчиси бўлади.

Инсон организми учун углеводлар асосий «ёқилги» бўлган ҳолда, ёғ кислоталарнинг ферментатив оксидланиши ҳам муҳим энергия манбаидир. Тўйинмаган кислоталарнинг ферментатив оксидланиш жараёнини β - оксидланиш дейилиб, у умумий ҳолда 48- расмда тасвирланган. Бу жараённинг биринчи босқичи дегидрогенланиш бўлиб, унда кислота активланган ҳолда — А коферменти ҳосиласи кўринишда иштирок этади. Кейинги босқич — гидратланиш, ундан кейингиси — оксидланиш бўлиб, пировардида β - кетоникислота ҳосил бўлади.

Ёғларнинг озиклик қиймати уларнинг таркибига кирувчи, организмда синтез қилинмайдиган, алмаштириб бўлмайдиган ёғ кислоталарнинг миқдори билан аниқланади. Бундай кислоталарга биринчи навбатда линол кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ киради. Инсоннинг линол кислотага суткалик эҳтиёжи 3—6 г ни ташкил этади. Бунча миқдордаги кислота 12—15 г ўсимлик мойида (кунгабоқар, жўхори, пахта) бўлади. Сариёғ таркибида эса линол кислота кам миқдорда бўлади. Суткада 100 г сариёғ истеъмол қилинса, киши организми фақат 1 г линол кислота олади. Организм учун линол кислотанинг биологик аҳамияти унинг фазовий конфигурациясида (олл-цис-изомер) бўлиб, организмда у арахидон кислотага айланади. Арахидон кислота $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ўз навбатида гормонал фаолликнинг модуляторларини — простагландинларни олиш учун маҳсулот ҳисобланади. Простагландинлар мушаклар қисқаришини кучайтиради, қон босимини пасайтиради, организмда гормонлар фаолиятини тартибга солиб туради.

Ўсиб бораётган ёш организм тўйинмаган ёғ кислоталар етишмовчилигига жуда таъсирчан бўлади. Бу етишмовчилик истеъмол қилинадиган озик-овқатларга таркибида тўйинмаган ёғ кислоталар сакловчи ўсимлик мойлари қўшиш билан қопланади. Организмда алмашмайдиган тўйинмаган ёғ кислоталарнинг етишмовчилиги холестерин алмашинувнинг бузади ва юрак-томир касалликлари (атеросклероз) нинг юзага келишига олиб келади.

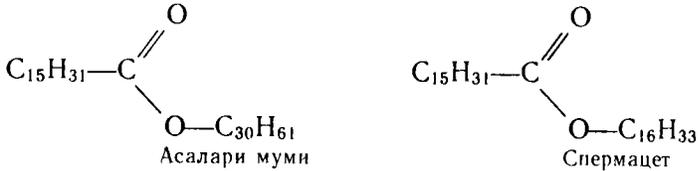


48- расм. Тўйинган ёғ кислоталарнинг А коферментли ҳосиллари кўринишида β-оксидланиши

Тиббиётда зайтун мойи кенг қўлланилади. У яраларни, куйганни даволашда, троник яраларнинг битишида, гинекологияда — эрозияни даволашда, офтальмологияда — кўз косасининг зарарланишини даволашда, дерматологияда - - антибактериал модда сифатида ишлатилади. Зайтун мойи, шунингдек нафас йўллари касалликларининг олдини олишда, гайморит, ларингит ва фарингитларни даволашда қўлланади.

Зайтун каротинларга бой, у С, В₁, В₂, В₆, К, Е, Рдармондорилари ва фоли кислота, углеводлар, органик кислоталар (олма, вино, оксалат), ошловчи моддалар, флавоноидлар, микроэлементлар ҳамда фитонцидларни сақлайди. Зайтуннинг янги меваси ва шарбати бактерицид таъсирга эга, модда ҳазм бўлишини яхшилайти.

Мумлар юқори молекуляр ёғ кислоталарининг юқори молекуляр спиртлар билан ҳосил қилган мураккаб эфирларидир. Улар инсон ва ҳайвон терисини муҳофаза қилади ҳамда ўсимликларни қуришдан сақлайди. Мумлар таркибига кўпинча юқори молекуляр ёғ кислоталаридан пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$ ва церотин $C_{25}H_{51}COOH$ кислоталар, юқори молекуляр спиртлардан эса цетил $C_{16}H_{33}OH$ ва мирицил $C_{30}H_{61}OH$ спиртлар киради. Масалан, асалари муми — пальмитин кислотанинг мирицил эфери бўлса, спермацет — пальмитин кислотанинг цетил эфиридир:



Мум ҳам, спермацет ҳам доришуносликда косметик ва даволовчи суртма мойлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

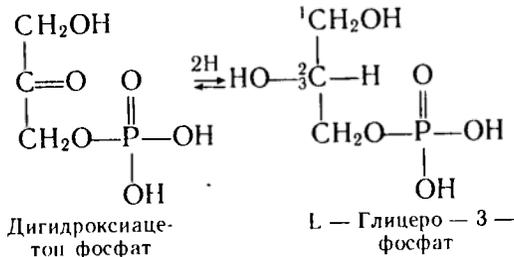
СОВУНЛАНАДИГАН МУРАККАБ ЛИПИДЛАР

Совунланадиган мураккаб липидлар одатда учта катта гуруҳ — фосфолипидлар, сфинголипидлар ва гликолипидларга бўлинади. Аммо тасниф қилиш қийин бўлган липидлар ҳам бор, чунки бундай липидларни бир вақтнинг ўзида бир неча гуруҳларга киритиш мумкин.

Қуйида биз фосфолипидлар, сфинголипидлар ва гликолипидлар билан танишиб чиқамиз.

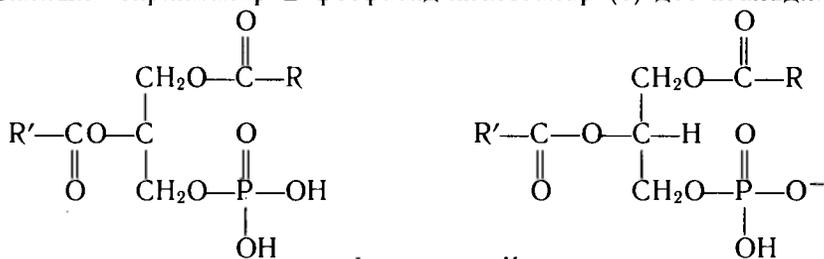
ФОСФОЛИПИДЛАР

Фосфолипидлар — гидролизланганда фосфат кислота ҳосил бўладиган липидлардир. Ҳамма табиий фосфолипидлар асосида L-глицеро-3-фосфат ётади. L-Глицеро-3-фосфат организмда ди-гидроксиацетон фосфатдан глицерофосфатдегидрогеназа ферменти иштирокида ҳосил бўлади:



Фосфолипидларда L-глицеро-3-фосфатнинг C-1 ва C-2 ҳолатдаги спирт гидроксиллари ёғ кислоталар билан эфирланган бўлади.

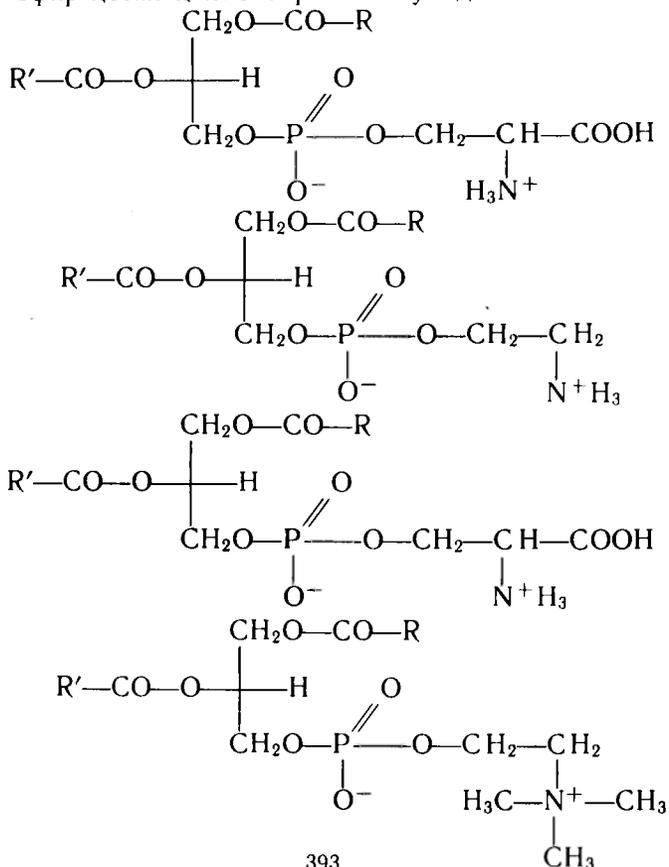
Ақсарият, табиий фосфолипидларда С-1 ҳолатдаги спирт гидроксиди тўйинган, С-2 ҳолатдаги спирт гидроксиди эса тўйинмаган юқори молекуляр ёғ кислоталари билан эфирланган бўлади. Бундай тузилишлы бирикмалар L- фосфатид кислоталар (I) деб аталади.



L- фосфатид кислоталар

Организмда (рН~7,4) фосфат кислотанинг эркин гидроксилларидан бири ионланган ҳолда (II) бўлиши аниқланган.

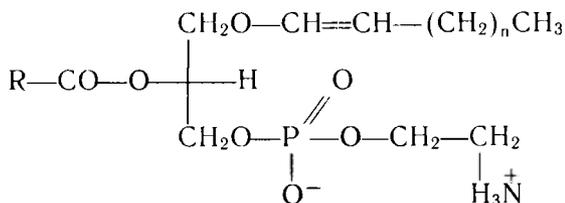
Фосфолипидларда L- фосфатид кислота молекуласидаги фосфат кислота қолдиги ўз навбатида серин, коламин ва холин билан мураккаб эфир ҳосил қилиб бириккан бўлади:



ЛЕЦИТИНЛАР

Таркибида коламин ёки серин сақлаган фосфолипидлар кефалинлар, холин сақлаган фосфолипидлар эса лецитинлар деб аталади. Фосфолипидлар ўз молекуласида кислота қолдиғини ва аминогуруҳни сақлагани учун, аминокислоталар каби ички тузлар ҳолида бўлади.

Табиатда юқорида кўриб ўтилган мураккаб эфир тузилишли глицерофосфолипидлардан ташқари оддий эфир боғли фосфоглицеридлар ҳам учраб туради. Уларга мисол қилиб плазмалогенларни кўрсатиш мумкин. Улар молекуласида L-глицеро-3-фосфат кислота C-1 ҳолатда винил типигаги спирт қолдиғи ва оддий эфир боғи билан боғланган. Плазмалогенларга мисол қилиб этаноламин қисмини сақлаган куйдаги плазмалогенни кўрсатиш мумкин:

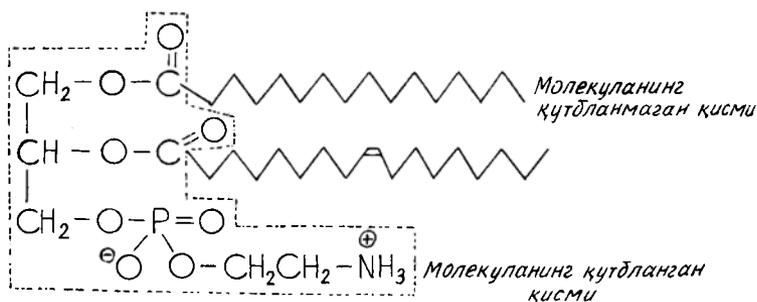


L-Фосфатидальэаноламин (n=9-15)

Плазмалогенлар марказий нерв системаси липидлари умумий миқдорининг тахминан 10 фоизини ташкил қилади.

Фосфолипидлар сутда, тухум сариғида, мия ва нерв тўқималарида, шунингдек ўсимликларнинг уруғида, масалан соя, пахта уруғида, жўхори дошида бўлади. Фосфолипидлар хужайра мембраналарининг тузилишида иштирок этади. Кефалинлар ҳам, лецитинлар ҳам ёмон кристалланидиган юмшоқ моддалар бўлиб, сувда эримайди. Улар кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам туз ҳосил қилади.

Фосфолипидлар молекуласи икки қисмдан – қутбланган (гидрофиль) «бошча» ва қутбланмаган (гидрофоб ёки липофиль) «думча» дан иборат. Буни стеарин ва олеин кислоталарнинг қолдиғини сақлаган кефалин мисолида кўришимиз мумкин:



Фосфолипид молекуласининг гидрофиль қисми қутбланган таркибий қисмлар — глицерин, фосфат кислота, аминоспирт қолдиклари ва кислотанинг карбонил гурухидан, гидрофоб қисми эса юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг эгри-бугрисимон конформациядаги узун занжирли радикалларида тузилган. Шунга кўра, фосфолипид молекуласини соддалаштирилган ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:



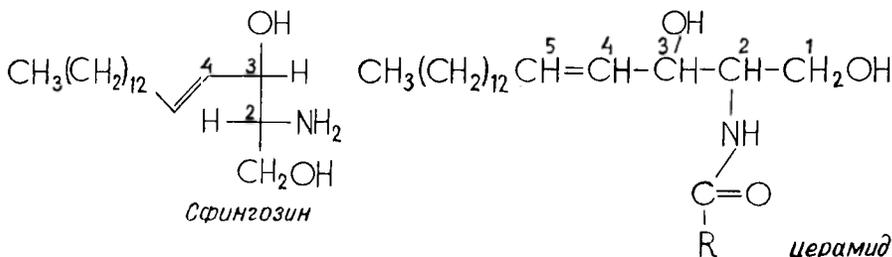
Шундай тузилиш туфайли фосфолипидлар сувли фазада мицеллалар ҳосил қилиб, уларда қутбланмаган «думча»лар мицелланинг ичида, қутбланган «бошча»лар эса ташқарисида жойлашади:



Фосфолипидларнинг эмульсия ҳосил қилиш таъсири ана шунга асосланган. Фосфолипидлар ёғ заррачаларини ўз ичига ўраб олади ва сувда турғун эмульсияни ҳосил қилади. Сут ёғнинг сувдаги эмульсиясига энг хос мисол бўлиб, бу эмульсияда эмульгатор ролини фосфолипидлар бажаради.

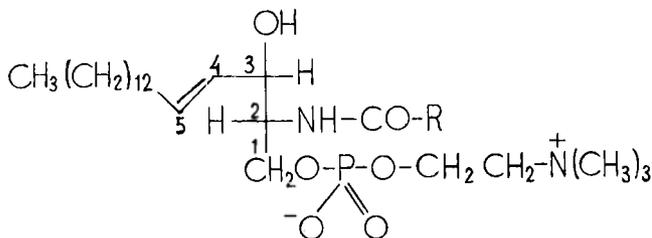
СФИНГОЛИПИДЛАР

Сфинголипидлар глицеридларнинг тузилиш аналоглари бўлиб, улар молекуласида глицерин ўрнида сфингозин асоси бўлади. Сфингозин асоси кимёвий жиҳатдан узун занжирли икки атомли аминоспирт бўлиб, ундаги кўш боғ *транс* — конфигурацияга, С-2 ва С-3 асимметрик углерод атомлари эса D- конфигурацияга эга.



Сфинголипидларнинг намояндаси сифатида керамидларни келтириш мумкин. Керамидлар сфингозининг N- ацилли ҳосилалари бўлиб, уларда сфингозиннинг аминогруппаси ёғ кислоталар билан ацилланган бўлади.

Сфингомиелинлар — сфинголипидларнинг муҳим гуруҳини ташкил қилади, улар биринчи мартаба нерв тўқималарида аниқланган. Сфингомиелинлар керамидларнинг ҳосилалари бўлиб, керамидлардаги С-1 гидроксيلي фосфорилхолин гуруҳлари билан ацилланганда ҳосил бўлади:



Сфингомиелин

ГЛИКОЛИПИДЛАР

Гликолипидлар таркибида углевод қолдиқлари, кўпинча D-галактоза-сақланади, улар фосфат кислота ва у билан боғланган азотли асос қолдиқларини сақламайди. Гликолипидларнинг типик намояндалари — цереброзидлар ва ганглиозидлар бўлиб, улар молекуласида сфингозин аминоспирти сақланади ва шунинг учун ҳам уларни бир вақтнинг ўзида сфинголипидлар деб аташ ҳам мумкин.

Цереброзидлар нерв ҳужайралари қобиғи таркибига киради, улар молекуласида керамид қолдиғи D-галактоза ёки D-глюкоза билан β-глюкозид боғи орқали боғланган бўлади:



церамид қолдиғи
Галактоцереброзид

Ганглиозидлар углеводларга бой мураккаб липидлар бўлиб, улар биринчи марта миядан ажратиб олинган. Кимёвий тузилиши жиҳатдан ганглиозидлар цереброзидларга ўхшаш моддалар бўлиб,

уларда цереброзидлардаги моносахарид колдиги ўрнида мураккаб олигосахарид колдиги бўлади.

Гликолипидлар хужайра мембранасининг ташки сиртига жойлашган бўлиб, турли сигналларни (нерв импульси, гормон таъсири, захарли моддалар таъсири ва бошқаларни) қабул қилишда ва хужайра протоплазмасига ўтказиб беришда катта роль ўйнайди.

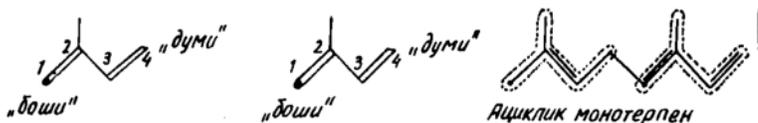
XVIII б о б

СОВУНЛАНМАЙДИГАН ЛИПИДЛАР

Ишқорий ёки кислотали муҳитда гидролизланмайдиган липидлар совунаймайдиган липидлар деб аталади. Уларга асосан терпенлар ва стероидлар киради. Терпенлар ўсимликларда учраса, стероидлар инсон ва ҳайвонларда учрайди. Ҳар иккала гуруҳ моддалар учун умумийлик — уларнинг изопрен қисмларидан тузилганлигидир. Изопрен қисмларидан тузилган бирикмалар эса и з о п р е н о и д л а р деб аталади.

ТЕРПЕНЛАР

Терпенлар табиий бирикмаларнинг катта бир гуруҳи бўлиб, икки ва ундан ортиқ очик ёки ёпиқ занжир ҳолида бириккан изопрен C_5H_8 қолдиқларидан иборат. Терпенлар молекуласидаги изопрен қолдиқлари ўзаро изопрен қолдасига биниоан бириккан. Бу қоидага кўра бир изопрен молекуласининг биринчи углерод атоми («боши») бошқа изопрен қолдигининг тўртинчи углерод атоми («думи») га бириқади. Масалан:



Молекуласидаги изопрен қолдиқларининг сонига кўра терпенлар куйидагича тасниф қилинади: $(C_5H_8)_2$ ёки $C_{10}H_{16}$ формулага тўғри келадиган углеводородлар — монотерпенлар, $(C_5H_8)_3$ ёки $C_{15}H_{24}$ га тўғри келадиганлари — сесквитерпенлар, $(C_5H_8)_4$ ёки $C_{20}H_{32}$ — дитерпенлар, $(C_5H_8)_6$ ёки $C_{30}H_{48}$ — тритерпенлар, $(C_5H_8)_8$ ёки $C_{40}H_{64}$ — тетратерпенлар дейилади. Терпенларнинг ҳосилалари, биринчи навбатда кислород сақлаган ҳосилалари, т е р п е н о и д л а р деб юритилади.

Монотерпенлар, сесквитерпенлар ва дитерпенлар эфир мойлари таркибига киради. Тритерпенлар сапонинлар таркибида, тетратерпенлар эса табиатда кўп учрайдиган каротиноидлар таркибида бўлади.

Тузилишига кўра ҳамда молекуласидаги циклларнинг сонига

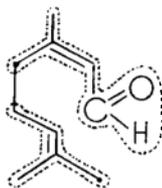
кўра терпенлар куйидаги тўрт гуруҳга бўлинади: 1) очик занжирли герпенлар (молекуласида иккита ёки учта кўш боғ бўлади); 2) бир ҳалқали терпенлар (молекуласида битта ҳалқа ва иккита кўш боғ бўлади); 3) икки ҳалқали терпенлар (молекуласида иккита ҳалқа ва битта кўш боғ сакланади); 4) уч ҳалқали терпенлар (молекуласида учта ҳалқа бўлади).

Терпенлар табиатда игнабаргли дарахтларнинг шарбати ва смоласида, шунингдек, қатор ўсимликларнинг эфир мойларида учрайди. Эфир мойлари химиявий жиҳатдан бир жинсли эмас. Эфир мойларда терпенлар билан бир қаторда спирт, альдегид, кетон ва бошқа органик бирикмалар гуруҳига оид бўлган ҳар хил моддалар бўлади.

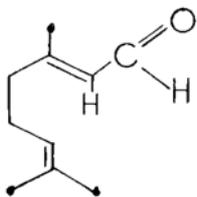
ОЧИК ЗАНЖИРЛИ ТЕРПЕНЛАР

Очик занжирли терпенларга хмел мойида учрайдиган мирцен, атиргул мойида учрайдиган гераниол спирт, марваридгул ҳидини эслатадиган линалоол спирт, эвкалипт мойида бўладиган цитраль ва бошқалар мисол бўла олади.

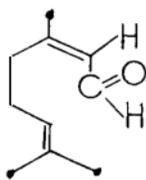
Цитраль $C_{10}H_{16}O$ — ациклик монотерпен бўлиб, унинг углерод скелети «боши» «думига» типи бўйича бириккан иккита изопрен қолдиғидан тузилган.



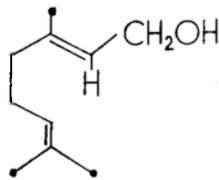
Цитраль кўпчилик эфир мойларда учрайди. У, айниқса, лимон мойида кўп миқдорда бўлади. Цитраль учун геометрик изомерия мавжуд бўлиб, унинг иккита π -диастероизомери — цитраль *a* ва цитраль *b* маълумдир:



Цитраль a, гераниаль
(транс-изомер)



Цитраль b, нераль
цис-изомер



Гераниол спирт

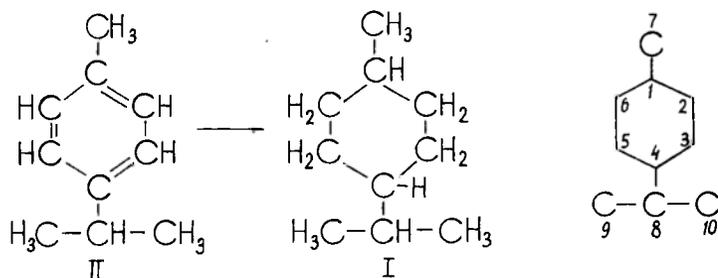
Цитрални юқорида формуласи келтирилган гераниол спиртнинг оксидланиш маҳсулоти деб қарашимиз мумкин.

Цитраль ўткир лимон хидли сарғиш мойдир. Тиббиётда, асосан, кератит, конъюнктивит каби кўз касалликларини даволашда ишлатилади. У оғрикни қолдирувчи ва яллиғланишни даволовчи таъсир кўрсатади.

БИР ҲАЛҚАЛИ ТЕРПЕНЛАР

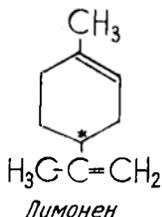
Бир ҳалқали терпенлар ва уларнинг кислородли бирикмаларини ментан қаторидаги углеводородларнинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Шунинг учун ҳам бир ҳалқали терпенлар ментан қаторининг терпенлари деб аталади.

Ментан (I) ни ёки *n*-метилизонпропилциклогексанини тўлиқ гидрогенланган цимол (II) деб қарашимиз мумкин. Ментанининг ўзи табиатда учрамайди. У суюқлик бўлиб, цимолни гидрогенлаб олинади. Ментанининг кўп соли ҳосилаларини аташни осонлаштириш мақсадида унинг формуласидаги углерод атомлари қуйида кўрсатилганидек тартибли рақамланади:



Бир ҳалқали терпенларнинг намояниси лимонендир.

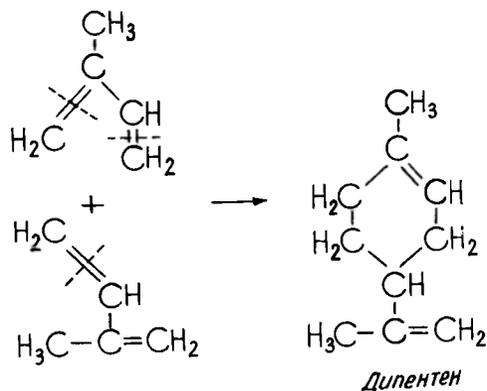
Лимонен молекуласида иккита қўш боғ бўлиб, улардан бири ҳалқадир. Биринчи ва иккинчи атом углерод атомлари орасида, иккинчиси эса учта углеродли ён занжирда сақланади:



Лимоненнинг тузилиши рус олими Е. Е. Вагнер томонидан аниқланган. Лимонен молекуласида битта хираллик маркази бор (у юлдузча билан белгиланган), шунинг учун у бир жуфт энантиомерлар кўринишида учрайди. (+) — Лимонен апельсин, сельдерей ва зира мойида, (—) — лимонен эса лимон ва арча мойида учрайди.

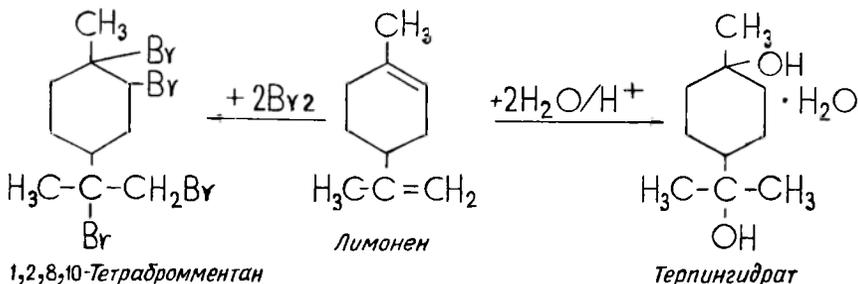
Рацемат лимонен дипентен деб ҳам аталади. Уни олиш учун икки молекула изопрен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 300°C да киздириб

полимерланади:



Дипентен скипидарнинг баъзи бир турларида, масалан, француз скипидарида бўлади. Шунингдек, каучук курук ҳайдалганда ҳам дипентен ҳосил бўлади.

Лимонен кимёвий хоссалари жиҳатдан алкенларнинг хоссаларичи қайтаради: бромни ва сувни бириктириб олади. Бромни бириктирганда 1, 2, 8, 10-тетраброммантан, суюлтирилган сульфат кислота иштирокида гидратланганда эса терпин ҳосил бўлади:

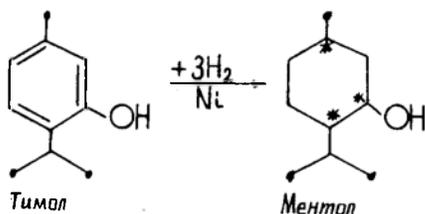


Ҳосил бўлган терпин ёки 1,8-ментандиол бир молекула сув билан кристалланиб термингидратга ўтади. Терпингидрат кристалл модда бўлиб, $115-117^\circ\text{C}$ да суюқланади. У тиббиётда бронхит касаллигида балғам кўчирувчи восита сифатида, баъзи ҳолларда эса антисептик ва кучсиз сийдик ҳайдовчи модда сифатида қўлланади.

Ментаннинг тиббиётда ишлатиладиган кислородли ҳосилаларидан яна бири ментолдир.

Ментол ёки *3-ментанол* ялпиз мойида кўп бўлади. Ялпиз мойида

ментол ҳам соф ҳолда, ҳам сирка кислота билан бириккан мураккаб эфир ҳолида бўлади. Одатда, ментол ялпиз мойидан ажратиб олинади ёки тимолни гидрогенлаб синтезланади:

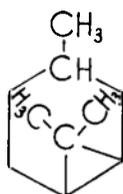


Ментол 42,5°С да суюқланадиган ялпиз ҳидли кристалл модда. У сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Молекуласида учта хираллик маркази бўлгани учун ментол оптик фаолиятга эга. Ментол терига суркалганда терини совитади, шу туфайли у бош огриганда тинчлантирувчи восита сифатида ишлатилади. Шунингдек, ментол антисептик хоссага ҳам эга ва, кўпинча, бурун ва томоқнинг шиллик пардалари яллиғланганда қўлланади.

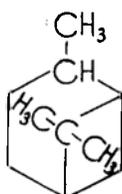
ИККИ ҲАЛҚАЛИ ТЕРПЕНЛАР

Икки ҳалқали терпенлар молекуласида иккита ҳалқа бўлади. Кимёвий реакцияларда улар икки атом бромни бириктириб олади, демак, икки ҳалқали терпенлар молекуласида битта қўш боғ сакланади.

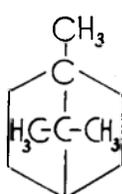
Углерод занжирининг тузилишига кўра икки ҳалқали терпенлар бир неча гуруҳга бўлинади. Улардан қаран, пинан ва камфан гуруҳларига кирувчи терпенлар диққатга сазовордир:



Каран



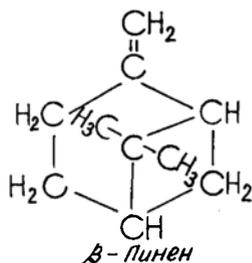
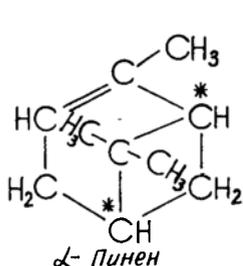
Пинан



Камфан

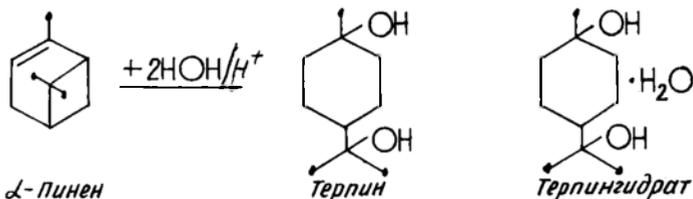
Икки ҳалқали терпенларнинг энг аҳамиятлиси — пинан гуруҳига кирадиган пинендир.

Пинен. Қўш боғнинг жойланишига кўра α- ва β-пиненлар мавжуд бўлиб, улар терпентин мойининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади:



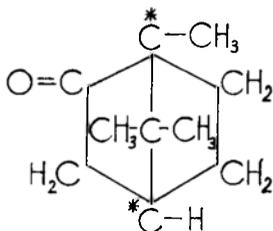
α -Пинен 155—156°C да, β -пинен эса 162—163°C да қайнайдиган суюқлик. Пиненларнинг тузилишини ҳам рус олими Е. Е. Вагнер аниқлаган. Пинен молекуласида иккита хираллик маркази мавжуд, шунинг учун унинг ўнга ва чапга бурувчи оптик фаол изомерлари ҳамда оптик фаол бўлмаган рацемати мавжуд.

Кимёвий хоссалари жиҳатдан пинен галогенларни, водород галогенидларни, сувда бириктириб олади. Бирикиш реакциялари кўпинча тўрт аъзоли ҳалқанинг узилиши билан боради. Масалан, α -пиненга 25—30% ли сульфат кислота узок таъсир эттирилганда пинен молекуласидаги қўш боғ ҳамда тўрт аъзоли ҳалқа узилади ва бўшаган валентликларга икки молекула сув бирикади. Натижада терпин ҳосил бўлади:

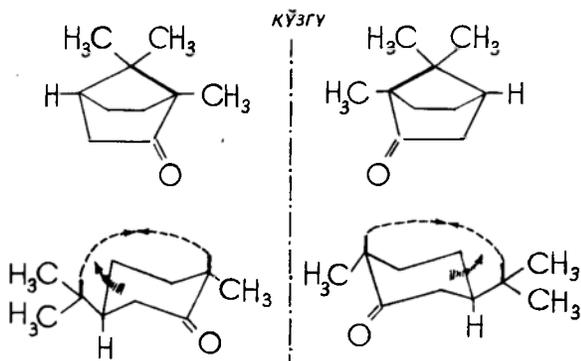


Аввал айтиб ўтилганидек, кристаллга тушаётган терпин бир молекула сув билан бирикиб терпингидратга айланади.

Камфора. Камфора кимёвий жиҳатдан камфаннинг кислородли ҳосиласи — икки ҳалқали кетондир:



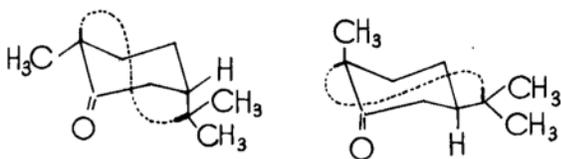
Камфора иккита хираллик марказига эга, шунинг учун у тўртта фазовий изомерлар ($2^2=4$) кўринишида бўлиши керак. Бирок, ҳозир



49- расм. Камфоранинг энантиомерлари ва кўприкли боғланишнинг ҳосил бўлиши

камфоранинг фақат бир жуфт энантиомерлари маълум, ҳолос (49- расм).

Ҳар иккала энантиомерларда кўприкли боғланиш *цис* — боғлар ҳисобига уланади, иккинчиси энантиомерлар жуфтнинг ҳосил бўлишида ҳалқа *транс* — боғлар ҳисобига уланиши керак, бу эса фазовий қийнчиликлар туфайли мумкин эмас (йўғон чизиклар билан кўприк ҳосил қиладиган боғлар кўрсатилган):



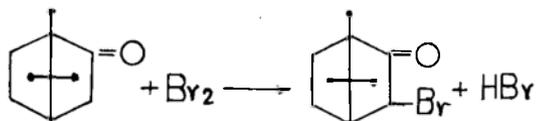
(+) -- Камфора Японияда ўсадиган дафна дарахтидан олинади. Синтезлаб олиннадиган камфора — рацемат камфорадир. (–) Камфора пихта мойидан, яъни ок карагайнинг эфир мойидан олинади.

Камфора — кристалл модда бўлиб, ўзига хос ҳидга, ўювчан ва аччиқ таъмга эга. Сувда эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди. Тиббиёт амалиётида камфоранинг ҳамма турлари, яъни ўнгга ва чапга бурувчи изомерлари ҳамда рацемати қўлланади. Камфоранинг мойдаги эритмаси *oleum Camphorae* юрак фаолиятини яхшилаш учун, баъзи ҳолларда эса балғам кўчирувчи восита сифатида ишлатилади. Саноатда целлулонд ишлаб чиқаришда ҳамда тутунсиз порох олишда ишлатилади.

Брокамфора — камфора ҳидига ўхшаш ҳидли кристалл модда, сувда эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди.

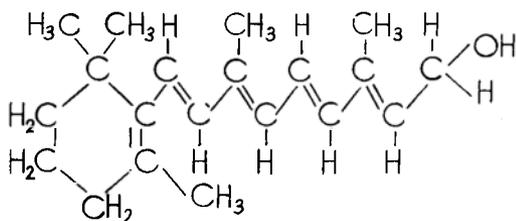
Камфора молекуласидаги карбонил гуруҳ ёнидаги CH_2 нинг водород атомлари, бошқа ҳалқали кетонларда бўлгани каби қўзғалувчандир. Шунинг учун ҳам камфорага бром таъсир этти-

рилганда шу метиллен гурух водородларидан бири бромга ўрин алмашинади:



Бромкафора юрак фаолиятини яхшиловчи ҳамда марказий нерв системани тинчлантирувчи восита сифатида қўлланилади.

Дитерпенлар. Дитерпенларга A_1 дармондори ёки ретинол киради. A_1 дармондори ўсиш, ривожланиш дармондориси ҳисобланади. Табиий A_1 дармондорининг ён занжири бошидан охиригача *транс* — конфигурацияга эга:



A_1 дармондори ўсимликларда тайёр ҳолда сақланмайди. У сутда, сариёғда, тухум сариғида, айниқса балиқ мойи ва ҳайвонлар жигарида кўп миқдорда бўлади. Тоза A_1 дармондори мойларда осон эрийдиган, сарик рангли кристалл модда. Овқатда A_1 дармондори етишмаганда организмнинг ўсиши, ривожланиши тўхтайтиди, киши вазни камайиб кетади, кўзнинг мугуз пардаси — энг устки тиник пардаси қовжираб қолади, юкумли касалликларга қаршилиқ кўрсатиш қобилияти сусаяди. A_1 дармондори етишмаганда шабкўрлик бошланади.

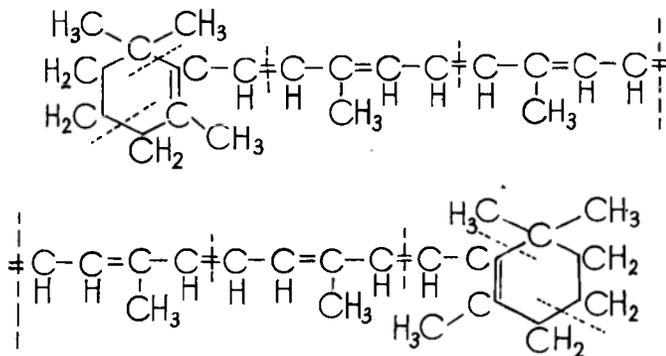
Кимёвий хоссалари жиҳатдан A_1 дармондори бирламчи спиртларнинг ҳамда оралатма қўш боғли бирикмаларнинг хоссаларини намоён қилади.

Тетратерпенлар. Бу гуруҳга каротиноидлар деб номланувчи табиий моддалар киради. Каротиноидлар — табиий пигментлар — бўялган моддалар бўлиб, тузилиши жиҳатдан сабзи ва бошқа ўсимликларда, шунингдек ҳайвон ёғида сақланадиган кизил пигмент каротинга яқиндир. Каротиноидлар одатда мураккаб аралашмалар ҳолида учрайди. Каротиноидлар молекуласида қатор оралатма қўш боғлар бўлиши туфайли улар полиенлар туркумига киритилади. Каротиноидларга углеводородлар, уларнинг окси- ва оксо ҳосилалари, окси ҳосилаларнинг эфирлари ҳамда кислоталар синфига кирадиган 60 дан ортик моддалар киради.

Каротин $C_{40}H_{56}$ полиен углеводород бўлиб, биринчи марта 1831 йили кизил кристаллар ҳолида сабзидан ажратиб олинган.

У кўпчилик меваларда, сутда, сариёғ таркибида учрайди. Кейинчалик каротин соф модда бўлмай, балки учта изомерлар — α -, β - ва γ - каротинларнинг аралашмаси эканлиги аниқланди. Бу аралашмада β - каротиннинг миқдори 85 % ни ташкил қилади.

β - Каротин формуласи уни озонлаш йўли билан аниқланган:



β - Каротин молекуласида иккита триметилцеиклогексен ҳалқаси 18 та углерод атомидан тузилган узун занжир билан боғланган. Бу узун занжирда тўртта метил гуруҳ ва тўққизта оралатма кўш боғ мавжуд. β - Каротин молекуласида бешта углеродли шохланган занжир $=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ олти марта қайтарилишини, иккита

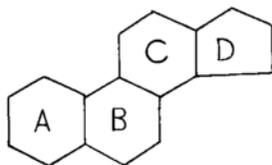
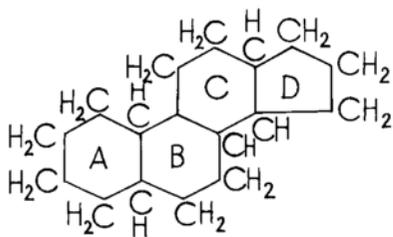


изоамил радикали мавжудлигини кўриш мумкин. β - Каротин учун кўш боғларнинг транс-конфигурацияси хосдир.

Каротинларнинг аҳамияти жуда катта, чунки организмда каротиназа ферменти таъсирида улардан A_1 дармондори ҳосил бўлади. Шу босидан улар A_1 провитаминалари деб аталади. β - Каротин билан A_1 дармондори формулалари солиштирилса, β - каротин икки молекула A_1 дармондори йгиндисидан иборат эканлигини кўриш мумкин. Ҳақиқатан ҳам организмда бир молекула β - каротиндан иккки молекула A_1 дармондори ҳосил бўлади.

СТЕРОИДЛАР

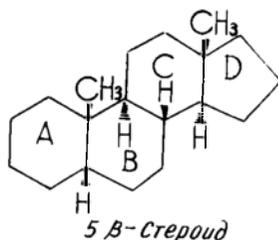
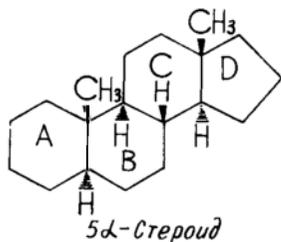
Стероидлар **стеран** (циклопентанпергидрофенантрен) нинг ҳосилаларидир. Циклопентанпергидрофенантрен — тўлиқ гидрогенланган фенантрен ва циклопентандан ташкил топган конденсирланган системадир.



Стероидларга қуйидаги бирикмалар: 1) стеринлар ва уларга яқин бўлган D гуруҳ дармондорилари; 2) ўт кислоталар; 3) буйрак усти бези гормонлари; 4) жинсий гормонлар; 5) «юрак» гликозидларнинг агликонлари; 6) сапонинларнинг стероид агликонлари ва баъзи бир бошқа моддалар кирadi. Юқорида номлари қайд этилган бирикмаларнинг ўзи, стероидларнинг ниҳоятда аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

Стероидларнинг фазовий изомерияси. Алмашинмаган стеран молекуласидаги олти та умумий углерод атомлари асимметрик углерод атомлари бўлиб, у олти миш тўртта фазовий изомерларга эга ($2_6=64$). Қолган углерод атомларидаги водородлар ўринбосарларга алмашса, мумкин бўлган фазовий изомерларнинг сони яна ҳам ошиб кетади. Бироқ табиатда стероидларнинг фақат нисбатан кўп бўлмаган фазовий изомерлари учрайди. Стероидлар A ва B, B ва C, C ва D ҳалқаларининг умумий углерод атомларидаги водородлар ёки бошқа ўринбосарлар тасаввурдаги ҳалқа текислигига нисбатан худди *цис* — ва *транс* — декалинлардаги каби *цис* — ва *транс* — ҳолатда бўлиши мумкин. Табиий стероидларда B ва C ҳалқалар ҳамма вақт, C ва D ҳалқалар эса қарийб ҳар доим *транс* — ҳолатда бириккан бўлади. A ва B ҳалқалар эса *транс* ҳолатда ҳам, *цис* ҳолатда ҳам бириккан бўлиши мумкин. Стероидларда ҳамма циклогексан ҳалқалари кресло шаклида бўлади.

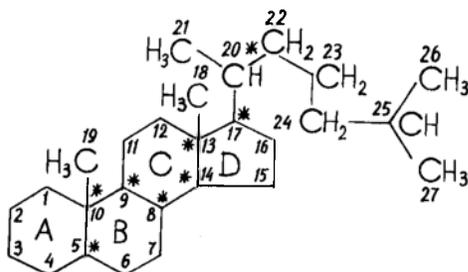
Умумий углерод атомларидаги водородлар ва ўринбосарларнинг тасаввурдаги ҳалқалар текислигининг остида ёки устида жойлашганлиги тегишли равишда β - ва α - ҳарфлари билан белгиланади. A ва B ҳалқалар бирикишининг фазовий кимёси бешинчи ҳолатдаги водород атомининг фазодаги ҳолати билан кўрсатилади: 5β -стероид A ва B ҳалқаларнинг *транс* — ҳолатда бирикканлигини, 5α -стероид эса *цис* — ҳолатда бирикканлигини кўрсатади:



Стероидларда фазовий изомерия вужудга келишининг яна бир муҳим сабаби учинчи углерод атомидаги конфигурациянинг ҳар хиллигидир. Ҳамма табиий стеринларнинг учинчи углерод атомидаги фазовий конфигурация бир хил бўлиб, у α -конфигурация каби белгиланади. Баъзи бир 3-оксистероидларда, масалан, ўт кислоталарда, учрайдиган карама-қарши конфигурация л-конфигурация дейилади. Формулаларни ёзишда конфигурацияларнинг фарқини кўрсатиш учун учинчи углерод атоми билан гидроксил орасидаги боғ ё туташ йўғон чизик (α -конфигурация), ёки пунктир (π -конфигурация билан ёзилади).

СТЕРИНЛАР ВА D₂ ДАРМОНДОРИ

Стеринлар — полиҳалкали кристалл ҳолидаги спиртлар бўлиб, холестерин деб аталувчи углеводороднинг ҳосилалари ҳисобланади. Холестан циклопентанпергидрофенантериндан C-10 ва C-13 ҳолатларда метил гуруҳларнинг ҳамда циклопентан ҳалқасига бириккан саккизта углероддан ташкил топган шохланган ён занжирнинг мавжудлиги билан фарқ қилади:



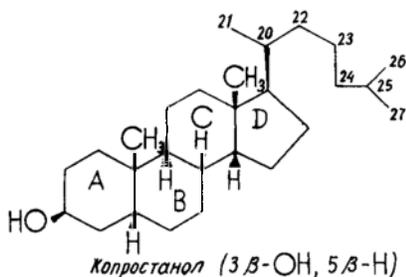
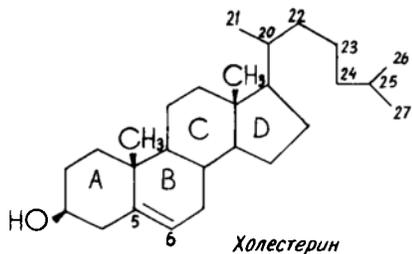
Холестан

Ҳамма стеринлар холестериннинг 3-оксид ҳосилалари ҳисобланади.

Холестерин зоостеринларнинг энг аҳамиятли намояндасидир. У организмнинг ҳамма тўқималарида, айниқса нерв тўқималарида кўп миқдорда учрайди. Холестерин биологик мембраналар таркибига киради. У биринчи марта ўт тошидан ажратиб олинган *. Холестерин холестериндан 3-ҳолатда гидроксилнинг ва 5-ҳамда 6-углерод атомлари орасида қўш боғнинг мавжудлиги билан фарқ қилади (қўш боғ Δ ҳарфи билан белгиланиб, унинг юқорисига қўш боғ нечанчи углероддан бошланишини кўрсатувчи сон қўйилади).

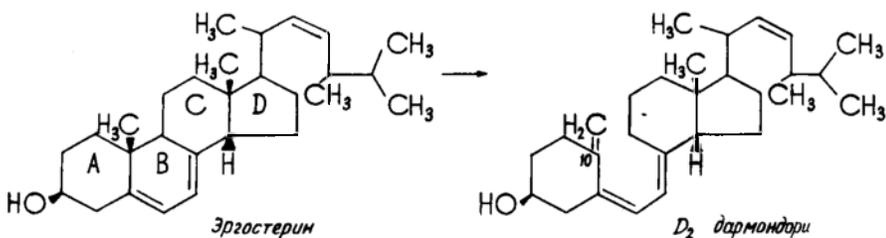
Холестерин қайтарилганда қўш боғ узилади ва иккита водород атоми бириқади. Бунда 5-углерод атомида хи랄лик маркази пайдо бўлганлиги туфайли дигидрохолестерин иккита фазовий изомер шаклда — *цис* — изомер ва *транс* — изомер ҳолида бўлади (II ва CН₃ ларнинг А/В ҳалқалар системасининг бир ёки карама-қарши томонида жойлашишига нисбатан).

* Грекча — chole — ўт сўзидан унинг номи келиб чиққан.



Цис — дигидрохолестерин копростанол деб аталади ва организмда ахлат билан бирга ажралиб чиқади. *Транс* — дигидрохолестерин α-холестанол деб аталади ва, одатда, тўқималардан холестерин билан бирга қўшимча тарзида ажралиб чиқади.

Эргостерин — фитостеринларнинг энг аҳамиятлиси ҳисобланади. Хамиртуруш таркибида кўп миқдорда сақланади ва ундан ажратиб олинади. Холестериндан фаркли равишда эргостерин ён занжири битта углерод атомига узунроқ (24 — углерод атомидаги метил группа) ва молекуласида яна иккита қўш боғ сақлайди. Бу қўш боғлардан бири В ҳалқада — Δ^7 , иккинчиси эса ён занжирда — Δ^{22} жойлашган. Демак, эргостерин молекуласи ҳаммаси бўлиб учта қўш боғ сақлайди. Молекулада оралатма қўш боғлар — Δ^5 ва Δ^7 мавжудлиги туфайли ультрабинафша соҳада эргостерин учун ўзига хос бўлган ютилиш спектри бўлиб, шу билан эргостеринни бошқа стеринлардан фарк қилиш мумкин:



D-дармондори. Рахит касаллигининг ривожланишини олдини оладиган, тузилиши жиҳатдан бир-бирига яқин бўлган бир неча моддалар бўлиб, улар D-дармондори гуруҳига бириктирилган. Улар

ичида D_2 дармондори энг аҳамиятли бўлиб, тиббиётда кенг қўлланилади. D_2 дармондори сутда, сариёғда, тухум сариғида, айниқса балиқ мойида энг кўп сақланади. Уни эргостеринга ультрабинафша нурлар таъсир этиб олиш мумкин. Бунда қатор ўзгаришлар содир бўлиб, пировардида В халқа узилади ва яна битта — тўртинчи қўш боғ — Δ^{10} вужудга келади.

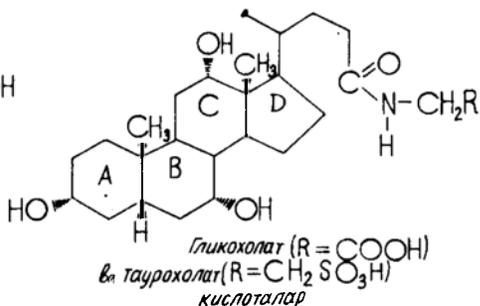
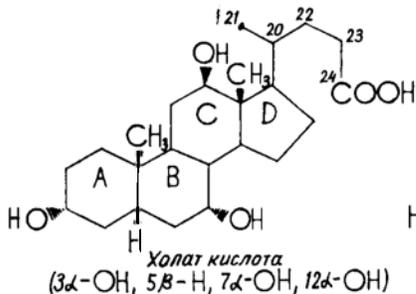
Афтидан, инсон териси ультрабинафша нурлар билан нурланганда ҳам ундаги эргостерин D_2 дармондорига ёки унга яқин моддаларга айланади.

D_2 дармондори рангсиз нинасимон кристалл модда бўлиб, сувда эрмайди, мойларда эса жуда осон эрийди. Молекуласида учта оралатма қўш боғлар бўлгани учун D_2 дармондори ультрабинафша нурда ўзига хос ютилиш спектрига эга.

ЎТ КИСЛОТАЛАРИ

Стеринлар, жумладан, холестерин жигарда ўт кислоталарга айланади. Куйида биз шу ўт кислоталар билан танишамиз.

Холат кислота ўт суюқлиғида бошқа ўт кислоталарга нисбатан энг кўп миқдорда сақланади. Стеринлардан фарқли равишда ўт кислоталар молекулаларидаги ён занжир киска бўлиб, у карбоксил гуруҳ билан тугайдиган бешта углерод атомидан иборат. Холат кислотада учта гидроксил бўлиб, улар 3-, 7-, ва 12- холатларда жойлашган ва α - конфигурацияга эга:



Бошқа ўт кислоталар холат кислотадан гидроксил гуруҳларнинг сони билан фарқланади. Масалан, дезоксихолат кислотада иккита гидроксил гуруҳ бўлиб, улар 3- ва 12- холатларда, литохолат кислотада эса фақат битта гидроксил гуруҳ бўлиб, у 3- углерод атомида жойлашган.

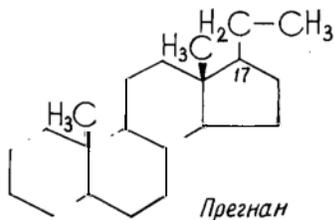
Ўт суюқлиғида ўт кислоталар одатда бошқа моддалар билан, жумладан, аминокислоталар билан жуфтлашган ҳолда бўлади. Ана шундай жуфтлашган ўт кислоталарга мисол қилиб пептидсимон тузилган глихолат ва таурохолат кислоталарни кўрсатиш мумкин (юқоридаги формулага қаранг).

Ўт кислоталар жуда муҳим физиологик аҳамиятга эга, чунки улар ёғларни эмульсиялаб, уларнинг конга сўрилишини осонлаштиради.

Соф ўт кислоталар сувда кийинчилик билан эрийди, ammo уларнинг ишкорий металллар билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эрийди. Ўт кислоталарнинг тузлари сувнинг сирт таранглигини кучли пасайтириб, ёғларнинг эмульсияланишига олиб олади. Бундай эмульсияланган ёғларга липаза ферменти тўлиқ таъсир этиб, ёғларнинг ҳазм бўлиши осонлашади.

КОРТИКОСТЕРОИДЛАР — БУЙРАК УСТИ БЕЗИ КОБИҒИНИНГ ГОРМОНЛАРИ

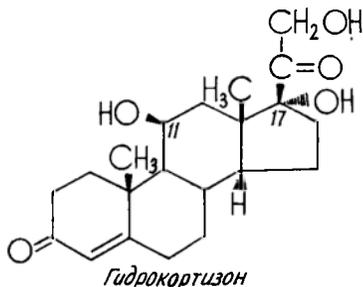
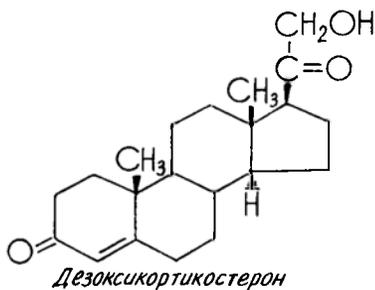
Буйрак усти безининг қобиғидан модда алмашинувининг ҳар хил томошларига таъсир кўрсатадиган қиркка яқин гормонлар ажратиб олинган. Ҳамма кортикостероидлар углеводород прегнаннинг ҳосилаларидир. Прегнан ўз навбатида стеран ҳосиласи бўлиб, С-10 ва С-13 ҳолатларда иккита метил гуруҳларни, С-17 ҳолатда эса этил гуруҳни сақлайди:



Таъсир кўрсатиш табиатига кўра кортикостероидлар, одатда, иккита гуруҳга бўлинади: минерал моддалар ва сув алмашинувиға таъсир кўрсатувчи минералокортикостероидлар ва, асосан, углеводлар алмашинувиға таъсир кўрсатувчи глюкокортикостероидлар.

Минералокортикостероидларнинг энг муҳим намояндаси дезоксикортикостерон бўлиб, молекуласининг учинчи ҳолатида карбонил, тўртинчида — қўш боғ ва ўн еттинчида — оксиацетил —CO—CH₂OH гуруҳни сақлайди. Дезоксикортикостерон организмда натрий ионларини ушлаб қолиб, калийни ажралиб чиқишини кучайтиради. Бу эса ўз навбатида тўқималарнинг сувни бириктириб олишини оширади.

Глюкокортикостероидларнинг энг муҳим намояндаларидан бири — гидрокортизондир:



Гидрокортизон тузилиши жиҳатдан дезоксикортикостерондан фарқ қилиб, С-11 ва С-17 ҳолатларда иккита гидроксил гуруҳларни сақлайди. С-17 ҳолатдаги гидроксил гуруҳ оксиацетил гуруҳга нисбатан *транс*-ҳолатда жойлашган.

Гидрокортизон глюкоза синтезланишини кучайтиради, жигарда гликогеннинг тўпланишига, қонда глюкоза миқдорининг ошишига олиб келади ва модда алмашинувининг боришига қатор таъсир кўрсатади. Гидрокортизон, шунингдек, яллигланишга қарши даволаш таъсирига ҳам эгадир.

Преднизолон ёки Δ^1 — дегидрогидрокортизон. Преднизолон — ёки сарик тусли кристалл модда. Спиртда яхши эрийди, сувда эримайди. У гидрокортизоннинг дегидрогенланган аналогидир. Фармакологик таъсири ва фаоллиги бўйича преднизонга яқин.

Ҳозирги вақтда тиббиётда турли кортикостеронидлар ва уларнинг синтетик аналоглари кенг қўлланилмоқда.

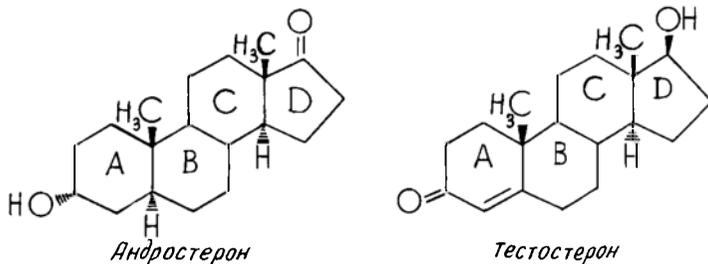


ЖИНСИЙ ГОРМОНЛАР

Аёллар ва эркеклар жинсий безларида ишлаб чиқариладиган жинсий гормонлар бутун организмга таъсир кўрсатади. Уларнинг таъсири эркек ва аёлларнинг ўзига хос киефасига сабаб бўлади. Жинсий гормонлар қонга тушганда организмда ўзгаришларга учрайди ва шу ҳолда сийдик билан ажратиб чиқазилади. Ажратиб чиқазилаётган моддалар организмга дастлабки гормонларнинг махсус таъсирини эслатувчи таъсир кўрсатиш хоссасига эга ва шунинг учун ҳам жинсий гормонларга киритилади. Сийдик билан ажралиб чиқадиган бундай гормонлар дастлабки моддаларга нисбатан анчагина кучсиз таъсир қилса ҳам, бу моддаларнинг амалий аҳамияти жуда катта, чунки уларни жинсий безлардан ажратиб олишдан кўра сийдикдан олиш анчагина осон ва иктисод жиҳатдан фойдалидир.

ЭРКАКЛАРНИНГ ЖИНСИЙ ГОРМОНЛАРИ, ЕКИ АНДРОГЕН МОДДАЛАР

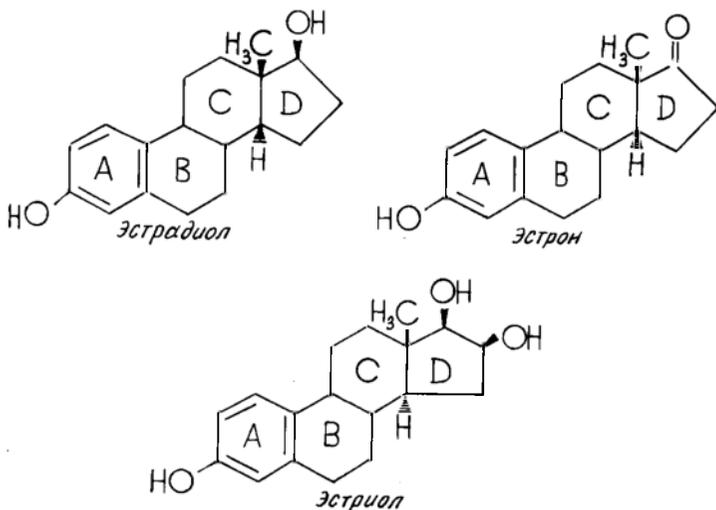
Бу гурух гормонларнинг энг муҳим намояндалари тестостерон ва андростерондир. Тестостерон уруғдонда ҳосил бўладиган асосий гормон бўлса, андростерон организмда тестостероннинг кимёвий ўзгариш маҳсулоти бўлиб, сийдик билан ажралиб чиқади. Ҳар иккала гормон ҳам углеводород андростаннинг ҳосиласидир:



Ҳар иккала гормон молекуласида стеринлардаги каби иккита метил гуруҳлар бор. Тестостерон молекуласининг А ҳалқасида карбонил гуруҳ бўлиб, у учинчи ҳолатда жойлашган. Карбонил гуруҳ қўш боғи С-4 ва С-5 оралиғидаги қўш боғ билан ўзаро конъюгирланган, шунинг учун тестостерон спектрнинг ультрабинафша қисмида ўзига хос ютилиш соҳани беради.

Андростерон — тестостероннинг А ҳалқаси гидрогенланиб, D- ҳалқаси оксидланиши ҳисобига ҳосил бўлган гормондир.

Аёлларнинг жинсий гормонлари ёки эстроген моддалар молекуласида ароматик ҳалқа А мавжуддир. Аёлларнинг жинсий гормонларидан энг аҳамиятлилари — эстрадиол, эстрон ва эстриолдир. Улар углеводород эстраннинг ҳосилаларидир:



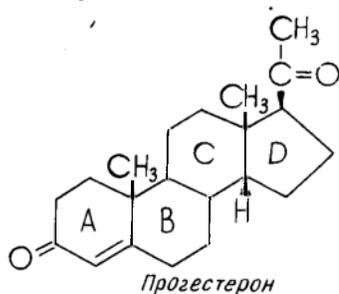
Бу бирикмалардаги А ҳалқа ароматик табиатга эга бўлгани туфайли С-3 ҳолатдаги гидроксил кислотали (фенол) табиатга эга.

С-10 ҳолатда метил гуруҳнинг йўқлиги аёллар жинсий гормонлари тузилишининг иккинчи ўзига хос хусусиятидир. Бу ўзига хос хусусият уларни эркаклар жинсий гормонларидан ҳамда стеринлар ва ўт кислоталардан ажратиб туради. Эстрадиол аёллар жинсий гормонларининг энг муҳими бўлиб, тухумдонда ҳосил бўлади ва энг юқори фаолликка эга. Тухумдондаги эстрадиол миқдори жуда камдир, чунончи, 1,5 т. чўчка тухумдони қайта ишланганда 12 мг кристалл ҳолидаги эстрадиол олинган. Эстрон ва эстриоллар организмда эстрадиолнинг оксидланиш маҳсулотлари бўлиб, сийдик билан ажралиб чиқади.

Ҳомиладор аёллар сийдигидан ажратиб олинадиган эстриол эстронга нисбатан кам фаолликка эга бўлишига қарамай, у қимматли хоссага эга — у оғиз орқали қабул қилинганда фаоллиги камаймайди (оғиз орқали қабул қилинганда бошқа гормонларнинг фаоллиги кескин камаяди ва шунинг учун улар одатда тери остига юборилади).

Ҳозирги вақтда юқорида таърифланган жинсий гормонлар ва ўхшаш таъсирга эга бўлган уларга яқин моддалар синтезланган.

Гестогенлар. Тухумдоннинг сариқ танасида бир қатор гормонлар сақланиб, улар бачадоннинг фаолиятига таъсир кўрсатади. Бу моддалар гестогенлар деб юритилади. Прогестерон энг фаол гестогенлардан бўлиб, у суюқланиш ҳарорати 121°C ва 128°C бўлган иккита полиморф кўринишда бўлади. У кимёвий тузилиши бўйича тўйинмаган дикетон бўлиб, ундаги қўш боғ битта кетогуруҳ қўш боғи билан конъюгирлангандир:



Бу гуруҳ бирикмаларнинг асосида прегнан углеводороди ётади.

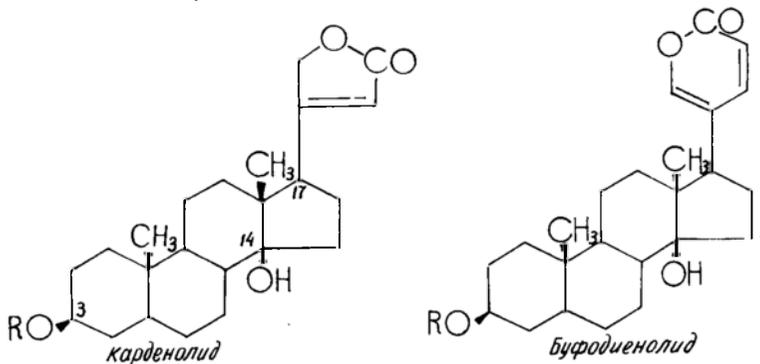
Прогестерон — оқ кристалл модда, сувда эримайди, спиртда яхши, ўсимлик мойларида эса кийин эрийди. Прогестерон тиббиётда бачадондан қон кетишининг баъзи турларида, беиуштлиқда, ҳомилаани вақтидан олдин туғилишига йўл қўймаслик мақсадларида қўлланади. У мойли эритмалар ҳолида мускуллар ичига ёки тери остига юборилади.

Баъзи бир ўсимликларда, масалан, ангишвонагул (*Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*), строфант (*strophanthus combe*) ва бошқаларда жуда кичик миқдорда юрак мушакларига кучли таъсир қиладиган гликозидлар сақланади. Бу гликозидлар юрак гликозидлари деб юритилади.

Юрак гликозидлари ўта заҳарли моддалардир. Қадимги ва ўрта асрларда юрак гликозидлари сақлайдиган ўсимликлар заҳар олиш учун қўлланган, бироқ 1875 йили бу заҳарли моддаларни жуда кичик миқдорда юрак касалликларини даволашда муваффақият билан қўллаш мумкинлиги аниқланди ва шундан бери юрак гликозидлари тегишли ўсимликлар барглариининг дамламаси, экстракти ва бошқа моддалари ҳолида қимматбаҳо тиббий восита сифатида қўлланиб келинмоқда.

Юрак гликозидларининг тузилиши жуда мураккабдир. Юрак гликозиди гидролизланганда унинг молекуласи бир неча оддий шакар молекуласи ва стероид табиати махсус агликонга парчаланadi. Гликозидларнинг агликони кўпинча генин деб ҳам аталади. Баъзи бир гликозидлар гидролизланганда шакар ва гениндан бошқа яна сирка кислота ҳам ҳосил бўлади.

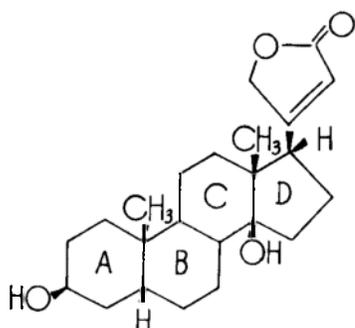
Қатор юрак гликозидлари генинларининг тузилиши яхши ўрганилган. Улар молекуласида циклопентанпергидрофенантрен ҳалқаси бўлиб, унинг циклопентан қисми юрак гликозидлари учун хос бўлган тўйинмаган лактон ҳалқаси билан боғланган. Юрак гликозидлари агликонларида беш аъзоли (γ -лактон) ва олти аъзоли (δ -лактон) ҳалқалар сақланади. Шунга кўра юрак гликозидлари иккита гуруҳга бўлинади: карденолидлар — агликон 23 та углерод атоми ҳамда лактон ҳалқада битта қўш боғ сақлайди ва б у ф о д и е н о л и д л а р — агликон 24 та углерод атоми ҳамда лактон ҳалқада иккита қўш боғ сақлайди:



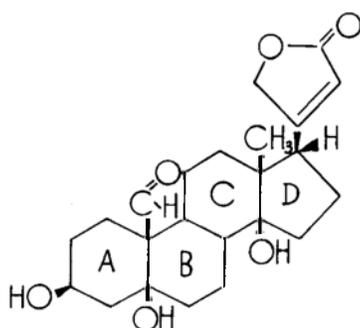
Молекуласида тўйинмаган лактон ҳалқалари сақлагани учун юрак гликозидлари ишқор таъсирига турғун эмас, чунки ишқор таъсирида тўйинмаган лактон ҳалқалар осон гидролизланади.

Карденолидлар юрак гликозидларининг катта гуруҳини ташкил қилади: карденолидларнинг генинлари фақат ўсимликдан олинмаган гликозид ҳолида учрайди. Буфодиенолидлар оз сонли ўсимликларда, масалан, денгиз пиёзи — *scilla maritima* да учрасада, уларнинг баъзилари (сцилларен А) жуда катта биологик фаоллик намоён қилади. Буфодиенолидларнинг генинлари тузилиши жиҳатдан чўлбақа заҳарига яқин.

Дигитоксигенин — ангишвонагул гликозидлари дигитоксин ва ланатозид А нинг генинидир. Унинг молекуласидаги циклопентан — пергидрофенантрен ҳалқасида иккита ангуляр метил гуруҳ ва иккита гидроксил бўлиб, бу гидроксиллар С-3 ва С-14 ҳолатларда жойлашган. С-3 ҳолатдаги гидроксил шакар қисми билан бирикиб гликозидлар ҳосил бўлишида иштирок этади. С-17 ҳолатда циклопентан — пергидрофенантрен ҳалқасига тўйинмаган γ-лактон ҳалқаси бириккан.



Дигитоксигенин

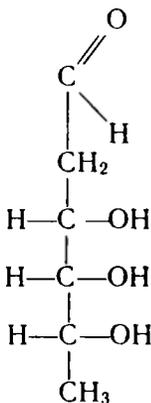


Строфантиндин

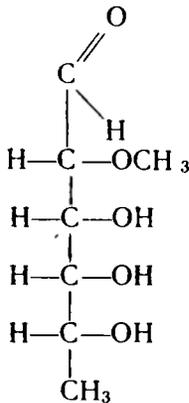
Дигитоксигениндаги С-3 гидроксил β-конфигурацияга, А/В ҳалқалар *цис* — конфигурацияга эга.

Строфантиндин — строфант ўсимлигининг гликозиди, строфантиннинг генинидир. У дигитоксигениндан фарқли равишда ўз молекуласида С-10 ҳолатда метил гуруҳ ўрнига альдегид гуруҳ ва С-5 ҳолатда гидроксил сақлайди.

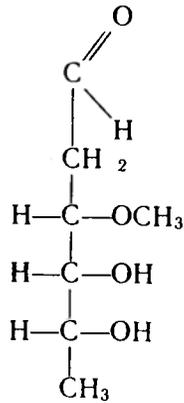
Юрак гликозидлари гидролизланганда, тузилиши жиҳатидан ўзига хос моносахаридлар ҳосил бўлади. Чунончи, D-дигитоксоза, D-дигиталоза, D-цимароза шундай моносахаридлар жумласидандир:



D- дигитоксоза



D- дигталоза



D- циммароза

Юрак гликозидларнинг организмга таъсири стероид табиатли агликонларга боғлиқ; шакар қолдиқлари гликозидларнинг эришини (соф агликон амалда сувда эримайди) ва, чамаси, юрак мушаклари-ни гликозидни танлаб қабул қилишини таъминлайди.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Грандберг И. И. Органическая химия. Изд. 3-е, М., «Высшая школа», 1987 г.
2. Примухамедов И. М. Органик химия. «Медицина», Тошкент, 1990 й.
3. Райлс А., Смит К., Уорд Р. Основы органической химии для студентов биологических, медицинских и сельскохозяйственных специальностей. М., «Мир», 1982 г.
4. «Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии» под редакцией Тюкавкиной Н. А., М., «Медицина», 1985 г.
5. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. Биоорганическая химия. М., «Медицина», 1985 г.

ПРЕДМЕТЛАР ҚЎРСАТКИЧИ

A

- Абсолют конфигурация — 54
Агликон 414, 416
A₁ дармондори 66
Аденин 370, 381
Адениндезаминпаза 374
Аденозин 371, 373, 3
Аденозиндифосфат 374, 375
Аденозинмофосфат 375
Аденозинтрифосфат 375
D-(-)-Адреналин 65, 164
I-(+)-Адреналин 65
Адипин кислота 105
Ажралиш реакцияси 144
Ажратилган диенлар 106
Азобуёқлар 172
Азоллар 278
Акридин 284
Акрил кислота 215
Акрихин 291
Акролеин (6)
Аксиал боғлар 49, 357
Акцептор 74
 α -Аланин 243, 306
 β -Аланин 236, 437
Алкадиенлар 107
Алкалоидлар 298
Алканлар 97, 95, 96, 98, 101
Алкенилгалогенидлар 140
Аллил 388
Аллилбромид 145
Аллилгалогенидлар 137, 140
Аллилйодид 146
Аллилкапроноат 153
Аллилкапроноат 153
Аллиллауриноат 153
Аллилмаргариноат 153
Аллилмиристиноат 153
Аллил спирт 148, 145, 216, 157, 217
Аллил радикали 103
Аллилстеароат 153
Аллил хлорид 137, 157
Аллоказин 137, 296
Альбуминлар 328
Альдегидлар 179
Альдегид гуруҳ 180
Альдегидкислоталар 248
Альдозалар 331
Альдоксим 190
Альдол конденсатланиш 195
Амилоза 360
Амилопектин 361
M-Аминобензой кислота 200, 307
p-Аминобензой кислота 256, 259
2-Аминобутан 170
r-Амиокапроин кислота 244
Аминокислоталар 236, 305
 α -Аминокислоталар 305
Алкенилар 117, 126
Алкиллаш 126, 178
Алкинлар 118, 122
Алкоголислаш 143
Алкоголят 153
Алкоксин гуруҳ 150
Алкоксид-ион 195, 85
Аллен 108
Аллен углеводородлар 108
Аллиламин 146
Анабазин 302
Анальгин 280
Анестезин 262
Анилин 170, 172, 173, 177, 261
Анилин гидросульфат 175
Анилин хлорид 175
 α -Аномер 340, 336
 β -Аномер 340, 336
Аномер марказ 340, 336
Антибиотиклар 304, 324
Анти-конформация 47
Антиметаболитлар 264, 369, 373
Антипирин 256, 280
Антифебрин 175
Антрахинон 133, 134
Антрацен 134
Аралашган ангидридлар 205
Аралкилгалогенидлар 140
Арахидон кислота 385, 386, 390
Аминолон 243
 α -Аминомой кислота 237
 β -Аминомой кислота 241

γ- Аминомай кислота 243
α- Аминспиртлар 233
п- Аминосалицил кислота 259
п- Аминофеноллар 264
Аммоний асослари 87
Аммоний изоцианат 6
Аммолизлаш 143, 177
Ацетолмочевина 231
Ацетилнитрат 125, 206
п- Ацетилнейрамин кислота 353, 368
Ацетилсалицил кислота
к. Аспирин
п- Ацетилфосфат 206, 285, 206
Ацетидхолин 209, 234
Ацетилхолинхлорид 235
Ацетоллизлаш 143
Ацетонитрил 212
Ацетон 152, 119, 198
Ацетондикарбон кислота 247
«Ацетонли жисмлар» 254
Ацетосирка кислота 248, 254
Ацетосирка эфир 248, 254, 281
Ацидофоблик 271, 277
Ациллаш 127, 206, 234
Ачиган сут кислота 51
АДФ, АТФ 374
АДФ 374
Арбутин 165
Аргинин 305
Арилгалогенидлар 140
Ароматик аминлар 170
Ароматиклик 78
Ароматик секстет 279
Ароматик углеводородлар 170, 180
Асалари муми 392
Асимметрик углевод атоми 51
Аскорбин кислота 353
Асосий занжир 108
п- Асослар 87
Аспарагин кислота 312, 317
Аспирин 345
Атеросклероз 391, 69
Атом орбитал 69
Атропин 297, 302
Ацетал 189, 341
Ацетальдегид к. Сирка альдегид
Ацетилен 118, 119
Ацетилкофермент А 246, 195, 209, 234
Ангишвопагул гликозидлари 415

Б

Бирламчи бутилхлорид 203
Барбитуратлар 293
Барбитур кислота 293
Бачадон 413
Барбитал 293
Баркарорлик нуктаи назари 68
Батохром силжи 26
Бензиламин 177

Бензилбромид 136
Бензил радикали 103
Бензил спирт 148, 193
Бензил хлорид 137
Бензимдазол 280
Бензоил хлорид 204
Бензой альдегид 181
Бензой кислота 201, 193, 215
Бензофуран 384
3, 4- Бензпирен 135
Бетаин 274
Блокли 377
Билирубин 273
Бимолекуляр реакция 141
Нуклофил 388
Биополимерлар 5, 303
Биотин 278
Биполяр ион 313
Бирикиш реакцияси 93
Биринчи тур ўринбосарлар 129
Бирламчи изобутил спирт 149
Биурет 230
Биурет реакцияси 230, 330
Бош квант сон 68
Биополимерлар 367
Бошланғич тузилиш 14
л- Боғ 76
δ- Боғ 73
Боғ ҳосил бўлиш энергияси 73
Бромбензол 137
Бромизовал 231
Бромкамфора 403
α- Бромнафталин 131
β- Бромнафталин 131
Бромоформ 193
α- Бромпропион кислота 212
2- Бромфуран 266
Бронопол 160
Бурилган конформация 47
1, 3- бутадиен 119
Бутаmid 232
п- Бутан 97
1- Бутанол 153
2- Бутанол 153
2- Бутанон 189
1, 2, 3- Бутантриол 159
1- Бутен 42
2- Бутен 42
2- Бутен кислота к. Кротон кислота
3- Бутен кислота 216
п- Бутил 98
1- Бутин 111
2- Бутин 111
Бутирофенон ҳосилалари 197
Буфодинолидлар 414, 415

В

В₁ дармондори 282
В₂ дармондори 297

В₁₂ дармондори 274
Вазелин 106
Вазелин мойи 106
Вазопрессин 324
Валент бурчак 73
Валент бурчакларнинг қиймати 73
Валент тебранишлар 28
п-Валериан альдегид 184
Валериан кислота 201
Валериан кислотанинг 1-бромпропар-
гил эфири 157
Валин 305
Ван-дер-ваальс кучланиш 47
Винилацетилен 118
Винилгалогенидлар 137, 146
1-Винилпирролидон-2 244
Винилсирка кислота қ. 3-Бутсин-3-кис-
лота
Винил спирт 116, 148, 160
Винилхлорид 137
Вино кислота 57, 245
D-(+)-Вино кислота 97, 245
L-(-)-Вино кислота 57, 245
Вино спирти 156
Виталистик назария 6
Водород богланиш 75, 167

Г

Гайморит 391
Галактор кислота 482
D-Галактоза 333, 350
L-Галактоза 333, 353
Галогенланиш реакцияси 125
Галогенли ҳосилалар 11
Галогеноний иони 112
Галоформ реакцияси 193
Галактозамин 351
Галактоцереброзид 396
Ганглиозидлар 396
Гексаметилентетрамин 191
п-Гексан 97
Гексахлоран 127
1-Гексен 107
1-Гексин 107
Гем 272
Гемоглобин 41, 272, 273
Гинекология 391
Генин 414
Генетик информация 381
Гепарин 366
п-Гептан 103
Гераннол 16, 398
Гераннал 398
Гестогенлар 413
Гетероауксин 276
Гетеролитик механизм 92, 114
Гетеролитик парчаланиш 111
Гетерополисахаридлар 494, 359
Гетероҳалкали бирикмалар 269

Гиалурон кислота 359, 364
Гиалуронидаза 365
Гибрид орбитал 69
Гидантонин 318
Гидантонин кислота 231
Гидразин 191, 212
Гидразон 191
Гидратлаш 218
«Гидроксикислота калити» қондаси 58
Гидроксикислоталар 236
Гидроксиламин 190
5-Гидроксиметилфурфурол 478
β-Гидроксимой кислота 217, 241
γ-Гидроксимой кислота 237, 243
Гидроксипролин 328
Гидрокортизон 411
Гидролизланиш 201, 208
Гидролизланиш сони 387
Гидропероксид 104, 388
Гидрохинон 165
Гипоксантин 295, 381
Гипсоҳром силжиш 26
Гиппур кислота 256
Гистамин 279, 316
Гистидин 279, 316, 317
Гликар кислоталар 344
Гликоген 368
Гликогенолиз 362
Гликозид гидроксил 364
Гликозидлар 342
Гликокол 230, 236, 237, 306
Гликолипидлар 384, 392
Гликол альдегид 238, 220
Гликол кислота 236, 287, 238, 242
Гликоллар 234
Гликон кислоталар 343
Гликурон кислоталар 343
Гликопротеинлар 328
Гликопротеинлар 368
Гликоҳолат кислота 409
Глиоксил кислота 250, 248
Глицерин 159, 191, 384, 387
D-Глицерин альдегид 54, 334
L-Глицерин альдегид 334
Глицерин тринитрати 161
α-Глицерофосфат 161, 392
β-Глицерофосфат 261, 392
Глобулинлар 328
Глутамин кислота 311
L-Глутамин кислота 311
Глутар кислота 105, 222, 224
D-Глюкар кислота 344
Глюкоза 165, 349
D-Глюкоза 333, 349
Глюкоза-1-фосфат 343
Глюкоза-6-фосфат 343
Глюкозамин 351
α-Глюкозидаза 391
β-Глюкозидаза 391
Глюкокортикостеронлар 410

D- Глюкурон кислота 345, 365
Гомологик механизм 91
Гомологик катор 96
Гомологлар 96
Гомополисахаридлар 359
Гормонлар 4, 276, 304
Гош-конформация 47
Гуанидин 232
Гуанин 369, 371
Гуаниндезаминаза 370
Гуанозин 371
«Гувоҳлар» 21
Гўшт-сут кислота 53

Д

Дактилоскопик соҳа 29
Дармондорилар 265, 388
В дармондори 162
D₂- дармондори 408, 409
Дегидратлаш 154, 211
Дегидроаскорбин кислота 353
Дегидрогидрокортизон 411
Дезоксиаденозин 372
Дезоксигуанозин 372, 373
Дезоксикортикостерон 410
Дезоксимоносахаридлар 351
2- Дезокси-D- рибоза 351, 368
Дезоксирибонуклеин кислоталар, 368,
518, 377
Дезоксирибонуклеотидлар 372, 374
Дезоксихолат кислота 409
н-Декан 97
Декагидроинолин 289
Декалин 134
Декарбаксилаза 251, 316
Декарбоксилланиш 222, 251
Декстранлар 364
Декетринлар 360
Дельта шкала 34
Дерматология — 391
Деформацион тебранишлар 41
Диазинлар 292
Диазоний тузи 151, 163, 176
Диалкилдисульфид 168
Диаллил 109
Диастереомерлар 56
п- Диастереомерия 109
п- Диастересмерия 56
Дибазол 388
Дивинил 108
Дигидронафталин 134
Дигонал гибридланиш 72
Диен синтези 93
Диканн 260
Дикетопиперазинлар 240, 241
Димедрол 233
Димер 117
Диметиламин 170, 173
2, 3- Диметил-1- аминобензол 171
N₁N- Диметиланилин 173

M- Диметилбензол 121
O- Диметилбензол 121
п- Диметилбензол 121
Диметилкетон к. Ацетон 181
Диметилсирка альдегид 181
Диметилсульфид 167
α, α- Диметилтиофен 267
Диметилэфир 150, 158
Динамик омил 115
2, 4- Динитрофенилгидразин 191
2, 4- Динитрофенилгидразон 191
Диоксан 160
Диоллар 159
Дипропилкетон 184
Дитерпенлар 397, 404
Дифениламин 170, 179
Лифенилкетон 127, 180
Дифенил эфир 150
Дихлорсирка альдегид 193
1, 2- Дихлорэтан 137
Дициан 6
Дициклогексилкарбодимид 210
Диэтиламин 173
Диэтилкетон 184
Диэтил эфир 150, 158
Донор 74
Донор-акцептор боғланиш 74
Долчин спирт 153
Дофамин 235
Дублет 36

Е

Е дармондори 165
Енолят-ион — 281
Е, z- система 65

Ё

Ёғлар 233, 516, 386

Ж

Женева номлар мажмуи 13
Жинсий гормонлар 412

З

Занжирли радикал реакция 101
Зайтун мойи 391
Заҳарли 364

И

Изадрин 66
Изобутил 149
Изобутил хлорид 137
Изовалериан альдегид 184
Изовалериан кислота 201, 215
Изокротон кислота 63, 216
Изолейцин 305
Изолимон кислота 247

Изомерлар 51
Изомой альдегид к. Диметилсирка альдегид
Изомой кислота 201
Изонитрил 176
Изопентил 98
Изопреноидлар 397
Изопрен кондасн 347
Изопропил 126
Изопропилкарбинол 149
Изопропилмеркаптон 167
Изопропилсирка альдегид 181
Изопропил хлорид 18, 114, 136
Изофтал кислота 226
Изохинолин 267, 284, 291
Изоэвгенол 164
Иккиламчи бутил 98, 145
Иккиламчи бутил спирт 149
Иккиламчи бутил хлорид 136, 137
Иккинчи тур Уринбосарлар 129
Имидазол 269, 278
Иминол 211
Индол 267, 274
β-Индолилпироузум кислота 275
β-Индолилсирка кислота 275
Индуктив таъсир 80, 115
Инозит к. Циклогексангексол
Интермедиятлар 91, 112
Инфракизил спектроскопия 27
Иприт 178
Ихтиол 278
Ички молекуляр сувсизланиш 155
«ИЮПАК коидалари» 14

Й

Йодал 139, 272
2-Йодпропол 271
1-Йодпропартилсорбинат 219
Йод сонн 387
Йодоформ 137, 139
Йуналтирини коидалари 128

К

Кадаверин 178
Калий оротат 292
Камфан 401
Камфора 402
Канакунжут 388
Каприл кислота 308
Каприн кислота 389
Капрон кислота 201
Каран 401
Карбамид к. Мочевина
Карбамин кислота 229
Карбамоилхололин хлорид 235
Карбанион 195
Карденолидлар 415
Карбакатион 112, 114
Карбобензокснхлорид 229
Карбоксилат-ион 198, 199

Карбоксил гурух 198, 314, 321
Карбон кислоталар 198
Карбонил гурух 179
Каротин 404
Каротиноидлар 404
Катехоламинлар 164, 235
Қаҳрабо кислота 220
Квант сонлар 68, 69
Квартет 36
К дармондори 133
Керотиг 399
Кеталь 189
α-Кетоглутар кислота 253, 311
Кето-енол таутомерия 265
Кетозалар 331
Кетоксим 190
β-Кетомой кислота к. Ацетосирка кислота
Кетонлар 179
Кетоникислоталар 248
α-Кетопирион кислота к. Пироузум кислота
Кефалинлар 394
Кимёвий реакция 91
Кимёвий силжиш 34
Кислота амиди 211
Кислота гидразидлари 212
Кислоталик константаси 83
Кислота урендлари 230
Клетчатка 362
Ковалент бог 72, 377
Ковалент богнинг кутблилиги 72, 73
Ковалент богнинг кутбланувчанлиги 73
Ковалент богнинг узунлиги 73
Кодеин 299, 300
Кокаин 299, 301
Кокарбоксилаза 281
Коламин 233, 393
Коламинкефалинлар 392
6-Комплекс 187
п-Комплекс 111, 124
Комплементар асослар 379
Коннин 298
Конфигурацион изомерлар 49
Конфигурацион стандарт 54, 55
Конфигурация 55, 61
α-Конфигурация 415
β-Конфигурация 415
Конформацион изомерлар 45
Конформация 44, 49, 385
Конъюгирланган диенлар 108
Координацион бог 73
Копростанол 417
Коразол 284
Кордиамин 286
Кордицепин 373
Коррин халқаси 273
Кофеин 391, 299, 302
Кофермант А 203
Кофермент НАД⁺, 286, 317

Коферментлар 381
Коэнзим А 375
Крахмал 360
Кератин 232
Креатинфосфат 232
Крекинг 105
м-Крезол 150
п-Крезол 150,
«Кресло» шакл 339
Кретон альдегид 194
Кретон кислота 63, 215
Кретон конденсатланиш 194
Ксантин 295, 370
Ксантопретин реакцияси 329
Ксидинлар 170
D-Қсилит 346
D-Қсилоза 348
м-Қсилол 123
о-Қсилол 124, 123
п-Қсилол 123
Кўз косаси
хоз кеслон 391
Кумол 151, 189, 152
Кунгабокар 390, 157
Кумал усули 157
Куйган 391
Кумуляцияланган диенлар 108
«Кумуш кўзгу» реакцияси 196

Л

Лаборатория 387
Лавсан 227
Лактам шакл 369, 242
Лактамлар 242
Лактидлар 240
Лактим шакл 369
Лактоза 357
Лактонлар 241
Ларингит 391
Лаурин кислота 385
Левулин кислота 248
Левулоза қ. D-(—)-фруктоза
Лейкин 305
Лецитинлар 394
Лизергин кислота 299
Лизин 305, 307
Лизол 158
Линолол спирт 398
Линол кислота 216, 533, 590
Линолен кислота 386
Лимон кислота 195, 246
Лимонен 399
Липаза 388, 410
Липидлар 303, 383
Липопротендлар 328
Лъежномлар мажмуи 13

М

Магнит квант сон 69
макроэргик боғ 232
Малеин ангидрид 225

Малеин кислота 63, 224
Малон кислота 287, 220, 224
Малон эфири 224, 293
Мальтоза 355, 357
Маннит 346
D-Манноза 333, 350
α-Манноза 333, 350
Маргарин 388
Маргарин кислота 201
Массспектрометрия 38
Махсус сут кислота 49
Медиал 294
Мезовино кислота 57, 245
Мезоинозит 162
Мезомер таъсир 80, 81
Мезомерия энергияси 76
Ментан 401
Ментол 399
Мепротан 229
Меркапталлар 189
Меркаптанлар 85, 166
6-Меркаптопурин 370
Меркаптидлар қ. Тиолатлар 85
Метан 143, 199
Метанол қ. Метил спирт
Метантиол 166
Метаболизм 9, 235
Метоболитлар 207
Метил 102
Метиламин 170
Метилацетат 207
Метилбромид 137
2-Метил-1,3-бутадиен 111
3-Метилбутанал қ. Изопропилсирка
альдегид 181
2-Метилбутан кислота 199
Метиленхлорид 137
Метилйодид 137
Метилмеркаптан қ. Метантиол
N-Метилпиридиний йодид 285
N-Метилпиридиний катион 285
2-Метилпропанал қ. Диметилсирка
альдегид
2-Метилпропан 143, 97
2-Метил-1-пропанол қ. Бирламчи
изобутил спирт 2-Метил-2 пропанол қ.
Учламчи бутил спирт
2-Метилпропен 111
3-Метилпропен кислота 216
Метилпропилектон 184
Метил радикали 102
Метилсалицилат 258
Метил спирт 153, 156
Метилтиометан қ. Диметилсульфид
Метилтиоурацил 227, 292
Метилфенилкетон 180, 184
Метилхлорид 101, 137
2-Метил-1-хлорпропан
2-Метил-2-хлорпропан 137
Метилхолантрен 135

Метилциклопентан 97
Метилэтиламин 170
Метилэтилкарбинол 149
Метилэтилкетон к. 2-Бутанон
Метилэтил эфир 150
Метионин 305
Метокси гурух 250
Метоксиметан 150
2-Метоксипропан 150
Метоксифлуран 147
Миграция 94
Миллион улушлар 34
Минералокортикостероидлар 410
Миноксасоллар 371
Миристик кислота 385
Макроэлементлар 391
Мирицил спирт 150, 392
Мирицен 397
Мис гликолят 160
n-Мой альдегид 184
Мой кислота 201, 215, 236
Мой пропаргил эфир 157
Молекулалараро сувсизланиш 240
Молекуляр ион 38
Монозалар 335
Мономолекуляр реакция 141
Мононуклеотидлар 368
Монотерпенлар 397
Монохлорсирка альдегид 193
Морфин 299, 300
Мочевина 229, 293
Мувофиқлашган йўналтириш 130
Мувофиқлашган реакциялар 93
Мультиплет 36
Мумлар 150, 392
Мунтазам эмас конформация 47
Мураккаб эфир 155
Мутаген моддалар 381
Мутация 381

Н

Натрий бензоат 122, 215
Натрий гидроцитрат 247
Натрий гликолят 160
Натрий салицилат 258
Натрий цитрат 247
Нафталин 131, 193
 α -Нафталинсульфокислота 133
 β -Нафталинсульфокислота 133
1,4-Нафтахинон 133
Нафтацен 130
Нафтил 133
 α -Нафтиламин 133, 135
 β -Нафтиламин 133, 135
4-(β -Нафтилметокси)
пиразол 157
 α -Нафтилпропаргил эфир 153
 β -Нафтол 133, 148, 158
Нейрамин кислота 353
Неопентил 98

Нейропептидлар 304
Никель катализатор 388
Никотин 378, 298
Никотинамид 286
Никотинамидадениндинуклеотид
(НАД⁺) 286, 382
Никотинамидадениндинуклеотид
фосфати (НАДФ⁺) 382
Никотин кислота 280
Нингидрин реакцияси 329
Нитрил 211, 212
Нисбий конфигурация 55
m-Нитробензальдегид 197
m-Нитробензой кислота 130, 213
o-Нитробензой кислота 190, 213, 213
p-Нитробензой кислота 130, 213, 259
Нитрит кислота 381
Нитробензол 186, 172
Нитробирималар 144
Нитрозамин 176
Нитролаш реакцияси 103, 125
Нитроловчи арашашма 125
Нитроний-катион 125
Нитрон толаси 218
 α -Нитронафталин 133
 β -Нитронафталин 133
 β -нитропиридин 267
4-Нитропиридин 266
2-Нитропиррол 271
2-Нитротиюфен 277
o-Нитротолуол 214
p-Нитротолуол 214
n-Нитрозофенол 264
o-Нитрофенол 128
n-Нитрофенол 228, 264
5-Нитрофурфурол 277
Новокаин 226, 260
Новокаинамид 260
RS-номлар мажмуи 335
5-НОК 290
n-Нонан 97
3-(Нонаноилоксиметил)-пиразол 157
Норадреналин 235
Норсульфазол 263, 282, 283
Носимметрик триметилбензол 122
Нуклеаза 377
Нуклеин кислоталар 295, 368,
Нуклеозидлар 472, 371, 375
Нуклеопротеидлар 245, 327
Нуклеотидлар 377
Нуклеофил реагент 88, 203
Нуклеофил реакция 88, 203

О

Оддий ангидридлар 301
Оддий эфирлар 12, 88
Озокерит 106
Олма 391
Оксалол 278
Оксалат кислота 218, 221

Оксалат сирка кислота 223, 253, 246, 312
Оксин 290
Окситоцин 321
Оксобирикмалар 179
н-Октан 97
Октан сони 148
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари 94, 280
Оксидловчи 94
Оксоний асослари 87
Оксоний иони 87, 155
Октет назарияси 74
Олеин кислота 216
О.лигопептидлар 318
Олигосахаридлар 354
Олма кислота 225, 217, 245
Оний асослар 86
Оралатма қўш боғли диемлар 116, 118
р-Орбитал 69
S-Орбитал 69
Орбитал квант сон 68
Органик радикал 14
Органик кислоталар 391
Очқик занжирли аминлар 169
Очқик занжирли полимерланиш 118
Оксиллар 4,304
Офтальмология 391
Ошловчи моддалар 391

П

Пальмитин кислота 201, 392
Панаверин 299
Парафин 106
Параформ 192
Паули нуктаиназари 69
Парацетамол 265, 266
Пектин кислота 364
Пектин моддалар 364
Пенициллинлар 283
1,3-Пентадиен 111
Пентаметилснднамин к. Кадаверин
н-Пентан 97
1-Пентен 107
1-Пентин 107
Пентозалар 348
Пентозанлар 348
Пептидлар 4, 304, 322
Пероксид 388
Пероксид сони 390
Пергидрофенатрен 415
Пинен 401
Пенаи 401
Пипердин 290
Пиразин 291
Пиразол 278, 280
Пираноза-5 280
Пираноза халқаси 339
Пирамидинли асослар 365
Пирацетам 244

Пиридазин 291
Пиридин 261, 267
Пиридинли азот атоми 267
Пиридиний хлорид 284
N-Пиридинсульфотриоксид 271
Пиримидин 269, 291, 368
Пирокатехин 162, 164
Пирилиз 105
Пироузум кислота 243, 248, 353
Пиррол 266, 270, 271
Пиррол-2-сульфокислота 271
Пирролин 271
Пирролли азот атоми 268
Пирролидин 271
Пируватлар 251
Плазмалогенлар 394
Плантаглюцид 364
Плексиглаас 217
ПМР-усули 33
Полиаминлар 177
Полиакрилонитрил 218
Поливинилпирролидин 244
Полиглюкин 364
Поликонденсатланиш 303
Полимерланиш 117, 303, 192
Полиметилен углеводородлари 146
Полиморф 413
Полиозалар 354
Полипептидлар 319, 321
Полинуклеотид 368, 377
Полисахаридлар к. Полиозалар
Полиэтилен 303
Порфин 268
Порфинлар 268
Прегнан 410
Преднизолон 411
Прегестерон 413
Пропион альдегид 189
Пролин 274, 353
Промедол 288
Простогландинлар 390
1,2-пропадиен 111
Пропандиқислота к. Малон кислота
Пропан 9.
1,2-Пропандиол к. 1,2-пропиленгликол
2-Пропанол 153
Пропанон к. Ацетон
2-Пропантиол к. Изоприлмеркаптан
1,2,3-Пропантириол к. -Глицерин 159
Пропаргилацетат 153
Пропаргилбутаноат 153
Пропаргилкапроноат 153
Пропаргил кислота 215
1-Пропаргилокси-4-фторбензол 157
Пропаргил пропионат 157
Пропаргил спирт 149, 153, 158
Пропен 114, 126
2-Пропен кислота к. Акрил кислота
Пропил 98
Пропилбензол 123

1,2-Пропиленгликол 119,159
п-Пропилхлорид 137
1-Пропин 111
2-Пропин кислота к. Пропаргил
кислота
Пропион кислота 201, 212
Пропион пропаргил эфир 157
Простетик гуруҳ 326
Протеидлар 320, 327
Протеинлар 326
Протеиноидлар 327
Протеогликанлар 367
Псевдоуридин 373
Птеридин 296
Пурин 269, 294, 368
Пуринли асослар 367
Путресцин 178
Пуқак кислота 389

Р

Радикал реакциялар 98, 101
Радикал-функционал номлар маж-
мун 17
Рационал номлар мажмун 12
Реагент 204
Реакцион қобилият 93
Реакция механизми 94
Региоселективлик 103
Резерлин 301
Резорцин 162,164
Рентген тузилиш таҳлил
усули 40,41
Репеллентлар 327
Репликация 378
Ретинол 67
D-Рибоза 349
Рибонуклеин кислоталар (РНК) 377,
371, 374
Рибонуклеотидлар 374
Рибонуклеозидлар 373

С

Салол 258
Салицил кислота 256, 345
Сарколизин 66
Сахароза 358
С грамицидини 324
С дармондори к. Аскорбин кислота
Себацин кислота 389
Семикарбазид 191
Семикарбазон 191
Серин 234, 393
Серинкефалинлар 405
Серотонин 276
Сесквитерпенлар 397
Сефадекслар 364
Сиал кислоталар 353
Сиднокарб 284
Сиднонлар 283

Сиднофен 284
Сиёҳ замбуруғи 62
Сийдик кислота 296
Скелет тебранишлар 29
Симметрик триметилбензол 122
Синигрин 338
Сирка альдегид 160
Сирка кислота 209, 201, 214
Сирт таранглиги 410
Систематик номлар мажмуи 13
Совун 387
Совунланадиган липидлар 397
Совунланмайдиган липидлар 397
Сорбин кислота 157, 219
Сорбин кислотанинг 1-йодпропаргил
эфири 157

Сорбит 343
Спермацет 392
Сперматозоид 365
Спин 69
Спин квант сони 69
Спин-спин таъсир 34, 36
Статик омил 115
Стеарин кислота 201,385
Стеран 405
Стереоселектив 186
Стеринлар 407
Стероидлар 405
Стирол 120
Стрептоцид 263
Строфантиндин 415
Субстрат 91, 204
Сукцинилхолинйодид 235
Сульфадиметоксин 263, 262
Сульфамид гуруҳ 262
Сульфаниламидлар 177, 262
Сульфамиридазин 262, 263
Сульфазин 262, 263
Сульфанил кислота 255, 262
Сульфидлар 169, 209
м-Сульфобензой кислота 212, 213
Сульфодимезин 262
Сульфоксидлар 169
Сульфокислота 168
Сульфонлар 169
Сут 388, 236
Сут кислота 242
Суртма мойлар 392
Сфингозин 395
Сфинголипидлар 392, 395
Сфингомиелинлар 396

Т

Тау шкала 34
Таутомерия 370
Таурохолат кислота 409
р. р. II-Таъсирланиш 72
П, П-Таъсирланиш 77
Таксимланиш коэффициенти 22

Геобромин 301, 416
Теофиллин 301
Герефтал кислота 198, 199, 226, 227
Термодинамик тургунлик 72
Терпенлар 397
Терпеноидлар 397
Терпин 404
Терпингидрат 399, 400
Тестостерон 412
Тетрагидрохинолин 289
Тетрагидротиофен к. Тиофан
Тетрогидрофуран 276
Тетразол 284
Тетралин 134
Тетраметиламмоний гидроксил 175
Тетраметилмендиамин к. Путресцин
Тетраметилсилан 34
Тетратерпенлар 397, 404
Тетрахлорметан 137
Тетраэдр 53
Тетраэдрик гибридланиш 70
Тетраэдрик конформация 385
Тиазин 267
Тиазол 278
Тиазолидин 284
Тимидин 372
Тимин 292, 371, 372, 368
Тимол 153, 168, 401
Тиол гурух 170
Тиоллар к. Меркаптанлар
Тиоляглар 85, 168
Тиофен 277, 266
Тиофан 208, 277
Тиофен-2-сульфокислота 277
Тиофосфамид 178
Тиоэфирлар к. Сульфидлар
Тирозин 305
Токофероллар 165
 α -Токоферол к. Е дармондори
Толуидинлар 170
Толуол 128, 214
Торсион кучланиш 46
Трансаминлаш 312
Транскрипция 381
Треонин 344, 305
Триацилглицеринлар к. Еглар
Трибромнилин 177
Трибромфенол 129
Тривнал номлар мажмуи 12
Тригонал гибридланиш 71
Тример 117
Триметиламин 176
Триметилкарбинол 149
Триоллар 159
Тринлет 36
Триптамин 275
Триптофан 244, 275, 305
Тритерпенлар 397
Трифениламин 176
Трихлорсирка альдегид 193

Трихлорэтилен 120, 137
Триэтиламин 177
Тропик яралар 391
Тубазид 289
Тузилиш изомерлар 41
Тузилиш назарияси 7
Тухум 388
Тухумдон 413
Тўйинмаган углеводородлар 117
Тўлкин функцияси 68
Тўсилган конформация 45
Тўхатилган конформация 45

У

Углеводлар 330
Углеводородлар 95
Узум кислота 62
Уратлар 297
Урацил 292, 368, 373
Уреаз 230
Уреид кислоталар 231
Урендсирка кислота 231
к. Гидантоин кислота
Уридин 371
Уротропин к. 15. Гексаметилентетрамин
2,4,6-Учйодфенилпропаргил эфир 157
Учламчи бутил 98
Учламчи бутилбромид 103, 142, 143
Учламчи бутил спирт 126, 149
Учламчи бутилхлорид 137
Учламчи бутоксикарбонилхлорид 229, 322
Ўт кислоталар 410, 444

Ф

Фазовий изомерлар 41, 58
Фарингит 391
Фенантрен 134, 135, 404
Фенацетин 265
п-Фенетидин 265
Фенибут 243
Фенилаланин 305, 244, 329
Фениламин к. Анилин
Фенилгидразин 281
Фенилгидразон 281
Фенилпропаргил эфир 153, 157
Фенилсалицилат к. Салол
Фенилсирка кислота 201
Фенилтиогидантоин 318
Фенилэтил эфир 152
Фенобарбитал 224
Фенокси гурух 148
Феноксibenзол 148
Феноксид-ион 257
Феноксид радикал 166
Фенол 148, 153, 257
Фенолят 157
Ферментатив гидролиз 341, 209

Ферментлар 304, 347
Феромонлар 16
Фитонцидлар 391
Фитин 162
Флавоноидлар 391
Флуороксен 147
Фоли кислота 391
Формалин 261, 197
Формальдегид 181, 185
Фосген 228
Фосфат кислота 377, 393
Фосфоенолпируват кислота 252
Фосфоенолпируват 252
Фосфолипидлар 162, 392, 393, 395
Фосфопротеидлар 328
Фосфорилаза 342
Фруктоза 344, 351, 332
D-Фруктоза 351
Фтал ангидрид 147, 226
Фтал кислота 226
Фталенинлар 227
Фтнвизид 287
Фторорганик бирикмалар 147
Фторотан 137, 146
5-Фторурацил 369
п-Фторфенил-1-бромпропаргил эфир 157
Фумар кислота 224, 317
Фуразолидон 277
Фуран 270, 276
Фураноза ҳалқаси 345
Фурациллин 277
Фурфурол 276, 347

X

Халка-оксо-таутомерия 349
Халқаро номлар мажмуи 14,19
Характеристик гуруҳ 14,21
Характерли частоталар 30
Хелатлар 160,230, 315
Хингидрон 165
Хинин 299
Хинолин 289, 299
Хинолин кислота 289
Хинон 165
Хираллик 65
Хирал молекула 65
Хитин 351
Хлоралгидрат 187
Хлорбензой кислота 213
Хлорбензол 137
1-Хлорбутан 137
2-Хлорбутан 137
 α -Хлорнафталин 132
 β -Хлорнафталин 132
Хлорформ 137
Хлорпрен 118
1-Хлор-2-пропен 138
Хлор радикали 101

β -Хлорэтиламин гуруҳ 178
 β -Хлорэтилтио гуруҳ 178
Холат кислота 409
Холестан 407
Холестанол 408
Холестерин 407
Холин 205, 234, 393
Холинэстераза 235
Хондритин-4-сульфат 365
Хондритин-6-сульфат 365
Хроматографиялаш 20
Хромопроteidлар 327
Хромофор гуруҳлар 26

Ц

Целлюлоза 356
Целлюлоза к. Клетчатка
Церамид 396
Цереброзидлар 396
Церотин кислота 392
Цетил спирт 150, 392
Цигидрин 310, 311
Цинкоболамин к. В₁₂ дармондори
Циклобутан 97, 105
Циклогексан 97, 127, 105
Циклогексангексол 164
Циклогексан конформацияси 72
Циклогексанол 148, 153
Циклогексен 100, 107, 113
Циклогексил 98
Циклогексилбромид 113
Циклогексилхлорид 101
Циклопентан 41,97, 105
1,3-Циклопентадиен 107
Циклопентен 113,120, 107
Циклопентил 98
Циклофосфатлар 376
Циклопропан 97,100, 106
D-Цимароза 415
п-Цимол 399
Цинхофен 62, 299
Цистеин 307, 454
Цистин 426, 247,454
Цис-транс изомерия 64
Цитидин 369
Цитозин 292, 368
Цитохромлар 272
Цитрал 398

Ч

Чумоли альдегиди к. Формальдегид
Чумоли кислотаси 181,201, 209,214

Ш

Шакарсимон полисахаридлар
к. Олигосахаридлар

Эвгенол 164
 Эвкалипт 398
 Эгри-бугри конформация 47,385
 Экваториал боғлар 49,357
 Экстракциялаш 19
 Эландин кислота 65
 Электроманфийлик 84
 S-цЭлектрон 70
 pЭлектрон 70
 Электроноакцептор ўринбосарлар-
 лар 81, 210
 Электронодонор ўринбосарлар 81, 190
 Электрон спектроскопия 25
 Электрофил реагент 125
 Электрофил реакция 125
 Эмпирик формула 266
 Энант кислота 201
 Энантимерлар 61,64, 53,311
 Энергетик тўсик 46
 Энтеросептол 290
 Энфлуран 147
 ЭПР усули 32
 Эпимерлар 333, 346
 Эргостерин 408
 Эрлих реакцияси 329
 Эстераза 208
 Эстрадиол 413
 Эстриол 413

Эстран 412
 Эстрон 413
 Этазол 263
 Этакридин 291
 Этан 99, 136
 Этандикислота к. Оксалат кислота
 Этандиол к. Этиленгликол
 Этанол к. Этил спирт
 Этен 107, 113
 Этерификация 207
 Этил 98
 Этиламин 173
 Этилбензол 122, 120
 Этилбромид 113, 137
 Этиленгликол 159, 227
 Этилендиамин 177
 Этиленмин 177, 179
 Этил йодид 150, 156
 Этилсульфат 113, 156
 Этил спирт 113, 148, 153, 156
 Этил хлорид 137, 146
 Этин 111, 113
 Этокси гурух 150

Ю

Юмшок асослар 89
 Юмшок кислоталар 89
 Юрак гликозидлари 199, 416

МУНДАРИЖА

<i>СЎЗ БОШИ</i>	3
<i>К И Р И Ш</i>	5
Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси	7
Биоорганик кимёнинг биология ва тиббиёт учун аҳамияти	8
I қисм. Органик бирикмаларнинг тузилиш асослари.	10
<i>I б о б.</i> Органик бирикмаларнинг таснифи ва номлар мажмуи	10
Органик бирикмаларнинг таснифи	10
Органик бирикмаларнинг номлар мажмуи	12
<i>II б о б.</i> Органик бирикмаларни ажратиб олиш ва ўрганишнинг биотиббӣёт таҳлили учун аҳамиятли бўлган усуллари	19
Органик бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда қўлланиладиган кимёвий усуллар	23
Органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланиладиган физикавий усуллар	24
Электрон парамагнит резонанси — ЭПР ва протонмагнит резонанси — ПМР усуллари	32
Масс-спектрометрия	38
Рентген тузилиш таҳлили усули	40
<i>III б о б.</i> Органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши	41
Молекулаларнинг нусхалари ва фазовий кимёвий формулалар	43
Конформация	44
Конфигурация	119
<i>IV б о б.</i> Кимёвий боғлар ва органик молекулалардаги атомларнинг ўзаро таъсири	67
Кимёвий боғларнинг электрон назарияси	75
Органик молекулалардаги атомларнинг ўзаро таъсири	77
Епик занжирли ўзаро таъсирлашган системалар	82
<i>V б о б.</i> Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссалари	82
Бренстед кислоталари ва асослари	82
Льюис кислоталари ва асослари	87
Қаттик ва юмшоқ кислота ҳамда асослар	89
<i>VI б о б.</i> Электрон нуктаи назардан кимёвий реакциялар ва реагентларнинг турлари	90
Реакция механизми ҳақида тушунча	91
II қисм. Органик бирикмаларнинг биологик муҳим синфлари	95
<i>VII.</i> Углеводородлар	95
Алканлар. Циклоалканлар. Тўйинган углерод атомида борадиган радикал ўрин олиш реакциялари (S_r)	96
Тўйинмаган углеводородлар. Тўйинмаган углеводородларга электрофил бирикшиш реакциялари (A_c)	106
Ароматик углеводородлар. Ароматик катордаги электрофил ўрин олиш реакциялари (S_r)	120
Бензол ҳалқасидаги йўналтириш коидалари	128

Ароматик кўп ҳалкали конденсатланган углеводородлар	130
Тўйинган углеводород атомида борадиган нуклеофил ўрни олиш реакциялари (S_N)	136
<i>III б о б</i> . Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари	136
<i>X</i> . Углеводородларнинг кислород, олтингугурт ва азот сақлаган ҳосилалари	147
Углеводородларнинг гидроксил сақлаган ҳосилалари	147
Тиоллар ва уларнинг ҳосилалари	166
Очиқ занжирли ва ароматик аминлар	169
<i>б о б</i> . Карбоний гуруҳ тутган органик бирикмалар ва уларнинг функционал ҳосилалари	179
Оксобирикмалар. Альдегид ва кетонлар. Нуклеофил бирикшиш реакциялари (A_n)	179
Карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилалари	
Нуклеофил ўрни олиш реакциялари (S_n)	198
Икки асосли кислоталар	219
Карбонат кислота ва унинг ҳосилалари	228
II қисм. Асосий метаболитлар ва доривор воситаларнинг муҳим гуруҳлари	233
<i>I б о б</i> . Ҳаётий жараёнларда иштирок этадиган гетерофункционал бирикмалар	233
Аминоспиртлар	233
Гидрокси-ва аминокислоталар	236
Оксокислоталар. Альдегидлар- ва кетоникислоталар	248
<i>II</i> . Бензолнинг тиббий аҳамиятга эга бўлган гетерофункционал ҳосилалари	256
<i>п</i> -Аминобензол кислота ва унинг ҳосилалари	258
Сульфанил кислота ва унинг амиди. Сульфаниламид доривор моддалари	261
<i>п</i> -Аминофенол ва унинг ҳосилалари	264
<i>III б о б</i> . Биологик муҳим гетероҳалкали бирикмалар.	
Гетероҳалкали бирикмаларнинг таснифи ва умумий таърифи	265
Олти аъзали гетероҳалкали бирикмалар	284
Гетероҳалкалардан ташкил топган конденсатланган системалар	294
Алканоидлар	298
IV қисм. Биополимерлар ва улар тузилишининг таркибий қисмлари.	303
Липидлар	303
Биополимерлар	303
<i>XIV б о б</i> . Пептидлар ва оксиллар	304
α -Аминокислоталар	305
Пептид ва оксилларнинг бирламчи тузилиши	318
Оксилларнинг иккиламчи, учламчи ва тўртламчи тузилиши	324
Оксилларнинг таснифи	326
<i>X б о б</i> . Углеводлар	330
Моносахаридлар. Монозалар. Оддий карбонсувлар	331
Шакарсимон полисахаридлар. Олигосахаридлар	354
Шакарга ўхшамаган мураккаб карбонсувлар	<u>359</u>
ёки юқори полисахаридлар	368
<i>XVI б о б</i> . Нуклеин кислоталар	368
Азот асослари	368
Нуклеозидлар	341
Нуклеотидлар	
Нуклеин кислоталарнинг тузилиши ҳақида тушунчалар	376
ДНК нинг иккиламчи тузилиши	378
Коферментлар	381
Липидлар	383
<i>XVII б о б</i> . Совунланадиган липидлар	384

Совунладиган оддий липидлар	384
<i>XVIII б о б .</i> Совунланмайдиган липидлар	397
I Совунладиган мураккаб липидлар	393
Терпенлар	397
Стероидлар	405
Фойдаланилган адабиётлар	417
Предметлар қўрсаткичи	418

Учебное издание

МАКСУМОВ АБДУХАМИД ГАФУРОВИЧ,
доктор химических наук, профессор
ПРИМУХАМЕДОВ ИНОЙ
кандидат химических наук, доцент
БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Уқув нашри

МАХСУМОВ АБДУХАМИД ГАФУРОВИЧ,
химия фанлари доктори, профессор
ПРИМУХАМЕДОВ ИНОЙ
химия фанлари номзоди, доцент
БИООРГАНИК КИМЕ

Мухаррират мудир **Б. В. Мансуров**
Мухаррир **Д. Юсупов**
Рассом **Л. Анчиловский**
Техник мухаррирлар **Л. Хижова, В. Мещерякова**
Мусаххиялар **Н. Абдуллаева, Х. Исмаилов**

ИБ № 1825

Босмахонага 01.04.92. да берилди. Босишга 17.12.92. да руҳсат этилди. Бичими 60X90¹/16. 2-босмахона қоғози.
Оффсет босма. Адабий гарпитура Нашр босма табок 27,9. Шартли босма табок 27,0. Шартли бўёқ оттиски 27,0.
222 90 — ракамли шартнома. Жами 10 000 нуска. 7133 ракамли буюртма. Нархи шартнома асосида.

Иби Сино помидаги нашриёт-матбаа бирлашмаси, 700129, Тошкент, Павлов кўчаси, 30.

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитаси Тошкент матбаа комбинатининг ижара қорхонаси, Тошкент,
Павлов кўчаси, 30.